

Chem. Ber. 118, 2105 – 2117 (1985)

Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden, 58^{1a)}
 Dikation-ether, 5^{1b)}

Formamidinium-substituierte Diazophosphoryl-Verbindungen: Synthese, Eigenschaften und Reaktionen zu Tetrazolen

Gerhard Maas*, Helmut Gümbel, Gisela Weise und Manfred Regitz

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
 Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 24. Mai 1984

Die Diazophosphoryl-Verbindungen **4a–c** reagieren mit den Bis(formamidinium)ethern **3a, b** im Sinne einer elektrophilen Diazoalkan-Substitution zu Formamidinium-substituierten (Diazomethyl)phosphoryl-Verbindungen **5**. Diese lassen sich auch als Olefindiazoniumsalze auffassen, jedoch deuten ¹H-NMR- und IR-Daten nur auf einen geringen Anteil dieses Bindungszustandes hin. Unter leicht modifizierten Reaktionsbedingungen reagieren **5a–c** mit einem weiteren Äquivalent von **4a–c** zu den 2-Vinyl-2*H*-tetrazolen **6** und **7**. Die Identität der Tetrazole wird durch eine Röntgenstrukturanalyse von **6c** sowie die Thermolyse von **6c** zum Pyrazol **12** und dessen Hydrolyse zum NH-Pyrazol **13** belegt.

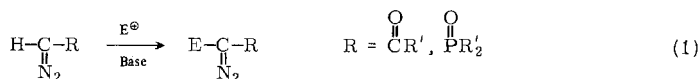
Investigations on Diazo Compounds and Azides, 58^{1a)}

Dication Ethers, 5^{1b)}

Formamidinium-substituted Diazophosphoryl Compounds: Synthesis, Properties, and Reactions Leading to Tetrazoles

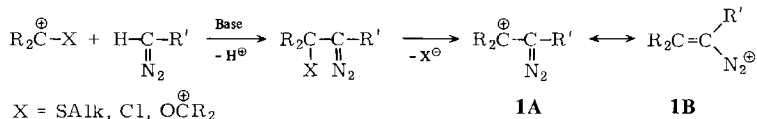
Electrophilic diazoalkane substitution of diazophosphoryl compounds **4a–c** by bis(formamidinium) ethers **3a, b** leads to formamidinium-substituted (diazomethyl)phosphoryl compounds **5**. These can also be considered as alkenediazonium salts, but the contribution from this resonance structure is low according to ¹H NMR and IR data. Reaction of **5a–c** with another equivalent of **4a–c** under slightly modified conditions yields 2-vinyl-2*H*-tetrazoles **6** and **7**. The identity of the tetrazoles has been confirmed by X-ray structure analysis of **6c** as well as by thermolysis of **6c** leading to pyrazole **12** which then was hydrolyzed to give the NH-pyrazole **13**.

Die elektrophile Diazoalkan-Substitution [Gl. (1)] ist eine Standardmethode zur Darstellung disubstituierter Diazoverbindungen aus H- bzw. Metall-substituierten Diazocarbonyl- oder Diazophosphoryl-Verbindungen²⁾. Neben Acylgruppen, Silylgruppen, Halogenen oder Metallresten lassen sich auf diese Weise auch CR₃-Gruppen elektrophil einführen. Letzteres gelingt mit Carbenium-Ionen (CR₃⁺) oder ihren neutralen Syntheseäquivalenten (z. B. Allylhalogeniden). Auch mit 7-Halogen^{3, 4)}- oder -Alkylthio^{1a)}-substituierten Benzotropylium-Salzen erhielt man immer disubstituierte neutrale Diazoverbindungen, obwohl durch Abspaltung der jeweiligen Austrittsgruppe X[⊖] durchaus die Möglichkeit bestanden hätte, auf diese Weise zu Kation-



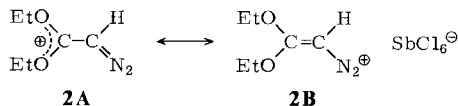
substituierten Diazoverbindungen zu gelangen (Schema 1). Die ambidenten Kationen werden jedoch an C-5 und nicht an der die Austrittsgruppe tragenden C-7-Position angegriffen.

Schema 1



Mit den Biscarbenium-ethern („Dikation-ether“), für die wir kürzlich einen einfachen Syntheseweg gefunden haben⁵⁾, stand nun ein neuer Typ substituerter Carbenium-Ionen für die elektrophile Diazoalkan-Substitution zur Verfügung. Unsere bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß Dikation-ether von Nucleophilen (Halogenide, Amine, C-Nucleophile) immer unter formaler Substitution angegriffen werden, was nicht sehr verwundert, da die Austrittsgruppe „X[⊖]“ hier das neutrale Keton R₂C=O ist. Wie die vorliegende Arbeit zeigt, findet auch mit monosubstituierten Diazophosphoryl-Verbindungen diese Substitution statt, so daß man hier tatsächlich zu Kation-substituierten Diazoverbindungen **1A** gelangt.

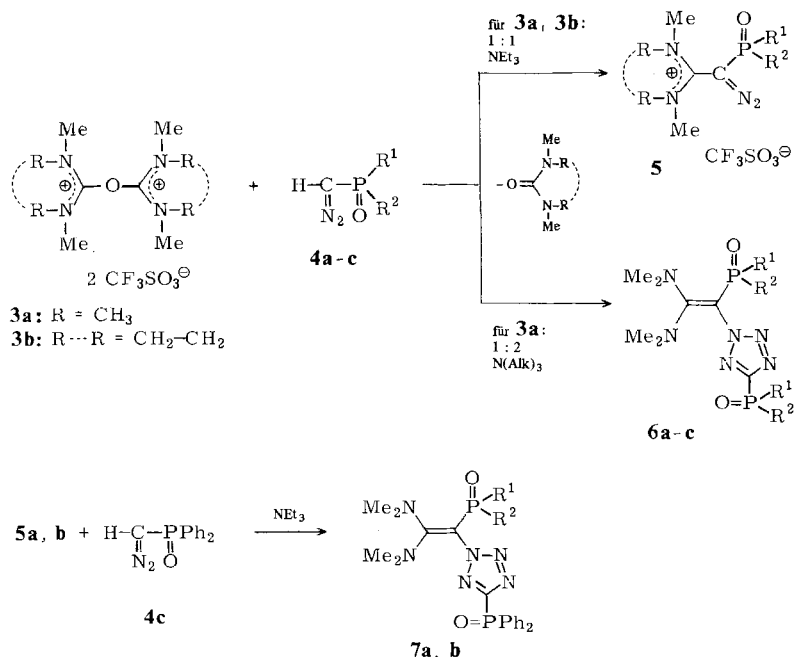
Ein reizvoller Aspekt der Kation-substituierten Diazoverbindungen ist die Mesomerie **1A** ↔ **1B**, d. h., sie lassen sich auch als Olefindiazonium-Ionen auffassen. Über Eigenschaften und Reaktivität typischer Olefindiazonium-Salze ist trotz zweier Übersichtsartikel⁶⁾ bisher nur relativ wenig bekannt. Erst die vor kurzem publizierte gründliche Untersuchung der Reaktivität des 2,2-Diethoxyethendiazonium-Salzes **2** hat enthüllt, daß hier die Eigenschaften eines Carbenium- oder Oxonium-Salzes (**2A**) stärker ausgeprägt sind als die, welche man von einem typischen Vinyl-diazonium-Salz (**2B**) erwartet⁷⁾.



Ergebnisse

Setzt man die Bis(formamidinium)ether **3a, b** mit den Diazophosphoryl-Verbindungen **4a–c** im Molverhältnis 1:1 in Gegenwart von Triethylamin um, so erhält man neben dem jeweiligen Harnstoff (Tetramethylharnstoff aus **3a** bzw. 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon aus **3b**) die Formamidinium-substituierten Diazophosphoryl-Verbindungen **5a–f**. Die Reaktion läuft in allen Fällen glatt bei Raumtemperatur ab; lediglich für die Umsetzung von **3a** mit **4c** ist eine Temperatur von –35°C erforderlich, um die Weiterreaktion von **5c** mit überschüssigem **4c** (siehe unten) zu vermeiden. Das mit entstandene Triethylammonium-triflat läßt sich nur teilweise mit Ether extrahieren, so daß die Diazoverbindungen **5** nur im Gemisch mit dem Ammoniumsalz als gelbe Öle ¹H-NMR- und IR-spektroskopisch charakterisiert werden können.

Die analoge Reaktion von Bis(formamidinium)ethern mit anderen Diazoverbindungen gelang nicht: Mit Diazoessigester, ω-Diazoacetophenon, (4-Nitrobenzoyl)diazomethan oder Diazomethan fand auch in Gegenwart von Ethyldiisopropylamin keine Reaktion statt. Andererseits läßt sich in der Umsetzung mit **4** der Bis(formamidinium)-ether **3** durch Chlor-*N,N,N',N'*-tetramethylformamidinium-Salze ersetzen. Dieser exemplarisch für **4c** getestete Weg wurde präparativ jedoch nicht weiter verfolgt.



5	a	b	c	d	e	f	4,6,7	a	b	c
R	Me	Me	Me	(CH ₂) ₂	(CH ₂) ₂	(CH ₂) ₂	R ¹	OMe	OMe	Ph
R	Me	Me	Me				R ²	OMe	Ph	Ph
R ¹	OMe	OMe	Ph	OMe	OMe	Ph				
R ²	OMe	Ph	Ph	OMe	Ph	Ph				

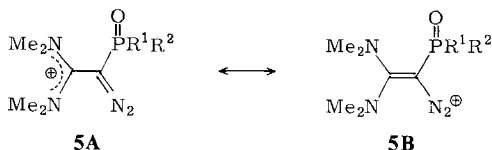
Tab. 1. ¹H-NMR- und IR-Daten der Diazoverbindungen 5

	NMe	¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS als Standard, δ in ppm) NCH ₂	OCH ₃ ^{a)}	Phenyl	IR (Film, Werte in cm ⁻¹) CN ₂
5a	3.23	—	3.91	—	2135
5b	3.12	—	3.90	7.4–8.1	2120
5c	3.09	—	—	7.2–8.1	2130
5d	3.19	4.02	3.90	—	2130
5e	3.06	3.95	3.90	7.3–8.1	2130
5f	3.11	3.90	—	7.3–8.1	2120

^{a)} Alle Signale als Dublett, ³J_{P,H} = 12.0 Hz.

Die spektroskopischen Daten (Tab. 1) zeigen an, daß zum Bindungszustand von **5** die Resonanzformeln **5A** und **5B** – Formamidium-substituierte Diazoverbindung bzw. 2,2-Bis(dimethylamino)ethendiazonium-Salz – beitragen, daß jedoch der Bindungsverteilung **5B** recht wenig Gewicht zukommt. Die Diazo-Valenzschwingung im IR-Spektrum ist nur um 10–35 cm⁻¹ gegenüber den neutralen Diazoverbindungen [**4a** (Film): 2110 cm⁻¹; **4b** (KBr): 2110 cm⁻¹;

4c (KBr): 2095 cm^{-1}] zu höheren Wellenzahlen verschoben, während für „typische“ Vinyldiazonium-Salze Werte von $\geq 2200 \text{ cm}^{-1}$ charakteristisch sein drfen⁶⁾. Auch das eingangs erwähnte Salz **2** zeigt mit 2180 cm^{-1} ⁶⁾ immerhin eine Verschiebung um 50 cm^{-1} , verglichen mit dem Diazoessigsäure-ethylester, obwohl seine Reaktivität immer noch mehr der eines Carbenium- bzw. Oxonium-Ions entspricht als der eines Vinyldiazonium-Salzes⁷⁾. Im ^1H -NMR-Spektrum registriert man für die NMe- bzw. (soweit vorhanden) NCH_2 -Protonen ebenfalls Werte, welche typisch für ein Formamidinium-System sind [vgl. Dikation-ether **3a**: $\delta(\text{CH}_3\text{CN}) = 3.22$ für NMe; **3b**: $\delta(\text{CH}_3\text{CN}) = 3.12$ für NMe, 4.05 für NCH_2].



Tieftemperatur- ^1H -NMR-Verhalten von **5a** und **5d**

Die Lösung von **5a** in CD_2Cl_2 zeigt im 200-MHz-Spektrum bei 300 K nur 1 Signal für alle 4 Methylgruppen und ein Dublett der beiden POMe-Gruppen (vgl. Tab. 1). Beim Abkühlen erfährt das NMe-Signal die in Abb. 1 dargestellten Veränderungen: Bei 283 K verbreitert sich das Singulett stark und geht dann in ein Dublett über, welches bei 179 und 172 K jeweils wieder in zwei Signale aufspaltet, wobei die bei 172 K auftretende Aufspaltung kleiner ist als die bei 179 K. Das Dublett der POMe-Gruppen zeigt auch bei der niedrigsten erreichten Temperatur noch keine Veränderung. Aus den Signalaufspaltungen lassen sich nach der Formel $k = 2.22 \delta\nu$ ⁸⁾ die Geschwindigkeitskonstanten der dynamischen Vorgänge bei der Koaleszenztemperatur bestimmen. Mit der Eyring-Gleichung erhält man daraus ΔG^\ddagger -Werte von 60.0, 38.4 und 38.5 kJ mol^{-1} (14.3, 9.2, 9.2 kcal mol^{-1}). Für die drei Koaleszenzvorgänge kann man zwei Alternativdeutungen mit zwei verschiedenen zeitlichen Abfolgen dynamischer Vorgänge im Molekül diskutieren: 1) Bei 283 K wird zunächst die Rotation um die CC-Bindung, bei tiefer Temperatur dann nacheinander die freie Rotation der beiden Dimethylaminogruppen langsam auf der NMR-Zeitskala. 2) Bei 283 K wird zunächst die freie Rotation der beiden Dimethylaminogruppen eingefroren, während die Rotation um die CC-Bindung erst unterhalb von 180 K genügend langsam für die NMR-Beobachtung wird. Die Beobach-

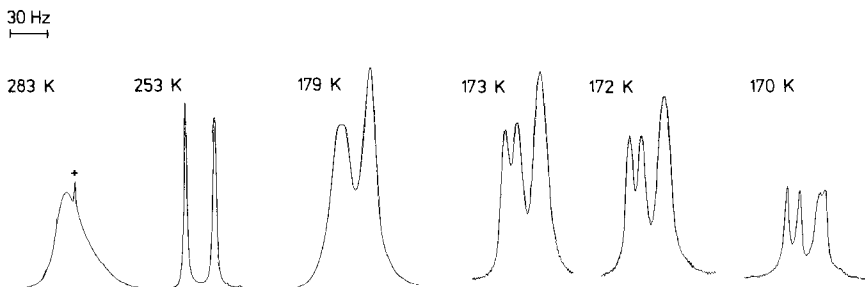
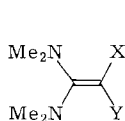


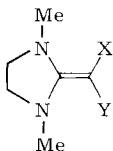
Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der NMe-Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum von **5a** (Lösungsmittel CD_2Cl_2). Das mit + gekennzeichnete Signal rührt von einer Verunreinigung her

tung eines eigenen Koaleszenzvorgangs für jede Dimethylaminogruppe läßt sich mit dem unterschiedlichen Linienabstand der austauschenden Methylgruppen im jeweiligen NMe_2 -Rest zwanglos erklären. Daß die beiden Koaleszenzvorgänge bei 179 und 172 K auf denselben dynamischen Vorgang, nämlich das Einfrieren der C/C -Rotation, zurückgehen, wird auch durch die Übereinstimmung der ΔG^\ddagger -Werte gestützt; ein Kriterium zur Unterscheidung der Alternativen 1) und 2) ist dies jedoch nicht.

Von den beiden Alternativen bevorzugen wir die zweite. Danach ist also $\Delta G^\ddagger = 60.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Rotation um die CN -Bindungen und $\Delta G^\ddagger = 38.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Rotation um die CC -Bindung. Der ΔG^\ddagger -Wert für die C/N -Rotation ist ähnlich dem, der für die Rotation um die CN -Bindungen im Bis(formamidinium)ether **3a** gefunden wird⁹⁾ (^{13}C -NMR: Koaleszenz bei 247 K, $\delta\nu = 40.81 \text{ Hz}$, $\Delta G^\ddagger = 50.8 \text{ kJ mol}^{-1}$). Der ΔG^\ddagger -Wert für die C/C -Rotation ist vereinbar mit einem Bindungszustand **5A** mit gegeneinander verdrehten Molekülhälften, in dem der CC -Bindung weitgehender Einfachbindungscharakter zukommt. Ein niedriger ΔG^\ddagger -Wert wäre aber auch zu erwarten, wenn man die Schreibweise **5B** eines Olefindiazonium-Salzes zugrunde legt. Als Vergleichsmaterial für das dynamische Verhalten von **5a** kann man nämlich Push-pull-Olefine des Typs **8** heranziehen. Je nach der Natur der Akzeptorsubstituenten X und Y sind dort sowohl $\Delta G^\ddagger(C=C) < \Delta G^\ddagger(C-N)$ als auch der umgekehrte Fall beobachtet worden¹⁰⁾. Niedrige $\Delta G^\ddagger(C=C)$ -Werte ($< 40 \text{ kJ mol}^{-1}$) trifft man immer dann an, wenn die beim Entkoppeln der $C=C$ -Bindung sich entwickelnde negative Ladung im Übergangszustand der Rotation effektiv stabilisiert werden kann. Dies trifft auch für **5B** zu, da die N_2^\oplus -Funktion ein ganz vorzüglicher Elektronenakzeptor ist.



8



9

X, Y: Elektronen-
akzeptoren

Im ^1H -NMR-Spektrum von **5d** findet man bei Raumtemperatur nur ein Signal für beide NMe -Gruppen, und auch die NCH_2 -Gruppen sind nur als verbreitertes, schwach aufgespaltenes Singulett zu beobachten. Da eine freie Rotation um die CN -Bindungen ausscheidet, muß man die paarweise Äquivalenz auf eine bei Raumtemperatur schnelle C/C -Rotation zurückführen. Eine zufällige Äquivalenz ist unwahrscheinlich, da auch in C_6D_6 statt CD_2Cl_2 als Lösungsmittel sowie für **5e** und **5f** keine unterschiedlichen NMe - bzw. NCH_2 -Signale zu beobachten sind. Beim Abkühlen bis auf 186 K ändert sich das Spektrum von **5d** nicht; eine tiefere Temperatur konnte in diesem Fall nicht erreicht werden. $\Delta G^\ddagger(C=C)$ ist hier vermutlich noch kleiner als in **5a**, falls die Analogie zu Push-pull-Olefinen erlaubt ist: Das cyclische Ketenaminal **9** ($\text{X} = \text{Ph}$, $\text{Y} = \text{CN}$) hat eine deutlich niedrigere Freie Aktivierungsenthalpie für die C/C -Rotation als sein offener Verwandter **8** mit gleichen Substituenten^{11,12,13)}. Grund dafür ist die bessere Stabilisierung der positiven Ladung im Übergangszustand der Rotation für **9**, wo das Formamidinium-System in eine planare Anordnung gezwungen ist.

Reaktion von 5a–c zu Tetrazolen

Setzt man den Bis(tetramethylformamidium)ether **3a** mit den Diazoverbindungen **4a–c** im Molverhältnis 1 : 2 um, so erhält man bei gegenüber der 1 : 1-Reaktion verlängerten Reaktionszeiten statt der Salze **5** die 2-Vinyl-2*H*-tetrazole **6a–c**. In den Umsetzungen mit **4a, b** wirkte sich der Ersatz von Triethylamin durch Ethyldiisopropylamin ausbeutesteigernd aus. Für die Reaktion von **3a** mit **4c** wurde NEt₃ als Base beibehalten, aber es wurde bei Raumtemperatur anstelle von –35 °C (Synthese des Salzes **5c**) gearbeitet. Daß bei der Bildung der Tetrazole die Stufe der Formamidiumium-substituierten Diazoverbindungen **5** durchlaufen wird, läßt sich plausibel machen, indem man **5a** und **5b** in Gegenwart von NEt₃ mit dem (Diazomethyl)phosphanoxid **4c** umsetzt. Man erhält so glatt die Tetrazole **7a** und **7b** mit zwei *verschiedenen* Phosphoryl-Substituenten im Molekül. Mit den Imidazolinium-substituierten Diazoverbindungen **5d–f** gelingt die Tetrazol-Synthese auch bei höheren Temperaturen nicht. Nimmt man als einleitenden Schritt der Tetrazol-Bildung eine Azokupplung von **5** am Diazokohlenstoff von **4 an**, so läßt sich dies vielleicht auf die verminderte Elektrophilie des endständigen Stickstoffs in den Imidazolinium-substituierten Diazoverbindungen **5d–f** zurückführen, in denen die Formamidiumium-Einheit in eine planare Anordnung gezwungen ist und somit eine positive Ladung besser stabilisieren kann, als dies in den offenen Systemen **5a–c** der Fall ist. Damit vermindert sich für **5d–f** auch der Anteil der Grenzformel **5B**, in welcher die Elektrophilie der N₂-Gruppe ihren formalen Ausdruck findet.

Die Identität der Tetrazole **6** und **7** wird abgesichert durch eine exemplarische Röntgenstrukturanalyse von **6c** (Abb. 2). Bindungslängen und -winkel stehen in Tab. 2. Hingewiesen sei hier lediglich auf die Geometrie an der exocyclischen Doppelbindung C(13)=C(14), die typisch für ein Push-pull-Olefin mit Ketenaminal-Teilstruktur ist: Die beiden Teilebenen N(1)–C(14)–N(2) und P(1)–C(13)–N(3) sind um 34° gegeneinander verdreht, der Abstand C(13)–C(14) beträgt 1.402 Å, der mittlere C–N-

Tab. 2. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in **6c**

Bindungslängen			Bindungswinkel		
P1–O1	1.478(4)	P2–O2	1.475(5)	O1–P1–C1	111.1(2)
P1–C1	1.813(5)	P2–C19	1.806(5)	O1–P1–C7	109.9(2)
P1–C7	1.818(6)	P2–C20	1.790(6)	O1–P1–C13	117.9(2)
P1–C13	1.761(5)	P2–C26	1.797(6)	C1–P1–C7	106.1(2)
C1–C2	1.384(8)	C20–C21	1.401(9)	C1–P1–C13	105.4(2)
C2–C3	1.383(8)	C21–C22	1.375(10)	C7–P1–C13	105.7(2)
C3–C4	1.375(11)	C22–C23	1.369(10)		
C4–C5	1.392(11)	C23–C24	1.369(12)		
C5–C6	1.415(8)	C24–C25	1.367(11)		
C6–C1	1.385(7)	C25–C20	1.394(8)	O2–P2–C19	112.3(3)
C7–C8	1.388(8)	C26–C27	1.370(10)	O2–P2–C20	115.0(3)
C8–C9	1.386(8)	C27–C29	1.381(10)	O2–P2–C26	112.8(3)
C9–C10	1.373(9)	C29–C31	1.355(17)	C19–P2–C20	105.5(2)
C10–C11	1.381(10)	C31–C30	1.371(15)	C19–P2–C26	102.5(2)
C11–C12	1.388(9)	C30–C28	1.380(10)	C20–P2–C26	107.7(3)
C12–C7	1.404(7)	C28–C26	1.397(10)		
C13–C14	1.400(7)	C14–N1	1.344(7)		
C13–N3	1.427(6)	N1–C15	1.457(9)	P1–C13–C14	127.6(4)
N3–N4	1.315(6)	N1–C16	1.471(9)	P1–C13–N3	116.3(3)
N4–N5	1.301(7)	C14–N2	1.368(7)	N3–C13–C14	115.4(4)
N5–C19	1.342(7)	N2–C17	1.440(7)	C13–C14–N1	122.3(5)
C19–N6	1.313(6)	N2–C18	1.456(7)	C13–C14–N2	121.5(4)
N6–N3	1.328(6)			N1–C14–N2	116.2(5)
				C14–N1–C15	121.8(5)
				C14–N1–C16	123.5(5)
				C15–N1–C16	114.6(5)
				C14–N2–C17	121.5(5)
				C14–N2–C18	123.9(4)
				C17–N2–C18	114.6(5)
				P1–C7–C8	123.9(4)
				P1–C7–C12	118.2(4)
				C8–C7–C12	117.8(5)
				C7–C8–C9	121.6(5)
				C8–C9–C10	120.1(6)
				C9–C10–C11	119.4(6)
				C10–C11–C12	120.9(5)
				C11–C12–C7	120.1(6)
				P2–C20–C21	123.8(4)
				P2–C20–C25	118.6(5)
				C21–C20–C25	117.4(6)
				C20–C21–C22	121.6(6)
				C21–C22–C23	118.6(7)
				C22–C23–C24	121.5(7)
				C23–C24–C25	119.8(6)
				C24–C25–C20	121.0(6)
				C13–N3–N4	121.6(4)
				C13–N3–N6	126.4(4)
				N4–N3–N6	121.0(4)
				N3–N4–N5	106.6(4)
				N4–N5–C19	107.3(4)
				N5–C19–N6	110.6(5)
				N5–C19–P2	124.8(4)
				N6–C19–P2	124.4(4)
				C19–N6–N3	103.5(4)

Abstand 1.356 Å. Man vergleiche dies mit den Werten für 1,1-Dicyan-2,2-bis(dimethylamino)ethylen¹⁴⁾: Verdrillung an der C=C-Bindung 29°, $d(\text{C}=\text{C}) = 1.406$ Å, $d(\text{C}-\text{N}) = 1.348$ Å. Der Tetrazolring steht annähernd senkrecht ($\approx 83.6^\circ$) auf der Ebene N(3)–C(13)–P(1). Die beiden N-Atome der Dimethylaminogruppen sind planar konfiguriert (Winkelsumme jeweils 359.9°), während man in anderen Tetramethylformamidinium-Systemen oft eine leichte Pyramidalisierung beobachtet, durch die die sterische Hinderung von Methylgruppen reduziert wird.

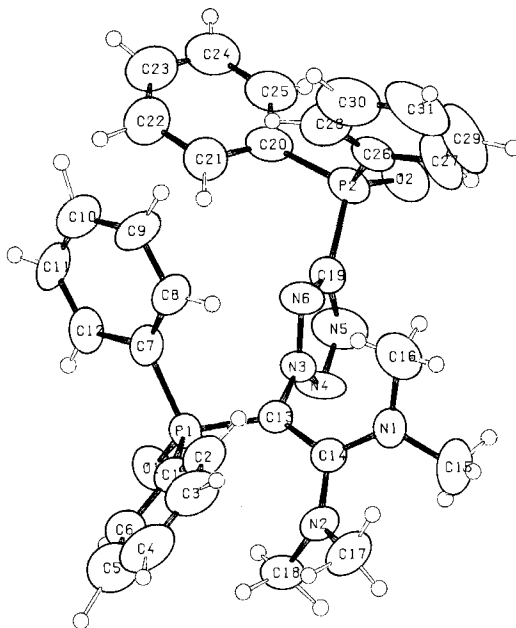


Abb. 2. ORTEP-Plot von **6c**. Die Schwingungsellipsoide geben eine 50proz. Wahrscheinlichkeit wieder

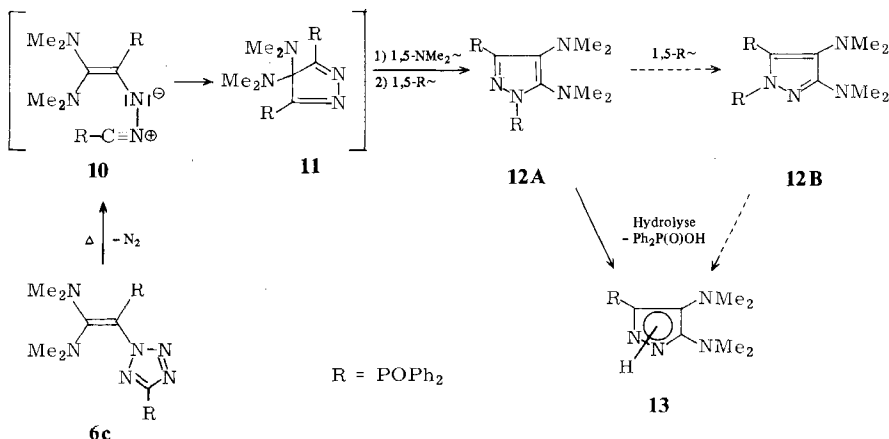
Die Tetrazol-Bildung aus **4** und **5** hat keine Vorläufer: Die basenkatalysierte Dimerisierung von Carbonyl-¹⁵⁾ oder Phosphoryl-¹⁶⁾substituierten Diazomethanen führt zu 1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazinen, allerdings müssen stärkere Basen (z. B. KOH/CH₃OH) als in unserem Fall benutzt werden. Die Kupplung von Arendiazonium-Ionen mit Diazoessigester oder Diazomethan andererseits führt unter N₂-Verlust seitens der Diazoverbindung zu Arylhydrazonen¹⁷⁾; hier wurde ohne Basenzusatz gearbeitet. Läßt man 4-Nitrobenzoldiazonium-chlorid mit einem Überschuß an Diazomethan reagieren, so erhält man u. a. das 1-Aryltetrazol und nicht, wie in unserem Fall, das 2-substituierte Tetrazol¹⁷⁾. Die Bildung der Tetrazole **6** und **7** durch formale [3 + 2]-Cycloaddition ist am ehesten noch vergleichbar mit der intermediären Pentazolbildung aus Vinyl-diazonium-¹⁸⁾ oder Arendiazonium-¹⁹⁾Salzen und dem N₃⁺-Ion, die sich durch Experimente mit ¹⁵N-markierten Diazonium-Salzen nachweisen ließ.

Thermolyse von **6c**

Es ist bekannt, daß Tetrazole durch thermische Stickstoff-Eliminierung in Nitrilimine übergehen können, eine Klasse hochreaktiver, nicht isolierbarer 1,3-Dipole, die durch Folge- bzw. Abfangreaktionen charakterisiert werden²⁰⁾. Bei gegebenen konstitutionellen Voraussetzungen rea-

gieren die Nitrilimine intramolekular ab. Zu nennen sind hier etwa die Cyclisierungen *N*-Acyl-nitrilimin \rightarrow 1,3,4-Oxadiazol²¹⁾ und *N*-Imidoynitrilimin \rightarrow 1,2,4-Triazol²²⁾.

Die Thermolyse von **6c** in wasserfreiem Mesitylen bei 140°C führt unter N₂-Entwicklung zum 1*H*-Pyrazol **12A** oder **12B**. Entsprechend der Empfindlichkeit *N*-phosphorylierter Azole gegenüber protischen Nucleophilen²³⁾ läßt sich auch **12** unter Abspaltung von Diphenylphosphinsäure glatt zum NH-Pyrazol **13** hydrolysieren. Thermolysiert man **6c** in käuflichem, d. h. nicht getrocknetem 1,2-Dichlorbenzol und arbeitet anschließend säulenchromatographisch auf, so erhält man statt **12** direkt **13**.



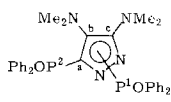
Man darf wohl annehmen, daß die Umwandlung **6c** \rightarrow **12** mit einer N₂-Abspaltung zum *N*-Vinylitrilimin **10** beginnt, das dann spontane 1,5-Cyclisierung zum symmetrisch substituierten Pyrazolenin **11** eingeht. Bis hierher hat die Reaktion ihre Parallele in der Bildung von 4*H*-Indazolen bei der Bestrahlung von 1-Vinyltetrazolen²⁴⁾. **11** geht jedoch unter den Reaktionsbedingungen spontan durch sukzessive 1,5-NMe₂- und 1,5-POPh₂-Verschiebung in das unsymmetrische Pyrazol **12** über. Die Isomerisierung von Pyrazoleninen zu 1*H*-Pyrazolen durch C \rightarrow N-Verschiebung von Phosphorylgruppen ist wohlbekannt; sie läuft schon bei Raumtemperatur ab^{23a)}.

Ob das isolierte 1*H*-Pyrazol die Konstitution **12A** oder **12B** hat, konnte nicht mit Sicherheit geklärt werden. **12B** könnte aus **12A** durch eine weitere 1,5-Diphenylphosphoryl-Verschiebung oder direkt aus **11** durch 1,5-NMe₂- und 1,3-POPh₂-Verschiebung gebildet werden. Von *N*-acylierten²⁵⁾ und von *N*-phosphorylierten^{23a)} 1*H*-Pyrazolen ist jedoch bekannt, daß wohl aus thermodynamischen Gründen diejenige *N*-Substitution bevorzugt ist, wo der *N*-Substituent am weitesten von einem zweiten Akzeptor-Substituenten am Ring entfernt ist. Demnach sollte das isolierte Pyrazol also die Konstitution **12A** haben. Die ¹H-NMR-, IR- und UV-Daten von **12** sind jedoch für eine sichere Unterscheidung nicht aussagekräftig; auch die chemischen Verschiebungen und insbesondere die Kopplungen von P¹ mit den Ringkohlenstoffen im ¹³C-NMR-Spektrum von **12** (Tab. 3) erlauben keine eindeutige Zuordnung.

Die Reaktionstemperaturen der Thermolyse von **6c** lassen *a priori* auch die Möglichkeit zu, daß als erster Schritt des Reaktionsgeschehens eine 1,5-Vinyl-Verschiebung zu einem 1*H*-Tetrazol erfolgt. Unter N₂-Verlust würde man dann in das Imidazolsystem gelangen. Die photochemische Variante dieser Reaktion ist kürzlich beschrieben worden²⁴⁾. Gegen diesen Weg bei der Thermolyse von **6c** spricht jedoch das Ergebnis der Photolyse bei Raumtemperatur: Aus dem uneinheitli-

chen Photolysat konnte nach säulenchromatographischer Aufarbeitung in 20proz. Ausbeute wiederum nur das Pyrazol **13**, also das Hydrolyseprodukt von **12A** bzw. **12B**, erhalten werden.

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Spektroskopische Daten (CDCl_3) des Pyrazols **12A** bzw. **12B**

	δ [ppm]		Kopplungskonstanten [Hz]			
	C ^a	148.5	P ¹ -C ^a	8.5	P ² -C ^a	126.6
	C ^b	136.2	P ¹ -C ^b	2.8	P ² -C ^b	13.9
	C ^c	153.4	P ¹ -C ^c	6.5	P ² -C ^c	6.5
	NMe ₂	43.1, 45.0				

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Prof. K. Fischer, Fachrichtung 17.3 – Kristallographie der Universität des Saarlandes, danken wir für den Zugang zum Einkristall-Diffraktometer.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mettler FP 5. – UV-Spektren: GCA/McPherson. – IR-Spektren: Perkin-Elmer IR 397. – ^1H -NMR-Spektren: Varian EM 390 (90 MHz), Bruker WP 200 (200 MHz); interner Standard TMS. – ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WP 200 (50.28 MHz); interner Standard TMS. – Elementaranalysen: Perkin-Elmer Elemental Analyzer 240. – Für alle Umsetzungen mit den Dikation-ethern **3** wurde trockenes Acetonitril (destilliert von P_2O_5) benutzt. Die säulenchromatographischen Trennungen wurden an Kieselgel Woelm (0.063–0.2 mm) durchgeführt. Die folgenden Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt: Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylformamidinium)ether-bis(trifluormethansulfonat) (**3a**)^{5b}; Bis(1,3-dimethylimidazolium-2-yl)ether-bis(trifluormethansulfonat) (**3b**)^{5b}; (Diazomethyl)phosphonsäure-dimethylester (**4a**)²⁶; (Diazomethyl)phenylphosphinsäure-methylester (**4b**)²⁷; (Diazomethyl)diphenylphosphanoxid (**4c**)²⁸.

Formamidinium-substituierte Diazoverbindungen **5**

Allgemeine Vorschrift: Zur auf 0°C gekühlten Lösung des Salzes **3a** bzw. **3b** (3.0 mmol) in 20 ml Acetonitril tropft man die Lösung von 3.0 mmol der Diazoverbindung **4** und 0.42 ml (3.0 mmol) Triethylamin in 10 ml Acetonitril. Danach rührt man noch 4 h bei Raumtemp., entfernt das Lösungsmittel bei 12 Torr, nimmt den Rückstand in 30 ml Dichlormethan auf und fällt nicht umgesetztes Salz **3** (ca. 10%) mit ca. 10 ml Ether aus. Die Lösung wird dann eingedampft, und der Rückstand wird mit 4 × 20 ml Ether digeriert, um den mitentstandenen Harnstoff und Teile des ebenfalls gebildeten Triethylammonium-trifluormethansulfonats zu entfernen. Das verbleibende orangefarbene Öl enthält neben **5** als Hauptverunreinigung Triethylammonium-trifluormethansulfonat.

In Abwandlung der allgemeinen Vorschrift wurde die Reaktion zwischen **3a** und **4c** bei –35°C durchgeführt. Danach ließ man die Lösung innerhalb von 4 h auf Raumtemp. kommen.

Die für die temperaturabhängigen NMR-Studien benötigten Proben von **5a** und **5d** wurden nicht mit Triethylamin, sondern mit Dicyclohexylamin als Base hergestellt. Der größte Teil des hierbei gebildeten Dicyclohexylammonium-bis(trifluormethansulfonats) wurde durch mehrfaches Digerieren des Rohöls mit Ether/Dichlormethan (4:1) entfernt.

2-Vinyl-2H-tetrazole **6** und **7**

{2-[1-(Dimethoxyphosphoryl)-2,2-bis(dimethylamino)vinyl]-2H-tetrazol-5-yl}phosphonsäure-dimethylester (**6a**): Zu einer Lösung von 1.54 g (3.0 mmol) **3a** in 20 ml Acetonitril tropft man bei

0°C eine Lösung von 0.90 g (6.0 mmol) **4a** und 1.05 ml (6.0 mmol) Ethyldiisopropylamin in 10 ml Acetonitril. Man läßt dann 20 h bei Raumtemp. rühren, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den verbleibenden Rückstand an 30 g Kieselgel mit 600 ml Aceton: 0.41 g (34%) blaßgelbes Pulver von **6a**, Schmp. 88°C (Essigester/Ether). — IR (KBr): 1555 s und 1528 vs (beide breit); 1431, 1409, 1394 alle m, 1268 vs (P=O), 1065–1015 cm⁻¹ vs (mehrere Banden, POC-Bereich). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.46 (s; NMe), 3.11 (s; NMe), 3.77 und 3.97 (jeweils d, ³J_{P,H} = 12 Hz; 3H, POMe).

C₁₁H₂₄N₆O₆P₂ (398.3) Ber. C 33.17 H 6.07 N 21.10 Gef. C 33.1 H 5.93 N 21.4

{2-[2,2-Bis(dimethylamino)-1-(methoxyphenylphosphoryl)vinyl]-2H-tetrazol-5-yl}phenylphosphinsäure-methylester (**6b**): 1.54 g (3.0 mmol) **3a** und 1.18 g (6.0 mmol) **4b** werden analog zur vorstehenden Vorschrift umgesetzt. Ausb. 0.55 g (37%) **6b** als farbloses Kristallpulver vom Schmp. 118°C (Zers.) nach Umkristallisieren aus Essigester/Ether. — IR (KBr): 1540 und 1521 (beide vs und breit); 1435, 1420, 1406 alle s; 1388 vs; 1242 und 1224 vs (P=O); 1038, 1032, 1021 cm⁻¹ vs (POC-Bereich). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.36 (s; 3H, NMe), 2.41 (s; 3H, NMe), 2.99 (s; 6H, NMe), 3.85 und 3.93 (jeweils d, ³J_{P,H} = 12 Hz; 3H, POMe), 7.0–8.2 (m; 10H, arom. H).

C₂₁H₂₈N₆O₄P₂ (490.4) Ber. C 51.43 H 5.75 N 17.14 Gef. C 51.3 H 5.73 N 17.3

{2-[2,2-Bis(dimethylamino)-1-(diphenylphosphoryl)vinyl]-2H-tetrazol-5-yl}diphenylphosphanoxid (**6c**): Zu einer auf –20°C gekühlten Lösung von 0.77 g (1.5 mmol) **3a** in 15 ml Acetonitril tropft man eine Lösung von 0.73 g (3.0 mmol) **4c** und 0.30 g (3.0 mmol) Triethylamin in 25 ml Acetonitril. Man läßt auf Raumtemp. kommen und rührt noch 30 min. Das Lösungsmittel wird bei 12 Torr entfernt und der verbleibende Rückstand an 160 g Kieselgel mit 600 ml Aceton aufgetrennt. Man erhält: a) 0.66 g (39%) Tetramethylharnstoff und b) 0.37 g (42%) **6c** als farblose Kristalle vom Schmp. 189–190°C (aus Aceton/Ether). — IR (KBr): 1545 (verbreitert), 1480, 1448, 1435, 1405, 1220, 1190, 1168, 1028, 1014 cm⁻¹ (alle s). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.42 und 2.84 (jeweils s; 6H, NMe), 7.2–7.9 (m; 10H, arom. H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 40.3 (NMe), 42.1 (NMe), 84.0 (d, ¹J_{P,C} = 141 Hz; C=C–PO), 128.2–136.1 (Aromaten-C), 160.4 (d, ¹J_{P,C} = 138 Hz; C-5), 166.9 (d, ²J_{P,C} = 15 Hz; C=C–PO).

C₃₁H₃₂N₆O₂P₂ (582.6) Ber. C 63.91 H 5.54 N 14.43 Gef. C 63.5 H 5.67 N 14.2

{2-[1-(Dimethoxyphosphoryl)-2,2-bis(dimethylamino)vinyl]-2H-tetrazol-5-yl}diphenylphosphanoxid (**7a**): Zur Lösung der nach der allgemeinen Vorschrift (s. o.) hergestellten Diazoverbindung **5a** in 20 ml Dichlormethan tropft man bei 0°C eine Lösung von 0.73 g (3.0 mmol) **4c** und 0.42 ml Triethylamin in 10 ml Dichlormethan, läßt dann noch 20 h bei Raumtemp. rühren, dampft i. Vak. ein und trennt den Rückstand an 50 g Kieselgel mit 1400 ml Aceton auf: 0.30 g (20%) **7a** als farbloses Kristallpulver, Schmp. 146°C (Zers.) nach Umkristallisieren aus Essigester/Ether. — IR (KBr): 1553 s, 1517 s; 1442, 1435, 1421, 1403, 1393 alle s; 1242 s; 1202 vs (P=O); 1117 s, 1052 s; 1015 cm⁻¹ vs (POC). — ¹H-NMR (90 MHz): δ = 2.37 und 3.07 (jeweils s; 6H, NMe), 3.69 (d, ³J_{P,H} = 11 Hz; 6H, POMe), 7.3–8.1 (m; 10H, arom. H).

C₂₁H₂₈N₆O₄P₂ (490.4) Ber. C 51.40 H 5.75 N 17.14 Gef. C 51.4 H 5.76 N 17.0

{2-[2,2-Bis(dimethylamino)-1-(methoxyphenylphosphoryl)vinyl]-2H-tetrazol-5-yl}diphenylphosphanoxid (**7b**): **5b** und **4c** werden miteinander umgesetzt wie vorstehend beschrieben. Man erhält 0.34 g (21%) **7b** als farbloses Pulver, Schmp. 147°C (Zers.) nach Umkristallisieren aus Essigester/Ether. — IR (KBr): 1542 s, 1515 s (beide breit); 1434 s (P–Phenyl), 1421 m, 1403 m, 1391 s, 1225 s; 1203 vs (P=O); 1121 vs; 1038 cm⁻¹ s (verbreitert, POC). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.40 und 3.01 (jeweils s; 6H, NMe), 3.83 (d, ³J_{P,H} = 12 Hz; POMe), 7.1–8.1 (m; 15H, arom. H).

C₂₆H₃₀N₆O₃P₂ (536.5) Ber. C 58.21 H 5.64 N 15.66 Gef. C 57.8 H 5.62 N 15.5

Thermolyse des 2-Vinyl-2H-tetrazols 6c

Methode A: Die Lösung von 1.00 g (1.7 mmol) **6c** in 30 ml wasserfreiem Mesitylen wird 3 h auf 140°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird dann bei 12 Torr abdestilliert, und der verbleibende Kristallbrei wird mit absol. Ether gewaschen. Es verbleiben 0.61 g (65%) 4,5-Bis(dimethylamino)-1,3-bis(diphenylphosphoryl)-1H-pyrazol (**12A**) [oder 3,4-Bis(dimethylamino)-1,5-bis(diphenylphosphoryl)-1H-pyrazol (**12B**)]; farbloses Pulver vom Schmp. 168°C. — IR (KBr): 1564 s; 1437 s (P—Phenyl); 1287 m; 1222 s und 1195 s (P=O), 1160 s, 1123 cm⁻¹ s. — UV (Acetonitril): λ_{\max} = 258 (ϵ = 5540), 265 (5485), 271.5 nm (4690). — ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.59 und 2.61 (jeweils s; 6H, NMe), 7.2–7.8 (m; 20H, aromat. H). — ¹³C-NMR: Siehe Tab. 3.

C₃₁H₃₂N₄O₂P₂ (544.6) Ber. C 67.14 H 5.82 N 10.10 Gef. C 67.3 H 5.87 N 10.1

Methode B: Die Lösung von 0.50 g (0.86 mmol) **6c** in 15 ml käuflichem 1,2-Dichlorbenzol wird 3 h auf 170°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird dann i. Wasserstrahlvak. abdestilliert, und der Rückstand wird an 40 g Kieselgel mit 700 ml Essigester chromatographiert. Man erhält 0.18 g (59%) 3,4-Bis(dimethylamino)-5-(diphenylphosphoryl)-1H-pyrazol [oder 4,5-Bis(dimethylamino)-3-(diphenylphosphoryl)-1H-pyrazol] (**13**); Schmp. 185°C (aus Essigester/Ether). — IR (KBr): 3160–2780 (NH, breit), 1572 s, 1434 s (P—Phenyl), 1176 cm⁻¹ vs (P=O). — UV (Acetonitril): λ_{\max} = 257.5 (ϵ = 4970), 264 (4840), 271 (4400), 295 nm (2640, Schulter). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.56 und 2.83 (jeweils s; 6H, NMe), 7.3–8.0 (m; 10H, aromat. H).

C₁₉H₂₃N₄OP (354.4) Ber. C 64.39 H 6.54 N 15.81 Gef. C 64.1 H 6.49 N 15.9

Hydrolyse von 12A (bzw. 12B): Man löst 0.33 g (0.6 mmol) **6c** in 15 ml Acetonitril, gibt 0.3 ml Wasser zu und rührt 9 h bei Raumtemp. Das Lösungsmittel wird dann i. Vak. entfernt und der Rückstand an 10 g Kieselgel mit 400 ml Essigester aufgetrennt: 0.17 g (81%) **13**; Schmp. 185°C (aus Essigester/Ether). Nach den spektroskopischen und analytischen Daten ist die Verbindung identisch mit der im vorangehenden Abschnitt beschriebenen.

Photolyse von 6c: Die Suspension von 0.50 g (0.85 mmol) **6c** in 40 ml wasserfreiem Benzol wird bestrahlt (λ > 280 nm), bis eine homogene Lösung entstanden ist (3 h). Danach entfernt man das Lösungsmittel und chromatographiert den uneinheitlichen Rückstand an 40 g Kieselgel mit 700 ml Essigester. Als einziges Produkt läßt sich Pyrazol **13** (0.06 g, 20%) gewinnen.

Röntgenstrukturanalyse von 6c²⁹⁾

Kristalldaten: C₃₁H₃₂N₄O₂P₂, M = 582.6; monoklin; a = 12.059(4), b = 14.296(5), c = 8.799(4) Å, β = 95.68(2)°; V_{El} = 1509.3(6) Å³; Raumgruppe $P2_1$ mit 2 Molekülen pro Elementarzelle; d_r = 1.282 g · cm⁻³.

Datensammlung: Kantenlängen des Meßkristalls 0.49 × 0.28 × 0.09 mm, Diffraktometer Philips PW 1100 (Mo-K α , Nb-Filter, Dreiwerte-Messung, Scanweite (1.20 + 0.35 tan Θ)°, Scangeschwindigkeit 1.0–1.8° min⁻¹). Im Bereich 1.20 < Θ < 22.0° wurden 3699 Reflexe einer Halbkugel vermessen; davon verblieben nach Mittelung 1938 nicht symmetrieverwandte Reflexe (R_{int} = 0.032). Drei Referenzreflexe zeigten über die Meßzeit eine Intensitätsabnahme von 1.3%, die linear korrigiert wurde. Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt (μ = 1.88 cm⁻¹).

Strukturlösung und -verfeinerung: Das Phasenproblem wurde mit MULTAN 77³⁰⁾ gelöst. Mit 287 Reflexen (E > 1.36) erhielt man ein Fragment von 20 Atomen, das in der üblichen Art erweitert wurde. Die Verfeinerung wurde mit einem Blockdiagonal-Least-Squares-Programm³¹⁾ durchgeführt. Schweratome wurden anisotrop, H-Atome isotrop mit fixiertem B (Temperaturfaktor ihrer Bindungspartner aus dem letzten isotropen Zyklus) verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte bei R = 0.038, R_w = $(\sum w \cdot \Delta^2 F / \sum w \cdot F_o^2)^{1/2}$ = 0.045 (w = 1 für F_o < 6.4, sonst w = 1/ F_o).

Tab. 4. Lagekoordinaten ($\times 10^4$) und thermische Parameter ($\times 10^4$) der Schweratome in **6c**. Standardabweichungen stehen in Klammern. Der Temperaturfaktor hat die Form: $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl)]$

Atom	x/a	y/b	z/c	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
P1	9606(1)	180(1)	2522(1)	52(1)	44(1)	102(2)	7(2)	28(2)	5(2)
P2	5459(1)	115(1)	-2053(1)	63(1)	67(1)	112(2)	-11(2)	-18(2)	9(3)
O1	10538(3)	465(3)	1692(4)	66(3)	75(3)	168(6)	1(4)	76(7)	23(6)
O2	4919(3)	808(4)	-3088(4)	94(4)	95(3)	158(6)	12(6)	-55(6)	38(8)
N1	7163(4)	1833(3)	3573(5)	67(4)	56(3)	174(8)	24(5)	34(9)	-44(8)
N2	9025(4)	2023(3)	4394(5)	87(4)	40(2)	123(6)	-7(5)	-1(8)	-18(7)
N3	7842(3)	911(3)	940(4)	50(3)	46(2)	101(5)	-15(5)	22(6)	-16(6)
N4	7957(5)	1559(4)	-96(6)	82(5)	52(3)	107(7)	-61(7)	-49(9)	69(8)
N5	7216(4)	1385(4)	-1240(6)	115(5)	83(4)	162(8)	-63(7)	-39(10)	82(9)
N6	7041(3)	308(3)	484(5)	77(3)	49(3)	130(6)	-37(5)	-26(7)	30(7)
C1	10095(4)	58(4)	4560(5)	79(4)	36(3)	126(7)	7(6)	-5(9)	-17(9)
C2	9253(5)	-79(4)	5646(6)	116(5)	46(4)	130(8)	3(7)	32(11)	13(9)
C3	9719(6)	-130(5)	7199(7)	156(8)	62(4)	122(9)	-25(9)	-7(13)	33(10)
C4	10835(7)	-78(5)	7662(7)	201(9)	57(5)	140(9)	-8(10)	-18(15)	4(10)
C5	11606(6)	55(6)	6600(7)	171(7)	85(5)	301(12)	35(10)	-152(15)	-26(15)
C6	11223(5)	117(5)	5023(6)	96(5)	57(3)	162(8)	14(8)	-59(10)	-35(12)
C7	9189(4)	-96(4)	1857(5)	74(4)	49(3)	95(7)	28(6)	25(9)	4(8)
C8	8235(5)	-138(4)	2297(6)	98(5)	43(3)	141(9)	6(6)	33(11)	-6(9)
C9	7924(6)	-2273(4)	1818(7)	128(6)	42(3)	180(10)	-22(8)	36(13)	-39(10)
C10	8595(6)	-2761(4)	868(7)	138(7)	52(4)	147(9)	20(8)	-47(13)	-16(10)
C11	9517(6)	-2363(4)	429(6)	127(6)	58(4)	121(9)	77(8)	-28(11)	-68(9)
C12	9636(5)	-147(4)	6303(6)	63(5)	67(4)	93(7)	48(7)	13(9)	6(8)
C13	8505(4)	908(4)	2383(5)	57(4)	42(3)	87(6)	-3(6)	14(8)	-9(7)
C14	8226(4)	1585(4)	3433(6)	64(4)	37(3)	114(7)	-9(5)	23(9)	19(8)
C15	6864(7)	2792(6)	3895(10)	133(8)	91(6)	293(16)	104(11)	-3(18)	-70(16)
C16	6226(5)	1190(6)	3367(8)	76(5)	106(6)	230(12)	-6(9)	80(13)	-37(14)
C17	8835(6)	2265(5)	5947(7)	144(7)	57(4)	135(9)	20(9)	20(13)	-48(10)
C18	10103(5)	2308(4)	3946(7)	78(5)	54(4)	205(11)	-35(7)	-3(12)	-11(10)
C19	6667(4)	613(4)	-885(6)	61(4)	48(3)	111(7)	-1(6)	21(9)	11(8)
C20	6047(4)	-868(5)	-2992(6)	74(5)	74(4)	101(8)	-45(7)	38(9)	-19(9)
C21	6893(5)	-1473(5)	-2208(7)	95(5)	74(4)	148(9)	4(8)	19(11)	-13(10)
C22	7162(5)	-2274(6)	-3090(8)	122(7)	86(5)	189(11)	15(9)	65(14)	-59(13)
C23	6677(5)	-2469(6)	-4445(8)	126(7)	95(5)	205(11)	40(10)	125(15)	-95(14)
C24	5906(6)	-1882(6)	-5187(8)	104(6)	117(6)	167(11)	-47(10)	65(13)	-102(13)
C25	5594(5)	-1090(5)	-4474(6)	95(5)	92(5)	114(8)	-49(9)	46(11)	-4(11)
C26	4647(4)	-324(6)	-642(6)	57(4)	77(4)	128(8)	-18(7)	-25(9)	-29(10)
C27	3894(5)	-772(7)	-115(8)	72(5)	137(7)	206(11)	63(11)	28(11)	45(16)
C28	4732(6)	-1230(5)	-53(8)	123(7)	76(5)	200(11)	-46(9)	93(14)	-10(12)
C29	3207(5)	-12(9)	982(9)	83(6)	198(11)	240(13)	99(15)	82(14)	90(22)
C30	4056(7)	-1511(7)	1043(9)	140(8)	121(7)	228(14)	-90(13)	41(17)	67(16)
C31	3280(6)	-898(9)	1510(9)	83(6)	192(10)	232(14)	-58(13)	30(15)	86(21)

- 1) 1a) 57. Mitteil.: *M. Böhshar, G. Maas, H. Heydt und M. Regitz*, *Tetrahedron*, zur Publikation eingereicht. — 1b) 4. Mitteil.: *G. Maas und B. Feith*, *Synth. Commun.*, im Druck.
- 2) *M. Regitz und G. Maas*, *Aliphatic Diazo Compounds — Syntheses and Properties*, Kap. B10, Academic Press, San Francisco 1985.
- 3) *M. Böhshar, H. Heydt und M. Regitz*, *Chem. Ber.* **117**, 3093 (1984).
- 4) *M. Böhshar, G. Maas, H. Heydt und M. Regitz*, *Tetrahedron*, im Druck.
- 5a) *P. J. Stang, G. Maas und T. E. Fisk*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6361 (1980). — 5b) *P. J. Stang, G. Maas, D. L. Smith und J. A. McCloskey*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4837 (1981).
- 6a) *K. Bott*, *Angew. Chem.* **91**, 379 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 259 (1979). — 6b) *K. Bott*, in *The Chemistry of Functional Groups* (Hrsg. *S. Patai und Z. Rappoport*), Supplement C, Teil 1, S. 671, Wiley, New York 1983.
- 7) *I. Szele, M. Tencer und H. Zollinger*, *Helv. Chim. Acta* **66**, 1691 (1983).
- 8) *H. S. Gutowsky und C. H. Holm*, *J. Chem. Phys.* **25**, 1228 (1956).
- 9) *T. Gramstad, S. Husebye und J. Saebø*, *Tetrahedron Lett.* **24**, 3919 (1983).
- 10) *I. Wennerbeck und J. Sandström*, *Org. Magn. Reson.* **4**, 783 (1972).
- 11) *J. Sandström*, *Top. Stereochem.* **14**, 83 (1983).
- 12) *J. Sandström und U. Sjöstrand*, *Tetrahedron* **34**, 371 (1978).
- 13) Cyclische Ketenaminale **9** können bei Vorhandensein guter Akzeptorsubstituenten X und Y als „permanent verdrehte“ Olefine vorliegen¹¹⁾. In manchen Fällen ist die sterische Barriere für den Durchgang des Akzeptorteils durch die Doppelbindungsebene so groß, daß er nur mehr oder weniger stark um eine um 90° gegenüber dieser Ebene gedrehte Anordnung pendelt. Bei ungleichen Substituenten X und Y bleiben dann Ober- und Unterseite des Imidazolidin-Ringes permanent verschieden, d.h. die NCH₂-Protonen ergeben ein AA'/BB'-Muster im ¹H-NMR-Spektrum. Die Diazoverbindungen **5d**–**f** scheinen dieser Kategorie nicht anzugehören, da man in allen Fällen nur jeweils ein verbreitertes Singulett für NCH₂ beobachtet. Zufällige Äquivalenz in allen drei Fällen ist unwahrscheinlich.
- 14) *D. Adhikavala und K. Venkatesan*, unveröffentlicht; zitiert in Lit.¹¹⁾, Tab. 19.
- 15) *N. F. Woolsey und M. H. Khalil*, *J. Org. Chem.* **37**, 2405 (1972).
- 16) *W. Disteldorf und M. Regitz*, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 225.

- 17) *R. Huisgen und H. J. Koch*, Liebigs Ann. Chem. **591**, 200 (1955).
18) *W. Kirmse und O. Schnurr*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 3539 (1977).
19) 19a) *R. Huisgen und I. Ugi*, Angew. Chem. **68**, 705 (1956). – 19b) *I. Ugi, R. Huisgen, K. Clusius und M. Vecchi*, Angew. Chem. **68**, 753 (1956).
20) 20a) *R. Huisgen*, Angew. Chem. **72**, 359 (1960). – 20b) *R. Huisgen, J. Sauer und M. Seidel*, Chem. Ber. **94**, 2503 (1961). – 20c) *R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich und H. Knupfer*, Tetrahedron **17**, 3 (1962). – 20d) *R. Huisgen*, Angew. Chem. **75**, 604 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 565 (1963).
21) *R. Huisgen, J. Sauer, H. J. Sturm und J. H. Markgraf*, Chem. Ber. **93**, 2106 (1960).
22) *R. Huisgen, J. Sauer und M. Seidel*, Chem. Ber. **93**, 2885 (1960).
23) 23a) *A. Hartmann und M. Regitz*, Phosphorus **5**, 21 (1974). – 23b) *U. Felcht und M. Regitz*, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 1309. – 23c) *U. Felcht und M. Regitz*, Chem. Ber. **109**, 3675 (1976). – 23d) *U. Felcht und M. Regitz*, Angew. Chem. **88**, 377 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 378 (1976).
24) *M. Casey, C. J. Moody und C. W. Rees*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, 1083.
25) 25a) *K. von Auwers und K. Dietrich*, J. Prakt. Chem. **139**, 65 (1934). – 25b) *A. S. Katner*, J. Org. Chem. **38**, 825 (1973).
26) *D. Seyferth, R. S. Marmor und P. Hilbert*, J. Org. Chem. **36**, 1379 (1971).
27) *U. Felcht und M. Regitz*, Chem. Ber. **108**, 2040 (1975).
28) *M. Regitz, A. Liedhegener, U. Eckstein, M. Martin und W. Anschütz*, Liebigs Ann. Chem. **748**, 207 (1971).
29) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50876, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
30) MULTAN 77. – *P. Main, L. Lessinger, M. M. Woolfson, G. Germain und J. P. Declercq*, Universitäten von York (England) und Louvain (Belgien).
31) BLKLS – *M. W. Bartlett*, ETH Zürich (Schweiz) 1972.

[174/84]