

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

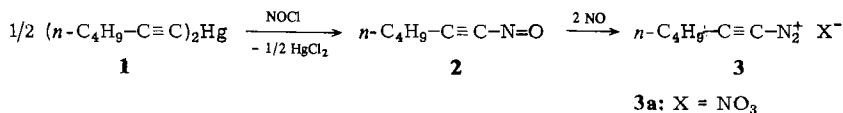
Die 2-Brom-1-chloralkanal-*p*-tosylhydrazone **11a** und **b** reagieren mit Triethylamin als Base zu den Azoalkenen **12**, von denen (1-Chlor-2-phenylethenyl)tosyldiazene (**12b**) als kristalline, bei Raumtemperatur stabile Verbindung erhalten wird. **12b** reagiert mit SbCl_5 bei -30 und -70°C zu 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°C stabil ist. **20** addiert Nucleophile wie Methanol oder Wasser, aber auch Anisol an die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung, bevor eine Stickstoffabgabe erfolgt.

Attempts to Prepare an Alkinyldiazonium 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-phenylethenyl)tosyldiazene (**12b**) is obtained as a crystalline material at room temperature. **12b** reacts with SbCl_5 at -30 and -70°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 phenylethinyldiazonium salt **20**, which is stable up to -20°C . **20** adds nucleophiles like methanol or water as well as anisole at the $\text{C}\equiv\text{C}$ triple bond before releasing nitrogen.

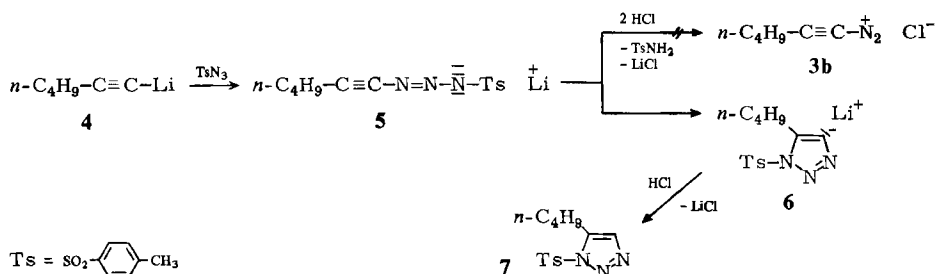
Seit einigen Jahren ist eine Reihe von Alkenyldiazonium-Salzen bekannt, welche thermisch bemerkenswert stabil sind¹⁾. Unseres Wissens gibt es jedoch nur einen einzigen bisher unbestätigten Hinweis auf ein Alkinyldiazonium-Salz, das 1-Hexinyldiazonium-nitrat (**3a**), das als goldgelbe, unter -20°C in etherischer Lösung stabile Verbindung beschrieben wird²⁾.

Der von Robson und Tedder²⁾ 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 β -Naphthol²⁾, wurde bei genauer Einhaltung der experimentellen Angaben³⁾ in zahlreichen Versuchen wiederholt⁴⁾, 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-Hexinyl lithium (**4**) durch Umsetzung mit einem Gemisch von N_2O_3 und NO^5 in **3** zu überführen und **3** durch Hydrolyseprodukte nachzuweisen, verliefen ebenfalls negativ⁴).

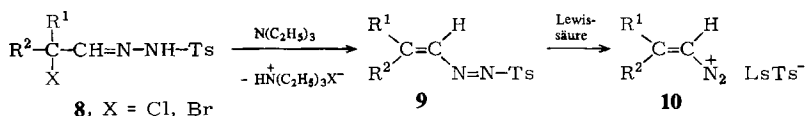
Die Umsetzung von **4** mit *p*-Tosylazid und β -Naphthol führt gleichfalls nicht zu Folgeprodukten eines Hexinyl diazonium-Salzes⁶). Phenylethynyllithium reagiert mit *p*-Tosylazid nach anschließender Hydrolyse zu 5-Phenyl-1-tosyl-1,2,3-triazol⁷). Aus **4** und *p*-Tosylazid entsteht entsprechend nach 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-Hexinyl diazoniumchlorid (**3b**) schließen läßt.



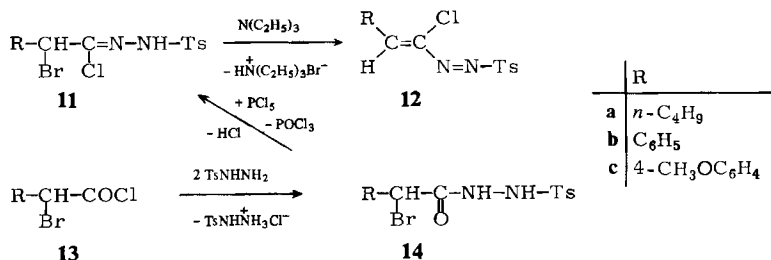
Wir berichten im folgenden über Darstellungsversuche von Phenylethinyldiazonium-pentachlorotosylantimonat (**20**) und seine Reaktionen mit Nucleophilen.

Synthese der Ausgangsverbindungen

Eine für Alkenyldiazonium-Salze beschriebene Synthese geht von α -Halogenaldehyd-tosylhydrazonen (**8**) aus, aus denen durch Zugabe einer Base Halogenwasserstoff eliminiert werden kann¹). Die entstehenden Alkenyl-*p*-tosyldiazene (**9**) reagieren mit Lewis-säuren, z. B. SbCl_5 , zum Diazoniumsalz **10**.



Für (Halogenalkenyl)tosyldiazene **9** ($\text{R}^1 = \text{Cl}, \text{Br}$) wurde die Möglichkeit einer HCl- bzw. HBr-Eliminierung zu einem Alkinyl-*p*-tosyldiazon nicht beschrieben¹): Um diesen Syntheseweg auf die Herstellung eines Alkinyldiazonium-Salzes zu übertragen, wurde



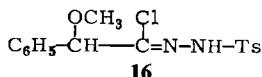
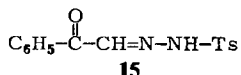
die Überführung der 2-Brom-1-chloralkanal-*p*-tosylhydrazone **11a–c** in die (Halogenalkenyl)-*p*-tosyldiazene **12** angestrebt.

11a und **b** sind aus den entsprechenden α -Bromcarbonsäurechloriden **13a, b** über die *p*-Tosylhydrazide **14a, b** und anschließende Umsetzung mit 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 PCl_5 Nebenreaktionen auftreten. Das bei der Reaktion von **14a–c** mit PCl_5 freiwerdende POCl_3 reagiert mit der NH-Gruppe von **11a–c** unter HCl-Freisetzung; zur Spaltung der entstehenden P–N-Bindung muß Phenol zugesetzt werden⁸⁾, 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°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)tosyldiazen (**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 Oxophenylacetaldehyd-*p*-tosylhydrazon (**15**) (unter HCl-Abspaltung) bzw. Methoxyphenylacetylchlorid-*p*-tosylhydrazon (**16**).



11c war nicht isolierbar (s. oben); das Rohprodukt der Umsetzung von **14c** mit PCl_5 und Phenol reagiert mit Triethylamin jedoch unter intensiver Orangefärbung, was auf das Entstehen von **12c** hinweist.

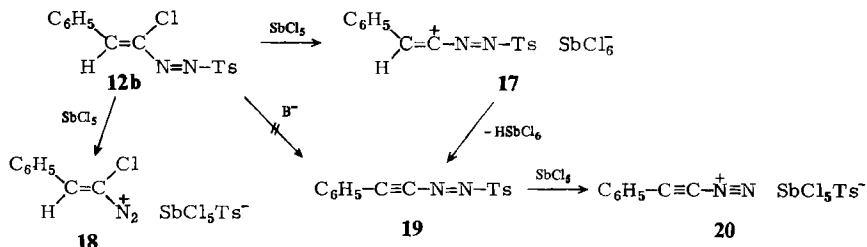
Von den Verbindungen **12a–c** wurde damit bisher nur **12b** in reiner Form isoliert; die im folgenden beschriebenen Reaktionen beziehen sich daher nur auf **12b**:

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

Die Abspaltung von HCl aus **12b** kann auch durch eine Lewissäure wie 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 Cl^- aus **12b** kann mit der von Ts^- konkurrieren, so daß außer **20** auch das Alkenyldiazonium-Salz **18** entsteht.



Welche der Reaktionen bevorzugt ist, hängt von der Temperatur ab: bei -30°C entsteht aus **12b** und SbCl_5 in Dichlormethan eine olivgrüne Lösung des Alkinyldiazonium-Salzes **20**, die oberhalb -20°C Stickstoff freisetzt. Bei -70°C entsteht dagegen eine hellrote Lösung des Alkenyldiazonium-Salzes **18**, die schon bei -60°C allmählich Stickstoff entwickelt. Offenbar ist **20** deswegen vergleichsweise stabiler als **18**, weil die Stickstoffabspaltung aus **20** zu einem extrem energiereichen Alkinylkation⁹⁾ 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°C aufgenommenes IR-Spektrum der olivgrünen Lösung von **20** $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungen bei 2150 und 2255 cm^{-1} sowie die Absorption der Diazoniumgruppe bei 2295 cm^{-1} . Durch Zusatz von Tetrachlormethan bei -30°C kann **20** als olivgrüner Niederschlag ausgefällt werden, der sich jedoch bisher Versuchen zur Charakterisierung durch Schwarzfärbung und Verharzung entzog.

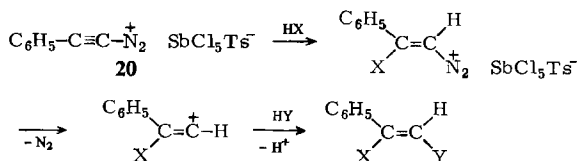
Umsetzung der Diazoniumsalze mit Methanol und Wasser

Zersetzt man die aus **12b** und SbCl_5 bei -30 und -70°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°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.

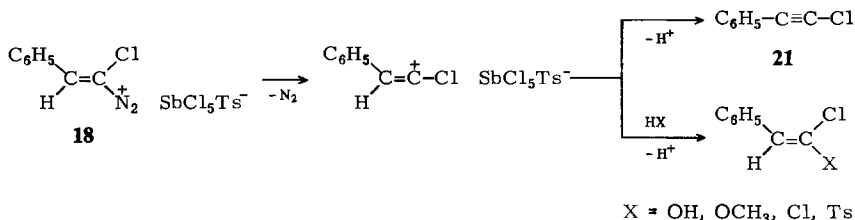
Schema 1



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

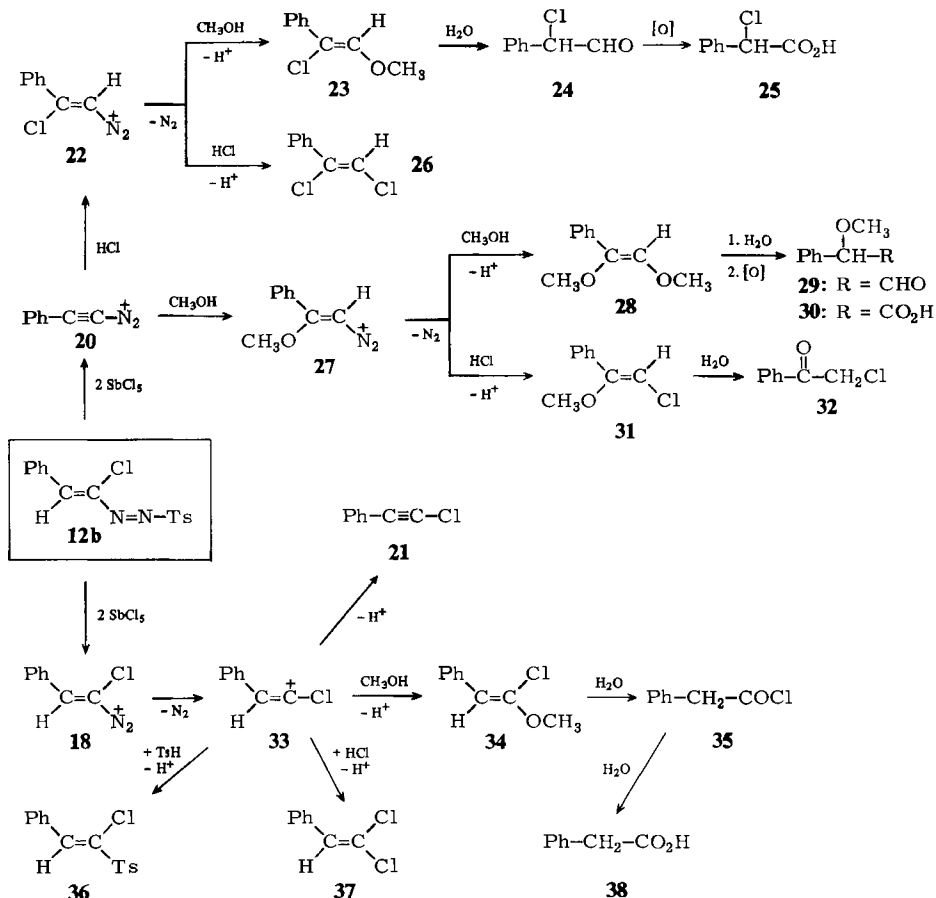
2. Das Alkenyldiazonium-Salz **18** zerfällt unter Stickstoffabgabe, das entstehende Alkenylkation reagiert mit dem Nucleophil oder eliminiert ein Proton zu Chlorphenylacetylen (**21**) (Schema 2). Eine Addition des Nucleophils an die C=C-Doppelbindung von **18** findet nicht statt.

Schema 2



Bei -60°C reagierte **12b** mit zwei Mol 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 Phenylelessigsäure (**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 Chlorphenylelessigsäure (**25**) bzw. zu Methoxyphenylelessigsäure (**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 Chlorphenylelessigsäure (**25**).

Tab. 1. Carbonsäuren, die bei der Reaktion von (1-Chlor-2-phenylethenyl)tosyldiazon (**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
25	$\text{PhCHClCO}_2\text{H}$	34.0	8.0	3.3
30	$\text{PhCH(OCH}_3\text{)CO}_2\text{H}$	8.1	37.2	–
38	$\text{PhCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	6.7	10.5	8.7
39	$\text{PhCH(OH)CO}_2\text{H}$	31.4	26.5	77
40	PhCO_2H	19.8	17.8	11

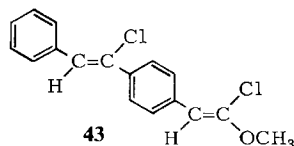
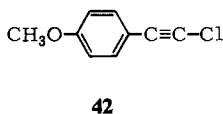
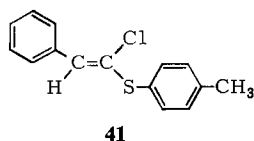
Die Reaktion von **12b** mit SbCl_5 sollte bei – 60 °C vorwiegend zum Alkinyldiazonium-Ion **18**, bei – 30 °C aber bevorzugt zum Alkinyldiazonium-Ion **20** führen. Die in Tab. 1 aufgeführten Carbonsäuren **25**, **30** und **39** werden als Folgeprodukte von **20** angesehen, aus dem sie, wie in Schema 3 dargestellt, über die Aldehyde **24** und **29** durch Oxidation mittels Antimon(V)-Verbindungen gebildet werden. Phenylelessigsäure (**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 Phenylelessigsäure etwa gleich groß und besagt daher wenig, zumal die Herkunft von Benzoesäure (**40**) bisher noch nicht aufgeklärt und eingeordnet werden konnte.

Aussagekräftiger ist der Vergleich der durch die Aufarbeitung unbeeinflussten Chlorkohlenwasserstoffe **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

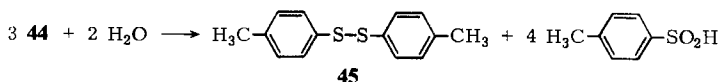
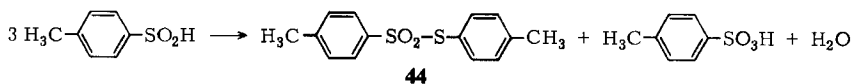
Umsetzung ergibt ein Verhältnis von **26:37** von etwa 2:3, bei -30°C etwa 3:2, d. h., bei -30°C entsteht überwiegend das Diazoniumsalz **20**, bei -60°C vorwiegend das Diazoniumsalz **18**.

In die gleiche Richtung weisen auch die Anteile des Alkenylsulfons **36** und des Chlorphenylacetyls (**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°C durchgeführt, also vorwiegend **18** gebildet, so betrug der Anteil an **36** 26%, bei -30°C nur 4%. Der Anteil an **21** ist bei -60°C etwa dreimal so groß wie bei -30°C . Auch daraus ist ersichtlich, daß aus **12b** und SbCl_5 bei -30°C vorwiegend **20**, bei -60°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*-Toluolsulfonsäure berücksichtigt. Diese disproportioniert in *p*-Toluolsulfonsäure, **44** und **45**¹⁰; alle diese Verbindungen sind unter den Produkten nachweisbar. Die Reaktion von **44** oder **45** mit dem Kation **33** (Schema 3) ergibt den Thioether **41**.



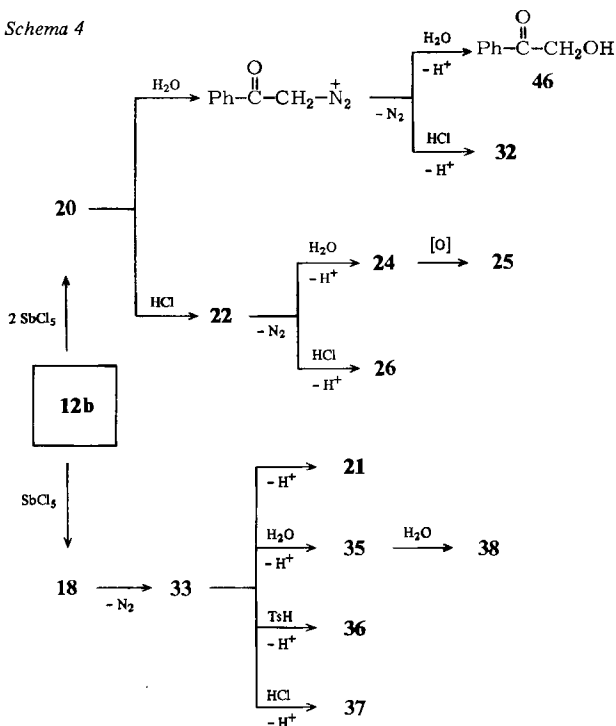
Die beiden in kleiner Menge durch GC-MS nachgewiesenen Produkte **42** und **43** sind Hinweise darauf, daß die *p*-Stellung des Phenylrings des Alkenyldiazonium-Ions **18** dem Angriff von Nucleophilen wie Methanol oder einem Angriff durch das Kation **33** zugänglich ist. Da die Strukturzuordnung von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

Mit der aus **12b** und SbCl_5 entstehenden Diazoniumsalzlösung wurden auch Hydrolyseversuche mit einer Mischung von Wasser und Tetrahydrofuran durchgeführt. Dabei entstanden – sowohl bei -30 als auch bei -60°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 Probe¹¹ zersetzte sich unter den Reaktionsbedingungen in sehr uneinheitlicher Weise.

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

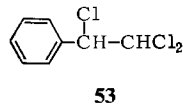
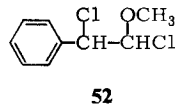
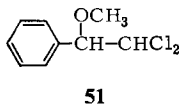
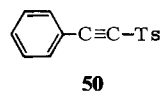
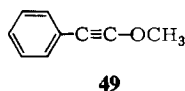
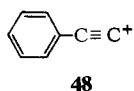
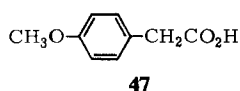
Schema 4



auch der von **36** ist bei -60°C größer. Diese Angaben belegen wiederum, daß aus **12b** und SbCl₅ bei -30°C vorwiegend **20**, bei -60°C vorwiegend **18** gebildet wird. Die bei -30°C durchgeführte Reaktion ergibt die in Tab. 1 aufgeführte relative Zusammensetzung an Carbonsäuren.

Außer der Methanolyse und der Hydrolyse wurde mehrfach eine Methanol-Wasser-Mischung dazu verwendet, die aus **12b** und SbCl₅ 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 Alkinylation **48** entstehen, so wären die Produkte **49** und **50** zu erwarten; würde das Alkinyldiazonium-Ion **18** Nucleophile an die C=C-Doppelbindung addieren, so wären

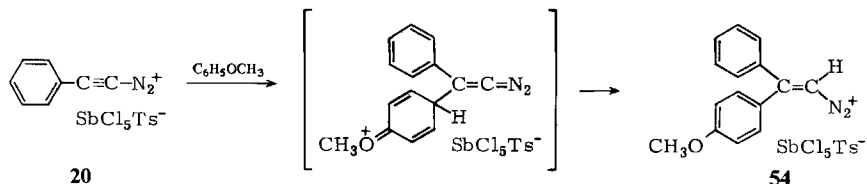


bei der Methanolyse z. B. die Verbindungen **51**, **52** oder **53** zu erwarten. Keines dieser Produkte wurde gefunden.

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 werden¹²⁾.

Umsetzung der Diazoniumsalze mit Anisol

In β -halogensubstituierten Alkenyldiazonium-Ionen kann das Halogen durch Anisol substituiert werden, da das β -Kohlenstoffatom genügend elektrophil ist, um in die *p*-Stellung des Anisols einzutreten¹⁾. Im α -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°C hergestellte Lösung von **20** reagiert mit Anisol zu einer türkisgrünen Diazoniumsalzlösung. Diese entwickelt keinen Stickstoff, und die Farbe bleibt unter -5°C unverändert, bei weiterem Erwärmen wird die Lösung braun. Ein bei -20°C aufgenommenes IR-Spektrum der türkisgrünen Lösung zeigt die Valenzschwingung der Diazoniumgruppe bei 2305 cm^{-1} . Mit α -Naphthol wird ein roter, unter -10°C stabiler Farbstoff erhalten. Für das Reaktionsprodukt von **20** mit Anisol wird daher die Struktur **54** angenommen.

Eine bei -60°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 Septumpspülung, FID: Duranglas-WCOT-Kapillarsäulen, Innendurchmesser 0.3 mm, Länge 15–30 m. Säulenvorbehandlung teils mit Kieselsäurekolloid nach *Schulte*¹³⁾, teils mit Bariumcarbonat nach *Grob et al.*¹⁴⁾, Desaktivierung mit Carbowax 20M in einem modifizierten Verfahren nach *Cronin*¹⁵⁾ oder mittels Hexamethyldisilazan¹⁶⁾, 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.

$^1\text{H-NMR}$: Varian EM 360 (60 MHz), Bruker WP 80 (80 MHz); Tetramethylsilan interner Standard. – $^{13}\text{C-NMR}$: 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 erhalten¹⁷⁾.

Brom(4-methoxyphenyl)acetylchlorid: 49 g (0.20 mol) Brom(4-methoxyphenyl)essigsäure¹⁸⁾ 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. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 3.78 (s, 3 H, OCH_3), 5.6 (s, 1 H, CHBr), 6.8–7.6 (m, 4 H, Aryl-H).

Umsetzung von 1-Hexinylolithium (4) mit *p*-Tosylazid und HCl-Gas: Zu einer auf –40 °C gekühlten Suspension von Hexinylolithium (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_4 getrocknet. Dann wird mit 5proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und gaschromatographisch untersucht. Die wäßrige Phase wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert und dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden mit MgSO_4 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-methylphenylsulfonfyl)-1,2,3-triazol (7): Schmp. 63.5–64 °C. – IR (KBr): 1590, 1490 (aromat. C=C), 1390, 1195, 1180 cm^{-1} (SO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.7–2.0 (m, 7 H, C_3H_7), 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^+ , 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 α -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-methylphenylsulfonfyl)hexanohydrazid (14a): Schmp. 147–149 °C (Zers.), Ausb. 72.7 g (80%). – IR (KBr): 815 (aromat. C=C), 1095, 1165, 1350 (SO_2), 1700 (C=O),

3100, 3340 cm^{-1} (NH). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 0.6–2.2 (m, 9H, C_4H_9), 2.43 (s, 3H, Aryl- CH_3), 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_2), 1495, 1595 (aromat. C=C), 1725 (C=O), 3360 cm^{-1} (NH). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 2.38 (s, 3H, Aryl- CH_3), 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_2), 1700 (C=O), 3340 cm^{-1} (NH). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 2.33 (s, 3H, Aryl- CH_3), 3.78 (s, 3H, OCH_3), 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) 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 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_2), 1500, 1605 (aromat. C=C), 1665 (C=N), 3215 cm^{-1} (NH). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.6–2.3 (m, 9H, C_4H_9), 2.43 (s, 3H, Aryl- CH_3), 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_2), 1500, 1605 (aromat. C=C), 1635 (C=N), 3210 cm^{-1} (NH). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.40 (s, 3H, Aryl- CH_3), 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-phenylethenyl)(4-methylphenylsulfonyl)diazon (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 MgSO_4 getrocknet. Anschließend wird auf etwa 30 ml eingengt 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 (CH_2Cl_2): 1085, 1170, 1185, 1350 (SO_2), 1490, 1595 (aromat. C=C), 1695 cm^{-1} (vinyl. C=C). –

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.49 (s, 3H, Aryl- CH_3), 7.2–8.1 (m, 10H, Aryl- und Vinyl-H). – MS (20 eV): m/e = 292 ($\text{M}^+ - \text{N}_2$, 1 Cl, 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^+).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$ (320.9) Ber. C 56.14 H 4.08 Cl 11.05 N 8.77 S 9.99

Gef. C 55.88 H 3.96 Cl 11.32 N 8.61 S 9.98

Umsetzung von 12b mit SbCl_5 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_5 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_2 entwickelt. Bei –70 °C wird eine orangerote Lösung erhalten, die ab etwa –60 °C gelbbraun wird und N_2 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_5 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_4 getrocknet. Bei der Umsetzung mit reinem Methanol wird kurz zweimal mit Wasser ausgeschüttelt, dann mit MgSO_4 getrocknet. Danach wird entweder direkt gaschromatographisch untersucht oder wie in der für die Umsetzung von Hexinylithium 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^+ , 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^+ , 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^+ von **28**, 39%) und 168 (M^+ 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^+ 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^+ 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^+ , 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^+ , 30%), 137 (43), 102 (41), 101 (22), 55 (17), 44 (94), 40 (100). – *Z*-**26**: MS (aus GC/MS): m/e = 172 (M^+ , 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-Methylbenzoldithiosulfonsäure-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:

Benzoessäure-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.

Phenylelessigsäure-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.

Chlorphenylelessigsäure-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 Benzoessäure-methylester, Phenylelessigsäure-methylester, Mandelsäure-methylester und Chlorphenylelessigsäure-methylester. Die Prüfung auf Phenylelessigsäure erfolgte nur durch Retentionszeitvergleich.

Umsetzung mit Anisol (-30°C , -70°C): Zu der aus **12b** und 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 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-methylphenylsulfonylhydrazon) (15): Schmp. $186-186.5^{\circ}\text{C}$. – IR (CH_2Cl_2): 3400, 3260 (NH), 1710 (C=O), 1595, 1490 (aromat. C=C), 1350, 1190, 1175, 1045 (SO_2), 820 cm^{-1} (aromat. C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.47$ (s, 3H, Aryl- CH_3), 5.43 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.1–8.1 (m, 9H, Aryl-H), 10.7 (s, 1H, 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 cm^{-1} (SO_2). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.49$ (s, 3H, Aryl- CH_3), 3.33 (s, 3H, OCH_3), 5.05 (s, 1H, CHOCH_3), 7.1–8.0 (m, 9H, Aryl-H), 8.28 (s, breit, 1H, 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. Wallbillich und H. Knapfer, 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).

[77/84]