

## **Versuche zur Darstellung eines Alkinyldiazonium-Salzes**

*Reinhard Helwig und Michael Hanack \**

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,  
Lehrstuhl für Organische Chemie II,  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 2. März 1984

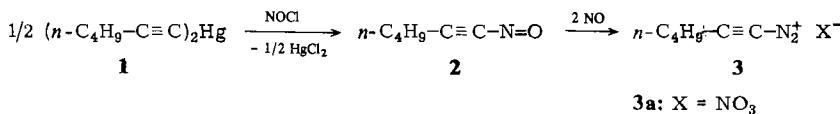
Die 2-Brom-1-chloralkanal-*p*-tosylhydrazone **11a** und **b** reagieren mit Triethylamin als Base zu den Azoalkenen **12**, von denen (1-Chlor-2-phenylethenyl)tosyldiazen (**12b**) als kristalline, bei Raumtemperatur stabile Verbindung erhalten wird. **12b** reagiert mit  $SbCl_5$  bei  $-30$  und  $-70^\circ C$  zu verschiedenen Diazoniumsalzen, die mit nucleophilen Reaktionspartnern (Methanol und Wasser) umgesetzt werden. Die dabei erhaltenen Produkte (Schema 3 und 4) deuten auf die Entstehung des Phenylethinyldiazonium-Salzes **20**, das bis etwa  $-20^\circ C$  stabil ist. **20** addiert Nucleophile wie Methanol oder Wasser, aber auch Anisol an die  $C\equiv C$ -Dreifachbindung, bevor eine Stickstoffabgabe erfolgt.

### Attempts to Prepare an Alkynyldiazonium Salt

The 2-bromo-1-chloroalkanal *p*-tosylhydrazones **11a** and **b** react with triethylamine as base to give the azoalkenes **12**, of which (1-chloro-2-phenylethynyl)tosyldiazene (**12b**) is obtained as a crystalline material at room temperature. **12b** reacts with  $SbCl_3$  at  $-30$  and  $-70^\circ C$  to form different diazonium salts, which are treated with nucleophiles such as methanol and water. The products obtained (Schemes 3 and 4) indicate the formation of the phenylethyndiazonium salt **20**, which is stable up to  $-20^\circ C$ . **20** adds nucleophiles like methanol or water as well as anisole at the  $C \equiv C$  triple bond before releasing nitrogen.

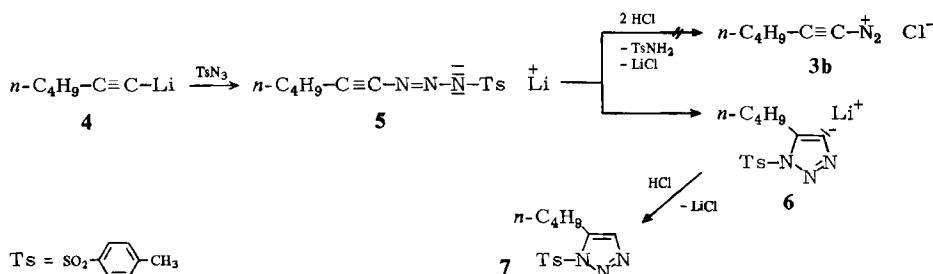
Seit einigen Jahren ist eine Reihe von Alkenyldiazonium-Salzen bekannt, welche thermisch bemerkenswert stabil sind<sup>1)</sup>. Unseres Wissens gibt es jedoch nur einen einzigen bisher unbestätigten Hinweis auf ein Alkinyldiazonium-Salz, das 1-Hexinyldiazonium-nitrat (**3a**), das als goldgelbe, unter  $-20^{\circ}\text{C}$  in etherischer Lösung stabile Verbindung beschrieben wird<sup>2)</sup>.

Der von *Robson* und *Tedder*<sup>2)</sup> eingeschlagene Syntheseweg, ausgehend von Di-1-hexinylquecksilber (1), die Diazotierung des daraus erhältlichen 1-Nitroso-1-hexins (2) mit NO und der Nachweis des Diazoniumsalzes 3a durch Kupplung mit  $\beta$ -Naphthol<sup>2)</sup>, wurde bei genauer Einhaltung der experimentellen Angaben<sup>3)</sup> in zahlreichen Versuchen wiederholt<sup>4)</sup>, ohne daß die dort beschriebenen Produkte nachgewiesen werden konnten.



Auch durch seine Hydrolyseprodukte erhielten wir keinen Hinweis auf die Existenz von **3**. Versuche, Di-1-hexinylquecksilber (**1**) oder 1-Hexinyllithium (**4**) durch Umsetzung mit einem Gemisch von  $N_2O_3$  und  $NO^5)$  in **3** zu überführen und **3** durch Hydrolyseprodukte nachzuweisen, verliefen ebenfalls negativ<sup>4)</sup>.

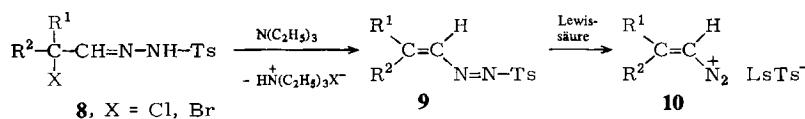
Die Umsetzung von **4** mit *p*-Tosylazid und  $\beta$ -Naphthol führt gleichfalls nicht zu Folgeprodukten eines Hexinyldiazonium-Salzes<sup>6)</sup>. Phenylethinylnatrium reagiert mit *p*-Tosylazid nach anschließender Hydrolyse zu 5-Phenyl-1-tosyl-1,2,3-triazol<sup>7)</sup>. Aus **4** und *p*-Tosylazid entsteht entsprechend nach Zusatz von Chlorwasserstoff oder Salzsäure über **5** und **6** hauptsächlich 5-Butyl-1-tosyl-1,2,3-triazol (**7**); es wird kein Produkt gefunden, das auf die Bildung von 1-Hexinyldiazoniumchlorid (**3b**) schließen lässt.



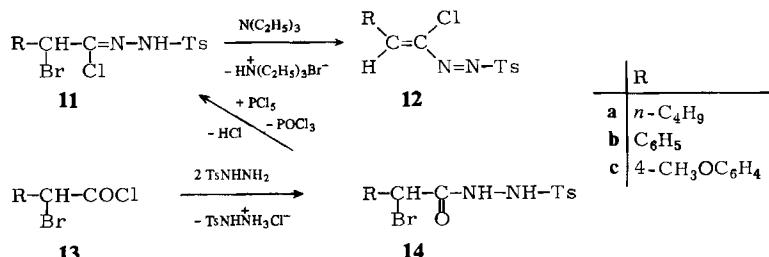
Wir berichten im folgenden über Darstellungsversuche von Phenylethinyldiazonium-pentachlorotosylat (20) und seine Reaktionen mit Nucleophilen.

## Synthese der Ausgangsverbindungen

Eine für Alkenyldiazonium-Salze beschriebene Synthese geht von  $\alpha$ -Halogenaldehyd-tosylhydrazenen (**8**) aus, aus denen durch Zugabe einer Base Halogenwasserstoff eliminiert werden kann<sup>1)</sup>. Die entstehenden Alkenyl-*p*-tosyldiazene (**9**) reagieren mit Lewis-säuren, z. B.  $\text{SbCl}_3$ , zum Diazoniumsalz **10**.



Für (Halogenalkenyl)tosyldiazene **9** ( $R^1 = Cl, Br$ ) wurde die Möglichkeit einer HCl- bzw. HBr-Eliminierung zu einem Alkinyl-*p*-tosyldiazen nicht beschrieben<sup>1b</sup>). Um diesen Syntheseweg auf die Herstellung eines Alkinyldiazonium-Salzes zu übertragen, wurde



die Überführung der 2-Brom-1-chloralkanal-*p*-tosylhydrazone **11a – c** in die (Halogen-alkenyl)-*p*-tosyldiazene **12** angestrebt.

**11a** und **b** sind aus den entsprechenden  $\alpha$ -Bromcarbonsäurechloriden **13a, b** über die *p*-Tosylhydrazide **14a, b** und anschließende Umsetzung mit  $\text{PCl}_5$  zugänglich.

**11c** konnte auf diese Weise bisher nicht erhalten werden, da das Brom in **14c** so labil gebunden ist, daß bei der Umsetzung mit  $\text{PCl}_5$  Nebenreaktionen auftreten. Das bei der Reaktion von **14a – c** mit  $\text{PCl}_5$  freiwerdende  $\text{POCl}_3$  reagiert mit der NH-Gruppe von **11a – c** unter  $\text{HCl}$ -Freisetzung; zur Spaltung der entstehenden P – N-Bindung muß Phenol zugesetzt werden<sup>8)</sup>, welches bei **11c** vermutlich zugleich das Brom substituiert.

**11a** reagiert mit Triethylamin bei Raumtemperatur in fast quantitativer Ausbeute zu dem gelben Azoalken **12a**, das jedoch nur unter  $-40^\circ\text{C}$  stabil ist; bei Raumtemperatur verblaßt die zunächst auftretende gelbe Farbe sofort wieder. Die Umsetzung von **11a** zu **12a** wird aber dadurch bestätigt, daß das eingesetzte Triethylamin praktisch vollständig als Triethylammoniumbromid wiedergefunden wird.

Aus **11b** läßt sich durch Umsetzung mit der äquimolaren Menge Triethylamin das orangegelbe, bei Raumtemperatur stabile (1-Chlor-2-phenylethenyl)-tosyldiazene (**12b**) mit 91% Ausbeute in kristalliner Form gewinnen. Es zersetzt sich erst nach mehreren Wochen, der Kontakt mit Glasflächen fördert die Zersetzung. Der Übergang vom farblosen **11b** zu **12b** erfolgt sehr leicht: schon in Gegenwart von Kieselgel, Florisil oder Wasser tritt die intensiv orangegelbe Farbe von **12b** auf. Wasser und Methanol addieren sich langsam an das Azoalkenylsystem von **12b** in 1,4-Stellung zu Oxophenylacet-aldehyd-*p*-tosylhydrazen (**15**) (unter  $\text{HCl}$ -Abspaltung) bzw. Methoxyphenylacet-chlorid-*p*-tosylhydrazen (**16**).



**11c** war nicht isolierbar (s. oben); das Rohprodukt der Umsetzung von **14c** mit  $\text{PCl}_5$  und Phenol reagiert mit Triethylamin jedoch unter intensiver Orangefärbung, was auf das Entstehen von **12c** hinweist.

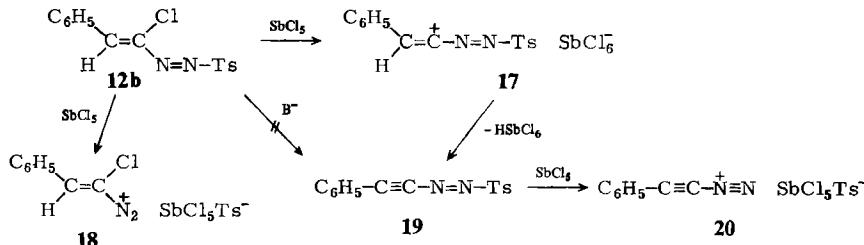
Von den Verbindungen **12a – c** wurde damit bisher nur **12b** in reiner Form isoliert; die im folgenden beschriebenen Reaktionen beziehen sich daher nur auf **12b**:

Die Umsetzung von **12b** mit einer Base sollte zu (Phenylethynyl)-*p*-tosyldiazen (**19**) führen. Es zeigt sich jedoch, daß **19** auf diese Weise nicht gewonnen werden kann. **12b** reagiert mit Triethylamin und Dicyclohexylethylamin uneinheitlich unter Zersetzung. Obwohl Triethylamin zu über 70% als Hydrochlorid wiedergefunden wurde, ließ keines der Zersetzungsprodukte auf die Entstehung von **19** schließen. Das IR-Spektrum gab keinen Hinweis auf eine  $\text{C} \equiv \text{C}$ -Dreifachbindung.

Mit Methylolithium reagiert **12b** bei  $0^\circ\text{C}$  in Ether unter Abscheidung von Lithium-chlorid zu einer tiefvioletten, bei  $-20^\circ\text{C}$  stabilen Lösung, dessen IR-Spektrum Banden bei 2155, 2190 und  $2270 \text{ cm}^{-1}$  aufwies: Daß **19** entstanden war, konnte aber bisher nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden.

Die Abspaltung von  $\text{HCl}$  aus **12b** kann auch durch eine Lewissäure wie  $\text{SbCl}_5$  bewirkt werden. Dabei entsteht zunächst das stabilisierte Kation **17**, das unter Abgabe eines Protons in **19** übergeht. **19** ist unter diesen Bedingungen nicht faßbar, sondern reagiert mit weiterer Lewissäure zum Diazoniumsalz **20**.

Die Abspaltung von  $\text{Cl}^-$  aus **12b** kann mit der von  $\text{Ts}^-$  konkurrieren, so daß außer **20** auch das Alkenyldiazonium-Salz **18** entsteht.



Welche der Reaktionen bevorzugt ist, hängt von der Temperatur ab: bei  $-30^\circ\text{C}$  entsteht aus **12b** und  $\text{SbCl}_5$  in Dichlormethan eine olivgrüne Lösung des Alkinyldiazonium-Salzes **20**, die oberhalb  $-20^\circ\text{C}$  Stickstoff freisetzt. Bei  $-70^\circ\text{C}$  entsteht dagegen eine hellrote Lösung des Alkenyldiazonium-Salzes **18**, die schon bei  $-60^\circ\text{C}$  allmählich Stickstoff entwickelt. Offenbar ist **20** deswegen vergleichsweise stabiler als **18**, weil die Stickstoffabspaltung aus **20** zu einem extrem energiereichen Alkinylkation<sup>9)</sup> führen würde und dadurch erschwert ist.

Die Zuordnung der Strukturen **18** und **20** ergibt sich vor allem aus den im folgenden beschriebenen Zersetzungsprodukten der beiden Diazoniumsalze mit Nucleophilen. Daneben zeigt ein bei  $-20^\circ\text{C}$  aufgenommenes IR-Spektrum der olivgrünen Lösung von **20**  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungen bei  $2150$  und  $2255\text{ cm}^{-1}$  sowie die Absorption der Diazoniumgruppe bei  $2295\text{ cm}^{-1}$ . Durch Zusatz von Tetrachlormethan bei  $-30^\circ\text{C}$  kann **20** als olivgrüner Niederschlag ausgefällt werden, der sich jedoch bisher Versuchen zur Charakterisierung durch Schwarzfärbung und Verharzung entzog.

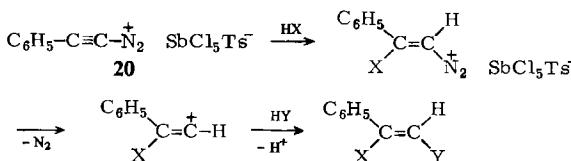
### Umsetzung der Diazoniumsalze mit Methanol und Wasser

Zersetzt man die aus **12b** und  $\text{SbCl}_5$  bei  $-30$  und  $-70^\circ\text{C}$  entstehenden Diazoniumsalzlösungen mit Wasser oder absol. Methanol, so findet man zwar unabhängig von der Reaktionstemperatur immer die gleichen Produkte, die relative Produktzusammensetzung ist aber bei  $-30$  und  $-70^\circ\text{C}$  verschieden.

Fast alle entstehenden Produkte können in einfacher Weise auf zwei Reaktionswegen erklärt werden:

1. Das Alkinyldiazonium-Salz **20** addiert die Nucleophile zunächst an die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung, das dabei entstehende Alkenyldiazonium-Ion reagiert nach Freisetzung von Stickstoff mit dem Nucleophil weiter (Schema 1). Ein Alkinylkation wird aus **20** nicht gebildet.

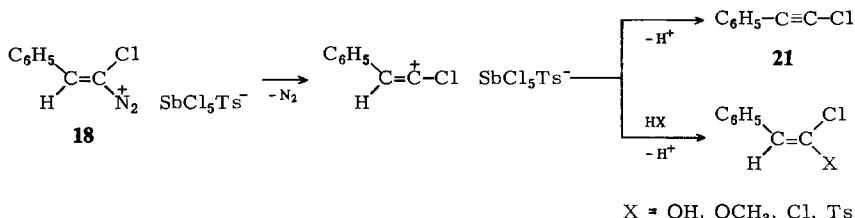
Schema 1



$\text{X, Y} = \text{OH, OCH}_3, \text{Cl}$

2. Das Alkenyldiazonium-Salz **18** zerfällt unter Stickstoffabgabe, das entstehende Alkenylkation reagiert mit dem Nucleophil oder eliminiert ein Proton zu Chlorphenylacetylen (**21**) (Schema 2). Eine Addition des Nucleophils an die C=C-Doppelbindung von **18** findet nicht statt.

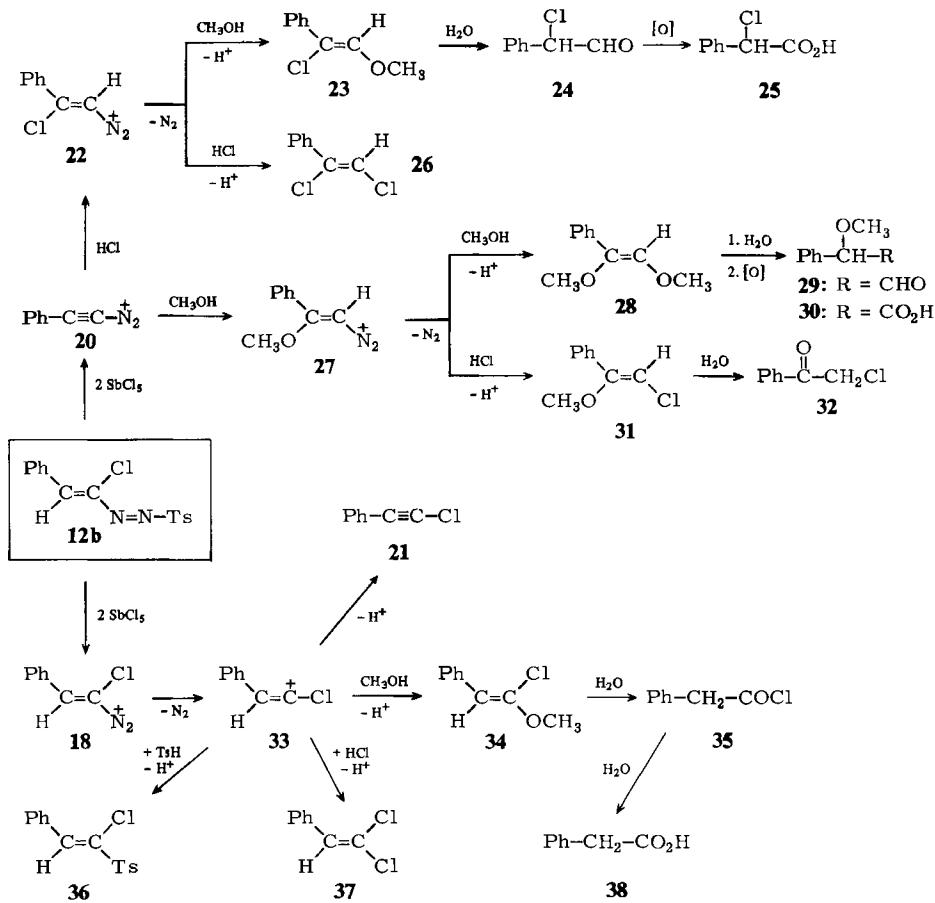
Schema 2



$\text{X} = \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{Cl}, \text{Ts}$

Bei  $-60^\circ\text{C}$  reagierte **12b** mit zwei Mol  $\text{SbCl}_5$  nach anschließendem Zusatz von Methanol hauptsächlich zu den in Schema 3 angegebenen Produkten.

Schema 3



Da die gaschromatographische Analyse durch die Anwesenheit von  $SbCl_5$  und dessen Hydrolyse- bzw. Methanolyseprodukte behindert wurde, mußten diese Verbindungen durch kurzes Ausschütteln mit Wasser oder verdünnter Salzsäure entfernt werden; daß die Produktzusammensetzung dadurch beeinflußt wurde, mußte in Kauf genommen werden.

Die Alkenylether **23**, **28**, **31** und **34** wurden durch GC-MS nachgewiesen. Die Hydrolyse von **23** und **28** verlief schnell und führte zu den Aldehyden **24** und **29**, aus **34** entstand Phenylacetylchlorid (**35**), aus **31** wurde 2-Chlor-1-phenylethanon (**32**) erhalten. **35** hydrolysiert unter den Reaktionsbedingungen fast vollständig zu Phenylessigsäure (**38**), die ebenfalls (als Methylester) durch GC-MS und Retentionszeitvergleich identifiziert wurde. Die Aldehyde **24** und **29** sind unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil und werden durch die Antimon(V)-Verbindungen sofort zu Chlorphenylessigsäure (**25**) bzw. zu Methoxyphenylessigsäure (**30**) oxidiert, die als Methylester durch GC-MS und Retentionszeitvergleich nachgewiesen wurden. (1-Chlor-2-phenylethenyl)-*p*-tolylsulfon (**36**) und 1,1-Dichlor-2-phenylethen (**37**) wurden durch GC-MS, Chlorphenylacetylen (**21**) und 1,2-Dichlor-1-phenylethen (**26**) durch GC-MS und Retentionszeitvergleich identifiziert.

Die mit Base abgetrennten sauren Produkte der Umsetzung von **12b** mit  $SbCl_5$  und Methanol sind die in Tab. 1 aufgeführten Carbonsäuren. Mandelsäure (**39**) ist das Hydrolyseprodukt der baseempfindlichen Chlorphenylessigsäure (**25**).

Tab. 1. Carbonsäuren, die bei der Reaktion von (1-Chlor-2-phenylethenyl)tosyldiazzen (**12b**) mit  $SbCl_5$  und Methanol und sich anschließender Hydrolyse bzw. bei der Umsetzung mit THF/Wasser entstehen

Produkte	Mengen in Relativ-%		
	Umsetzung mit Methanol - 60 °C	- 30 °C	Umsetzung mit Wasser
<b>25</b> PhCHClCO <sub>2</sub> H	34.0	8.0	3.3
<b>30</b> PhCH(OCH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> H	8.1	37.2	-
<b>38</b> PhCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	6.7	10.5	8.7
<b>39</b> PhCH(OH)CO <sub>2</sub> H	31.4	26.5	77
<b>40</b> PhCO <sub>2</sub> H	19.8	17.8	11

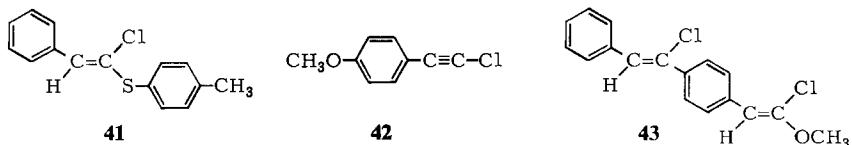
Die Reaktion von **12b** mit  $SbCl_5$  sollte bei - 60 °C vorwiegend zum Alkenyldiazonium-Ion **18**, bei - 30 °C aber bevorzugt zum Alkinyl diazonium-Ion **20** führen. Die in Tab. 1 aufgeführten Carbonsäuren **25**, **30** und **39** werden als Folgeprodukte von **20** angesehen, aus dem sie, wie in Schema 3 dargestellt, über die Aldehyde **24** und **29** durch Oxidation mittels Antimon(V)-Verbindungen gebildet werden. Phenylessigsäure (**38**) dagegen entsteht aus **18** über den Alkenylether **34** und anschließende Hydrolyse (s. Schema 3). Der Gesamtanteil der Carbonsäuren **25**, **30** und **39** als Folgeprodukte von **20** ist aber bei - 60 und - 30 °C im Verhältnis zu Phenylessigsäure etwa gleich groß und besagt daher wenig, zumal die Herkunft von Benzoesäure (**40**) bisher noch nicht aufgeklärt und eingordnet werden konnte.

Aussagekräftiger ist der Vergleich der durch die Aufarbeitung unbeeinflußten Chlor-kohlenwasserstoffe **26** und **37**, wobei **26** über das Diazonium-Ion **22** aus **20** entsteht, während **37** aus **18** gebildet wird (vgl. Schemata 2 und 3). Die bei - 60 °C durchgeführte

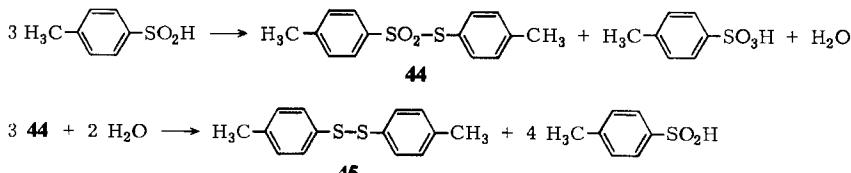
Umsetzung ergibt ein Verhältnis von **26:37** von etwa 2:3, bei  $-30^{\circ}\text{C}$  etwa 3:2, d.h., bei  $-30^{\circ}\text{C}$  entsteht überwiegend das Diazoniumsalz **20**, bei  $-60^{\circ}\text{C}$  vorwiegend das Diazoniumsalz **18**.

In die gleiche Richtung weisen auch die Anteile des Alkenylsulfons **36** und des Chlorphenylacetylen **(21)** als Folgeprodukte von **18**, bezogen auf die Gesamtmenge aller aus **12b** gebildeten, gaschromatographisch erfassbaren Produkte. Wurde die Reaktion von **12b** mit  $SbCl_5$  bei  $-60^\circ C$  durchgeführt, also vorwiegend **18** gebildet, so betrug der Anteil an **36** 26%, bei  $-30^\circ C$  nur 4%. Der Anteil an **21** ist bei  $-60^\circ C$  etwa dreimal so groß wie bei  $-30^\circ C$ . Auch daraus ist ersichtlich, daß aus **12b** und  $SbCl_5$  bei  $-30^\circ C$  vorwiegend **20**, bei  $-60^\circ C$  vorwiegend **18** entsteht.

Neben den in Schema 3 angegebenen Produkten entstehen noch eine Reihe weiterer, z. B. die Verbindungen 41–43.



Die Herkunft des Thioethers **41** wird verständlich, wenn man die Unbeständigkeit der freigesetzten *p*-Toluolsulfinsäure berücksichtigt. Diese disproportioniert in *p*-Toluolsulfinsäure, **44** und **45**<sup>10</sup>); alle diese Verbindungen sind unter den Produkten nachweisbar. Die Reaktion von **44** oder **45** mit dem Kation **33** (Schema 3) ergibt den Thioether **41**.

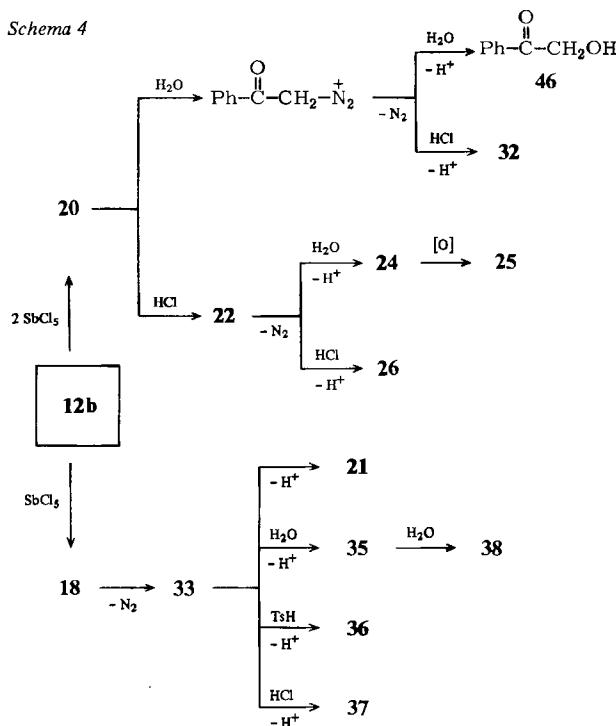


Die beiden in kleiner Menge durch GC-MS nachgewiesenen Produkte **42** und **43** sind Hinweise darauf, daß die *p*-Stellung des Phenylrings des Alkenyldiazonium-Ions **18** dem Angriff von Nucleophilen wie Methanol oder einem Angriff durch das Kation **33** zugänglich ist. Da die Strukturzuordnung von **43** sich jedoch nur auf das Massenspektrum stützt, ist sie nicht völlig gesichert.

Mit der aus **12b** und  $\text{SbCl}_5$  entstehenden Diazoniumsalzlösung wurden auch Hydrolyseversuche mit einer Mischung von Wasser und Tetrahydrofuran durchgeführt. Dabei entstanden – sowohl bei  $-30^\circ\text{C}$  als auch bei  $-60^\circ\text{C}$  – die in Schema 4 angegebenen Produkte, die denen in Schema 3 entsprechen.

Das in Schema 4 geforderte Produkt 2-Hydroxy-1-phenylethanon (**46**) konnte nicht nachgewiesen werden; eine unabhängig synthetisierte Probe<sup>11)</sup> zersetzte sich unter den Reaktionsbedingungen in sehr uneinheitlicher Weise.

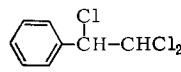
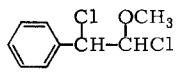
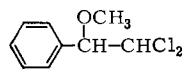
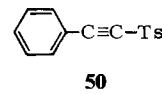
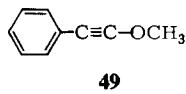
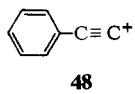
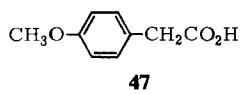
Die quantitative Produktzusammensetzung in den Hydrolyseversuchen bestätigt die bei der Methanolysen angegebenen Tendenzen. So beträgt das Verhältnis **26**:**37** etwa 2:98, wenn die Reaktion bei  $-60^{\circ}\text{C}$  durchgeführt wurde, bei  $-30^{\circ}\text{C}$  beträgt es etwa 1:3. Der Anteil von **21** an der Gesamtmenge der aus **12b** entstehenden, gaschromatographisch erfaßbaren Produkte ist bei  $-60^{\circ}\text{C}$  um das Vierfache größer als bei  $-30^{\circ}\text{C}$ ,



auch der von **36** ist bei  $-60^{\circ}\text{C}$  größer. Diese Angaben belegen wiederum, daß aus **12b** und  $\text{SbCl}_5$  bei  $-30^{\circ}\text{C}$  vorwiegend **20**, bei  $-60^{\circ}\text{C}$  vorwiegend **18** gebildet wird. Die bei  $-30^{\circ}\text{C}$  durchgeföhrte Reaktion ergibt die in Tab. 1 aufgeföhrte relative Zusammensetzung an Carbonsäuren.

Außer der Methanolysen und der Hydrolyse wurde mehrfach eine Methanol-Wasser-Mischung dazu verwendet, die aus **12b** und  $\text{SbCl}_5$  entstehenden Diazoniumsalze zu zersetzen. Dabei entstanden außer kleineren Mengen (4-Methoxyphenyl)essigsäure (**47**) nur die schon beschriebenen Produkte. **47** entsteht durch nucleophilen Angriff von Methanol in der *p*-Stellung des Phenylrings von **20**.

Die Entstehung der Produkte auf den in Schema 1 und 2 angegebenen Wegen wird auch durch folgendes Argument gestützt: Würde aus dem Alkinyldiazonium-Ion **20** ein Alkinylkation **48** entstehen, so wären die Produkte **49** und **50** zu erwarten; würde das Alkenyldiazonium-Ion **18** Nucleophile an die  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung addieren, so wären

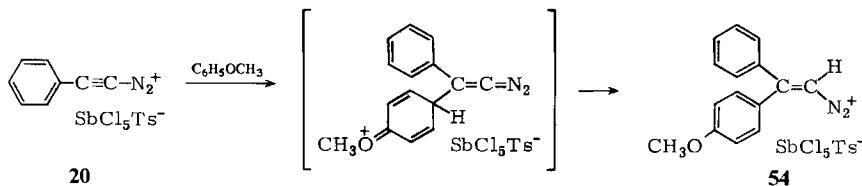


bei der Methanolyse z. B. die Verbindungen **51**, **52** oder **53** zu erwarten. Keines dieser Produkte wurde gefunden.

Für einige wenige der in Schema 3 und 4 angegebenen Produkte kommen prinzipiell auch andere als die dort gezeigten Entstehungswege in Frage; diese konnten durch zusätzliche Kontrollexperimente jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden<sup>12)</sup>.

### Umsetzung der Diazoniumsalze mit Anisol

In  $\beta$ -halogensubstituierten Alkenyldiazonium-Ionen kann das Halogen durch Anisol substituiert werden, da das  $\beta$ -Kohlenstoffatom genügend elektrophil ist, um in die  $\alpha$ -Stellung des Anisols einzutreten<sup>13)</sup>. Im  $\alpha$ -halogensubstituierten Diazonium-Ion **18** ist eine solche Substitution nicht möglich. Anisol sollte daher nicht mit **18**, wohl aber mit **20** unter Addition an die  $C\equiv C$ -Dreifachbindung reagieren, wobei das Diazoniumsalz **54** entstehen sollte.



Eine bei  $-30^\circ C$  hergestellte Lösung von **20** reagiert mit Anisol zu einer türkisgrünen Diazoniumsalzlösung. Diese entwickelt keinen Stickstoff, und die Farbe bleibt unter  $-5^\circ C$  unverändert, bei weiterem Erwärmen wird die Lösung braun. Ein bei  $-20^\circ C$  aufgenommenes IR-Spektrum der türkisgrünen Lösung zeigt die Valenzschwingung der Diazoniumgruppe bei  $2305\text{ cm}^{-1}$ . Mit  $\alpha$ -Naphthol wird ein roter, unter  $-10^\circ C$  stabiler Farbstoff erhalten. Für das Reaktionsprodukt von **20** mit Anisol wird daher die Struktur **54** angenommen.

Eine bei  $-60^\circ C$  hergestellte Lösung von **18** reagiert mit Anisol erwartungsgemäß nicht.

### Experimenteller Teil

#### Analytische Gaschromatographie

a) *Kapillarsäulen*: Carlo Erba FTV 2150 mit Splitsystem nach *Grob* sowie mit Splitsystem und Septumspülung, FID: Duranglas-WCOT-Kapillarsäulen, Innendurchmesser 0.3 mm, Länge 15 – 30 m. Säulenvorbehandlung teils mit Kiesel säurekolloid nach *Schulte*<sup>13)</sup>, teils mit Bariumcarbonat nach *Grob* et al.<sup>14)</sup>, Desaktivierung mit Carbowax 20M in einem modifizierten Verfahren nach *Cronin*<sup>15)</sup> oder mittels Hexamethyldisilazan<sup>16)</sup>, Belegung nach statischer Methode mit 0.2% Trennphase in Chloroform bzw. 0.225% Trennphase in Dichlormethan. Verwendete Trennphasen: Carbowax 20M, FFAP, Silicon OV 17, Silicon SE 30 und Silicon SE 52. Trägergas  $N_2$ , 0.25 – 0.4 bar je nach Säulenlänge. Auswertung durch elektronische Integration mit Hewlett-Packard 3385 A, analysenspezifisch programmiert.

b) *Gepackte Säulen*: Hewlett-Packard 5721, 5750 mit FID, Stahlsäulen (2.5 m  $\times$  2 mm), Trägermaterial: Chromosorb PAW-DMCS 80/100. Trennphasen: Carbowax 20M, Carbowax 20M TPA, Silicon SE 30. Trägergas  $N_2$ , 30 ml/min.

<sup>1</sup>H-NMR: Varian EM 360 (60 MHz), Bruker WP 80 (80 MHz); Tetramethylsilan interner Standard. – <sup>13</sup>C-NMR: Bruker WP 80 (80 MHz), Ermittlung der chemischen Verschiebungen durch Bezug des Lösungsmittelsignals auf Tetramethylsilan. – Massenspektren: Varian MAT 711; Varian MAT 112 A GC/MS-System mit den oben angegebenen oder gleichbelegten oder mit Silikon OV 101 belegten Kapillaren.

### Synthesen

2-Bromhexanoylchlorid und Bromphenylacetylchlorid wurden durch Bromierung der Säurechloride mit *N*-Bromsuccinimid erhalten<sup>17)</sup>.

**Brom(4-methoxyphenyl)acetylchlorid:** 49 g (0.20 mol) Brom(4-methoxyphenyl)essigsäure<sup>18)</sup> werden mit 30 g (0.25 mol) Thionylchlorid 2.5 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des nicht umgesetzten Thionylchlorids wird i. Vak. destilliert. Ausb. 37.0 g (70%), Sdp. 96–97 °C/0.01 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 3.78 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.6 (s, 1 H, CHBr), 6.8–7.6 (m, 4 H, Aryl-H).

**Umsetzung von 1-Hexinyllithium (4) mit *p*-Tosylazid und HCl-Gas:** Zu einer auf –40 °C gekühlten Suspension von Hexinyllithium (aus Hexin und *n*-Butyllithium, 5.29 g, 60 mmol) in 150 ml Ether wird unter Stickstoff eine Lösung von *p*-Tosylazid (11.83 g, 60 mmol) in 20 ml Ether getropft. Die Lösung wird gelb und relativ klar. Es wird dann kurz auf +5 °C erwärmt und wieder auf –40 °C gekühlt. Anschließend wird 5–10 min ein lebhafter HCl-Strom durch die Lösung geleitet. Zu der noch kalten Reaktionslösung wird unter kräftigem Rühren schnell eine Mischung von 60 ml Methanol und 40 ml Wasser getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. und gegebenenfalls nach Filtrieren werden Methanol und das eingesetzte Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird mit 100 ml des eingesetzten Lösungsmittels versetzt und die organische Phase abgetrennt und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Dann wird mit 5proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und gaschromatographisch untersucht. Die wäßrige Phase wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert und dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die darin enthaltenen Produkte entweder direkt oder nach Verestern mit Diazomethan durch GC untersucht.

### Gefundene saure Produkte: 4-Methylbenzolsulfonamid.

**Neutrale Produkte:** 5-Butyl-1-(4-methylphenylsulfonyl)-1,2,3-triazol (7): Schmp. 63.5–64 °C. – IR (KBr): 1590, 1490 (aromat. C=C), 1390, 1195, 1180 cm<sup>–1</sup> (SO<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.7–2.0 (m, 7 H, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.43 (s, 3 H, Aryl-H), 2.8–3.15 (m, 2 H, =CH), 7.3–8.1 (m, 4 H, Aryl-H), 7.41 (s, 1 H, Vinyl-H). – MS: *m/e* = 279 (M<sup>+</sup>, 4%), 156 (11), 155 (100), 144 (12), 140 (26), 139 (95), 118 (18), 96 (96), 91 (95), 89 (20).

**Darstellung der Säurehydrazide 14a–c:** Zu 93.12 g (0.500 mol) *p*-Tosylhydrazid in 1.5 l Dichlormethan wird langsam unter kräftigem Rühren eine Lösung von 0.25 mol des  $\alpha$ -Bromsäurechlorids in Dichlormethan (150 ml) getropft. Es entsteht ein weißer Brei, den man 2 h unter gelegentlichem Umschütteln stehenläßt. Dann wird abgesaugt und der Niederschlag mit Dichlormethan gewaschen.

Zur Darstellung der Hydrazide 14a und b wird das Filtrat über Nacht in den Gefrierschrank gestellt und am nächsten Tag das ausgefallene Produkt abgesaugt und mit wenig Dichlormethan gewaschen. Zur Darstellung von 14c wird das Filtrat auf etwa 1 l eingeeengt, und langsam unter Rühren werden 5 l Petrolether (30–50 °C) zugegossen. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und, wenn notwendig, durch erneutes Lösen in Dichlormethan und Ausfällen mit Petrolether (30–50 °C) umkristallisiert. Anschließend werden die Hydrazide i. Vak. bei 40 °C getrocknet.

**2-Brom-*N*-(4-methylphenylsulfonyl)hexanohydrazid (14a):** Schmp. 147–149 °C (Zers.), Ausb. 72.7 g (80%). – IR (KBr): 815 (aromat. C=C), 1095, 1165, 1350 (SO<sub>2</sub>), 1700 (C=O),

3100, 3340  $\text{cm}^{-1}$  (NH). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 0.6\text{--}2.2$  (m, 9H,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ), 2.43 (s, 3H, Aryl-CH<sub>3</sub>), 4.26 (t, 1H, CHBr), 7.2–7.9 (m, 4H, Aryl-H), 10.1 und 10.6 (s, breit, je 1H, NH).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{BrN}_2\text{O}_3\text{S}$  (363.4) Ber. C 42.97 H 5.27 N 7.74 Gef. C 43.04 H 5.31 N 7.69

**2-Brom-N'-(4-methylphenylsulfonyl)-2-phenylacetohydrazid (14b):** Schmp. 175.5–176 °C (Zers.), Ausb. 75.2 g (79%). – IR (KBr): 820 (aromat. C=C), 1085, 1175, 1190, 1370 (SO<sub>2</sub>), 1495, 1595 (aromat. C=C), 1725 (C=O), 3360  $\text{cm}^{-1}$  (NH). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 2.38$  (s, 3H, Aryl-CH<sub>3</sub>), 5.45 (s, 1H, CHBr), 7.0–7.8 und 7.32 (m, 4H, und s, 5H, Aryl-H), 10.0 und 10.7 (s, breit, je 1H, NH).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{O}_3\text{S}$  (383.4) Ber. C 46.99 H 3.94 N 7.34 Gef. C 47.24 H 3.90 N 7.20

**2-Brom-2-(4-methoxyphenyl)-N'-(4-methylphenylsulfonyl)acetohydrazid (14c):** Schmp. 112.0 °C (Zers.), Ausb. 88.3 g (85%). – IR (KBr): 1040, 1170, 1355 (SO<sub>2</sub>), 1700 (C=O), 3340  $\text{cm}^{-1}$  (NH). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 2.33$  (s, 3H, Aryl-CH<sub>3</sub>), 3.78 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 5.41 (s, 1H, CHBr), 6.7–7.8 (m, 8H, Aryl-H), 9.7 und 10.7 (s, breit, je 1H, NH).

**Darstellung der Hydrazone 11a und b:** Die Lösung von 50 mmol des Säurehydrazids 14a und b und 10.41 g (50 mmol)  $\text{PCl}_5$  in 200 ml trockenem Dichlormethan wird 2 h unter Rückfluß und magnetischem Rühren gekocht. Die zunächst trübe Lösung wird nach kurzer Zeit klar. Bei der Umsetzung von 14b kann die Lösung durch elementares Brom rot werden. Anschließend wird eine Lösung von 14.10 g (0.15 mol) Phenol in 50 ml Dichlormethan bei Raumtemp. zugetropft, wobei HCl frei wird, und danach noch so lange trockenes Methanol (ca. 2–3 ml) zugetropft, bis die HCl-Entwicklung beendet ist. Dann werden Dichlormethan und Methanol im Rotationsverdampfer abdestilliert, der Rückstand wird in ca. 50 ml Dichlormethan gelöst und das Produkt durch vorsichtige Zugabe von Petrolether (30–50 °C) und, wenn nötig, durch Kühlen auskristallisiert. Dann wird unter  $\text{N}_2$  und Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt, der weiße Niederschlag mit einer kleinen Menge Dichlormethan/Petrolether (30–50 °C) (30:70) gewaschen und bei 40 °C i. Vak. getrocknet.

**2-Brom-N-(4-methylphenylsulfonyl)hexanohydrazonoylchlorid (11a):** Schmp. 85.5 °C, Ausb. 8.6 g (45%). – IR (KBr): 820 (aromat. C=C), 1060, 1175, 1200, 1365 (SO<sub>2</sub>), 1500, 1605 (aromat. C=C), 1665 (C=N), 3215  $\text{cm}^{-1}$  (NH). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.6\text{--}2.3$  (m, 9H,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ), 2.43 (s, 3H, Aryl-CH<sub>3</sub>), 4.64 (t, 1H, CHBr), 7.2–8.0 (m, 4H, Aryl), 8.35 (s, breit, 1H, NH).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{BrClN}_2\text{O}_2\text{S}$  (381.9) Ber. C 40.89 H 4.75 N 7.34 Gef. C 41.05 H 4.84 N 7.40

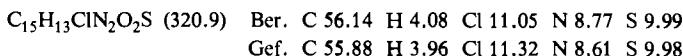
**2-Brom-N-(4-methylphenylsulfonyl)-2-phenylacetohydrazonoylchlorid (11b):** Schmp. 131.5 °C (Zers.), Ausb. 15.75 g (78.4%). – IR (KBr): 1060, 1180, 1195, 1360 (SO<sub>2</sub>), 1500, 1605 (aromat. C=C), 1635 (C=N), 3210  $\text{cm}^{-1}$  (NH). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.40$  (s, 3H, Aryl-CH<sub>3</sub>), 5.79 (s, 1H, CHBr), 7.2–8.0 und 7.35 (m, 4H, und s, 5H, Aryl-H), 8.38 (s, breit, 1H, NH).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{BrClN}_2\text{O}_2\text{S}$  (401.8) Ber. C 44.84 H 3.51 N 7.00 Gef. C 44.71 H 3.41 N 6.46

Reines 2-Brom-2-(4-methoxyphenyl)-N-(4-methylphenylsulfonyl)acetohydrazonoylchlorid (11c) ist nicht isolierbar.

**(1-Chlor-2-phenylethienyl)-(4-methylphenylsulfonyl)diazin (12b):** Zu 10.0 g (25 mmol) 11b in 500 ml trockenem Ether wird unter Rühren eine Lösung von 3.48 ml (25 mmol) Triethylamin in 20 ml Ether getropft. Dann wird abgesaugt und der Niederschlag mit Ether gewaschen. Das Filtrat darf nicht erneut trübe werden; wenn das der Fall ist, muß das überschüssige Triethylamin durch kurzes Ausschütteln mit verd. Salzsäure entfernt werden, danach wird die Etherphase sofort mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Anschließend wird auf etwa 30 ml eingeeengt und, wenn nötig, gekühlt, wobei das Azoalken auskristallisiert. Es wird abgesaugt, mit wenig Ether gewaschen und bei 40 °C i. Vak. getrocknet. Orangefarbene Kristalle, Schmp. 101.5 °C (Zers.), Ausb. 7.30 g (91%). – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1085, 1170, 1185, 1350 (SO<sub>2</sub>), 1490, 1595 (aromat. C=C), 1695  $\text{cm}^{-1}$  (vinyl. C=C). –

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.49 (s, 3H, Aryl-CH<sub>3</sub>), 7.2–8.1 (m, 10H, Aryl- und Vinyl-H). – MS (20 eV): *m/e* = 292 (M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub>, 1Cl, 21%), 246 (95), 204 (25), 202 (27), 158 (43), 155 (32), 139 (62), 136 (30), 125 (37), 124 (47), 123 (100), 91 (64). – MS (FD): *m/e* = 320 (M<sup>+</sup>).



*Umsetzung von 12b mit SbCl<sub>5</sub> und Nucleophilen:* Die Lösung von 1.28 g (4.0 mmol) **12b** in 40 ml trockenem Dichlormethan wird auf die jeweilige Reaktionstemperatur gekühlt. Eine Lösung von 1.02 ml (8.0 mmol) frisch destilliertem SbCl<sub>5</sub> in 5 ml Dichlormethan wird langsam zugetropft. Man erhält so bei ~20 bis –30°C eine olivgrüne Lösung, die sich ab etwa –15°C dunkler färbt und N<sub>2</sub> entwickelt. Bei –70°C wird eine orangefarbene Lösung erhalten, die ab etwa –60°C gelb-braun wird und N<sub>2</sub> entwickelt.

Für die IR-spektroskopischen Untersuchungen wird die Umsetzung mit dem halben Ansatz bei –25°C in etwa 7 ml Dichlormethan durchgeführt.

Zu der aus **12b** und SbCl<sub>5</sub> bei –30 bzw. –70°C dargestellten Lösung werden je nach Versuchsdurchführung getropft: 10 ml Methanol; 5 ml Methanol und 5 ml Wasser; 10 ml Methanol, 5 ml Wasser und 5 ml konz. Salzsäure; 5 ml Wasser und 5 ml Tetrahydrofuran; 5 ml Wasser, 5 ml konz. Salzsäure und 10 ml Tetrahydrofuran. Dann wird auf Raumtemp. erwärmt, die organische Phase abgetrennt und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Bei der Umsetzung mit reinem Methanol wird kurz zweimal mit Wasser ausgeschüttelt, dann mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Danach wird entweder direkt gaschromatographisch untersucht oder wie in der für die Umsetzung von Hexinyllithium mit *p*-Tosylazid und HCl-Gas (s. 1017) beschriebenen Weise aufgearbeitet und auf saure und neutrale Produkte getrennt untersucht.

#### *Produkte der Umsetzungen mit Methanol*

*(1-Chlor-2-phenylethenyl)(4-methylphenyl)sulfon (36):* MS (aus GC/MS): *m/e* = 292 (M<sup>+</sup>, 37%), 139 (49), 137 (19), 136 (100), 125 (13), 113 (11), 91 (37), 77 (12), 75 (9), 65 (23), 51 (15).

*Chlorphenylacetylen (21):* MS (aus GC/MS): *m/e* = 136 (M<sup>+</sup>, 100%), 101 (50), 100 (32), 84 (9), 75 (31), 74 (28), 51 (16), 43 (21), 40 (43), 36 (16), 29 (9). MS und Retentionszeit übereinstimmend mit Vergleichsprobe.

*Alkenylether 23, 28, 31 und 34:* Die Massenspektren wurden nicht einzeln zugeordnet. Die Mono- und Bis-alkenylether wurden gaschromatographisch nicht vollständig voneinander getrennt.

*1,2-Dimethoxy-1-phenylethen (28):* MS-Cl (aus GC/MS): *m/e* = 164 (M<sup>+</sup> von **28**, 39%) und 168 (M<sup>+</sup> von **23**, **31** und **34**, 39%), 134 (39), 74 (20), 68 (25), 58 (23), 53 (48), 56 (33), 46 (15), 44 (53), 42 (100), 41 (92), 40 (55).

*1-Chlor-2-methoxy-1-phenylethen (23), 2-Chlor-1-methoxy-1-phenylethen (31) und 1-Chlor-1-methoxy-2-phenylethen (34):* MS-Cl (aus GC/MS): *m/e* = 168 (M<sup>+</sup> von **23**, **31** oder **34**, 7%), 132 (11), 117 (7), 68 (23), 58 (21), 56 (47), 55 (8), 54 (37), 52 (7), 46 (14), 44 (54), 42 (100), 41 (93), 40 (55), 39 (73). – MS (aus GC/MS): *m/e* = 168 (M<sup>+</sup> von **23**, **31** oder **34**, 35%), 133 (12), 124 (13), 106 (17), 105 (100), 104 (29), 103 (54), 91 (29), 77 (57), 76 (15), 63 (19), 51 (43), 50 (28), 40 (37).

*2-Chlor-1-phenylethanon (32):* MS (aus GC/MS): *m/e* = 154 (M<sup>+</sup>, 65%), 106 (85), 105 (100), 91 (90), 89 (24), 78 (69), 77 (95), 76 (52), 75 (35), 74 (50), 65 (45), 62 (20), 51 (92), 50 (92), 49 (24), 39 (45). MS und Retentionszeit übereinstimmend mit Vergleichsprobe.

*1,2-Dichlor-1-phenylethen (26):* Das Produkt ist nach MS und Retentionszeit identisch mit Vergleichssubstanz **Z-26**. – *E-26:* MS (aus GC/MS): *m/e* = 172 (M<sup>+</sup>, 30%), 137 (43), 102 (41), 101 (22), 55 (17), 44 (94), 40 (100). – *Z-26:* MS (aus GC/MS): *m/e* = 172 (M<sup>+</sup>, 39%), 137 (88), 102 (65), 101 (29), 76 (31), 68 (20), 44 (95), 40 (100).

*1,1-Dichlor-2-phenylethen* (37): MS (aus GC/MS):  $m/e = 172$  ( $M^+$ , 96%), 137 (52), 136 (26), 102 (100), 101 (56), 86 (41), 77 (20), 75 (22), 74 (24), 68 (19), 51 (41), 39 (28). MS und Retentionszeit weder mit **E-26** noch mit **Z-26** identisch.

*1-Chlor-1-(4-methylphenylthio)-2-phenylethen* (41): MS (aus GC/MS):  $m/e = 260$  ( $M^+$ , 99%), 225 (83), 210 (69), 192 (42), 181 (63), 135 (44), 134 (62), 123 (36), 102 (44), 91 (100), 77 (65), 65 (54), 51 (49), 40 (54), 39 (45).

*Chlor(4-methoxyphenyl)acetylen* (42): MS (aus GC/MS):  $m/e = 166$  ( $M^+$ , 11%), 107 (100), 105 (11), 79 (74), 77 (30), 51 (23).

*1-(2-Chlor-2-methoxyethenyl)-4-(1-chlor-2-phenylethenyl)benzol* (43): MS (aus GC/MS):  $m/e = 304$  ( $M^+$ , 16%), 269 (14), 255 (10), 234 (13), 219 (13), 203 (11), 151 (16), 150 (55), 121 (39), 117 (23), 116 (35), 104 (64), 103 (39), 90 (26), 89 (33), 81 (31), 77 (100), 63 (17), 51 (41), 39 (23).

*4-Methylbenzolthiosulfonsäure-S-(4-methylphenylester)* (44): MS (aus GC/MS):  $m/e = 278$  ( $M^+$ , 24%), 261 (18), 214 (13), 155 (14), 139 (59), 124 (24), 105 (22), 92 (23), 91 (100), 77 (21), 64 (24), 44 (19), 40 (59).

*Bis(4-methylphenyl)disulfid* (45): MS (aus GC/MS):  $m/e = 246$  ( $M^+$ , 39%), 124 (13), 123 (100), 122 (9), 121 (8), 91 (6), 79 (20), 78 (6), 39 (12).

Bei den Umsetzungen mit Methanol basisch abgetrennte und mit Diazomethan veresterte Produkte:

*Benzoesäure-methylester*: MS (aus GC/MS):  $m/e = 136$  ( $M^+$ , 37%), 106 (9), 105 (100), 77 (37), 51 (12), 50 (9), 44 (17), 40 (9). MS und Retentionszeit übereinstimmend mit Vergleichsprobe.

*Phenyllessigsäure-methylester*: MS (aus GC/MS):  $m/e = 150$  ( $M^+$ , 55%), 119 (5), 91 (100), 88 (8), 65 (8), 59 (10), 44 (23), 41 (7), 40 (12). MS und Retentionszeit übereinstimmend mit Vergleichsprobe.

*Mandelsäure-methylester*: MS (aus GC/MS):  $m/e = 166$  ( $M^+$ , 25%), 108 (9), 107 (100), 106 (6), 105 (40), 79 (47), 78 (6), 77 (42), 51 (12). MS und Retentionszeit übereinstimmend mit Vergleichsprobe.

*Chlorphenyllessigsäure-methylester*: MS (aus GC/MS):  $m/e = 184$  ( $M^+$ , 29%), 125 (100), 106 (8), 105 (17), 91 (15), 89 (18), 77 (10), 63 (12), 44 (43), 40 (15).

#### *Produkte der Umsetzungen mit Methanol/Wasser:*

*Neutrale Produkte*: Die schon bei den Umsetzungen mit Methanol beschriebenen Produkte und *Bis(4-methylphenyl)sulfid*.

#### *Saure Produkte* (basisch abgetrennt und mit Diazomethan verestert):

*(4-Methoxyphenyl)essigsäure-methylester*: MS (aus GC/MS):  $m/e = 180$  ( $M^+$ , 28%), 122 (11), 121 (100), 91 (6), 78 (6), 77 (7), 51 (3). MS und Retentionszeit übereinstimmend mit Vergleichsprobe. Ferner alle bei den Umsetzungen mit Methanol angegebenen Carbonsäuren.

#### *Produkte der Umsetzungen mit Wasser/Tetrahydrofuran:*

*Neutrale Produkte*: Die schon bei den Umsetzungen mit Methanol beschriebenen Produkte **21**, **Z-26**, **32**, **36**, **37**, **41** und *Bis(4-methylphenyl)sulfid*.

*Saure Produkte* (basisch abgetrennt und mit Diazomethan verestert): Die schon bei den Umsetzungen mit Methanol angegebenen Produkte Benzoesäure-methylester, Phenyllessigsäure-methylester, Mandelsäure-methylester und Chlorphenyllessigsäure-methylester. Die Prüfung auf Phenyllessigsäure erfolgte nur durch Retentionszeitvergleich.

*Umsetzung mit Anisol (−30 °C, −70 °C):* Zu der aus **12b** und  $\text{SbCl}_5$  hergestellten Lösung werden 0.43 ml (4.0 mmol) Anisol mit einer Injektionsspritze getropft. Bei −70 °C keine sichtbare Reaktion, bei −30 °C entsteht, vermutlich unter Bildung von **54**, eine türkisgrüne Lösung, die sich ab −5 °C zunehmend braun färbt. Bei Raumtemp. scheidet sich ein braunes Harz ab. Bei Methanolzusatz verschwindet die türkisgrüne Farbe. Die Produkte wurden nicht weiter untersucht.

*$H_2O$ -Addition an **12b**:* Eine Lösung von **12b** in Dichlormethan wird mit einem Überschuss Wasser/Aceton (1:1) bzw. mit einem Überschuss Methanol 1 Tag bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung ist dann farblos. Bei der Umsetzung mit Wasser wird die organische Phase abgetrennt, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, und die Lösungsmittel werden i. Vak. abdestilliert. Bei der Umsetzung mit Methanol werden die Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Es wird aus Dichlormethan umkristallisiert und bei 40 °C i. Vak. getrocknet.

*Oxophenylacetaldehyd-(4-methylphenylsulfonylhydrazone) (15):* Schmp. 186–186.5 °C. – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 3400, 3260 (NH), 1710 (C=O), 1595, 1490 (aromat. C=C), 1350, 1190, 1175, 1045 ( $\text{SO}_2$ ), 820  $\text{cm}^{-1}$  (aromat. C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 2.47 (s, 3 H, Aryl- $\text{CH}_3$ ), 5.43 (s, 1 H,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 7.1–8.1 (m, 9 H, Aryl-H), 10.7 (s, 1 H, NH).

*2-Methoxy-N-(4-methylphenylsulfonyl)-2-phenylacetohydrazonoylchlorid (16):* Schmp. 141.5 °C. – IR (KBr): 3170 (NH), 1625 (C=N), 1590, 1490 (aromat. C=C), 1105 (C—O—C), 1350, 1190, 1170, 1050  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 2.49 (s, 3 H, Aryl- $\text{CH}_3$ ), 3.33 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.05 (s, 1 H,  $\text{CHOCH}_3$ ), 7.1–8.0 (m, 9 H, Aryl-H), 8.28 (s, breit, 1 H, NH).

- 1) *K. Bott*, Angew. Chem. **91**, 279 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 259 (1979); *K. Bott* in The Chemistry of Triple-bonded Functional Groups, Part II, S. 671 ff., John Wiley, New York 1983.
- 2) *J. M. Tedder* und *E. Robson*, Proc. Chem. Soc., London **1963**, 344; *J. M. Tedder* und *E. Robson*, Angew. Chem. **75**, 1033 (1963); *T. L. Gilchrist*, Chem. Soc. Rev. **1983**, 53.
- 3) *J. M. Tedder* und *M. Bartle*, persönliche Mitteilung.
- 4) *S. Elakovich* und *M. Hanack*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 5) *V. I. Stanko*, *A. N. Kashin* und *I. P. Beletskaya*, Zh. Organ. Khim. **9**, 208 (1923).
- 6) *E. Robson*, *J. M. Tedder* und *B. Webster*, J. Chem. Soc. **1963**, 1863.
- 7) *J. H. Boyer*, *C. Y. Mack*, *N. Goebel* und *L. R. Morgan jr.*, J. Org. Chem. **23**, 1051 (1958).
- 8) *R. Huisgen*, *M. Seidel*, *G. Wallblich* und *H. Knupfer*, Tetrahedron **17**, 3 (1962).
- 9) *P. J. Stang*, *Z. Rappoport*, *M. Hanack* und *L. R. Subramanian*, Vinyl Cations, Kap. 9, Academic Press, San Francisco 1979.
- 10) *L. Bauer* und *J. Cymerman*, J. Chem. Soc. **1950**, 109.
- 11) *H. Hunnius*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**, 2010 (1877); *O. Fischer* und *M. Busch*, ebenda **24**, 2680 (1891).
- 12) *R. Helwig*, Dissertation, Univ. Tübingen 1980.
- 13) *E. Schulte*, Chromatographia **9**, 315 (1976).
- 14) *K. Grob*, *G. Grob* und *K. Grob jr.*, Chromatographia **10**, 181 (1977).
- 15) *D. A. Cronin*, J. Chromatogr. **97**, 263 (1974).
- 16) *K. Grob*, *G. Grob* und *K. Grob jr.*, J. High Res. Chrom. & Chrom. Commun. **1979**, 31.
- 17) *D. N. Harpp*, *L. Q. Bao*, *C. J. Black*, *J. G. Gleason* und *R. A. Smith*, J. Org. Chem. **40**, 3420 (1975).
- 18) *K. C. Kemp* und *D. Metzger*, J. Org. Chem. **33**, 4165 (1968).