

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

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

Gerhard Maas*, Helmut Gümber, 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 modifzierten 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.

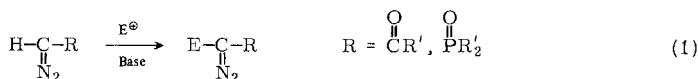
Investigations on Diazo Compounds and Azides, 58^{1a)}

Dication Ethers, 5^{1b)}

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

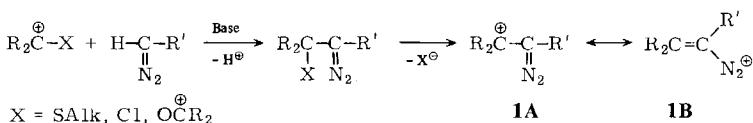
Electrophilic diazoalkane substitution of diazophosphoryl compounds **4a – c** by bis(formamidinium) ethers **3a, b** leads to formamidinium-substituted (diazomethyl)phosphoryl compounds **5**. These can also be considered as alkenediazonium salts, but the contribution from this resonance structure is 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-



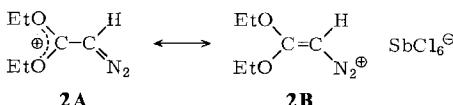
substituierten Diazoverbindungen zu gelangen (Schema 1). Die ambidenten Kationen werden jedoch an C-5 und nicht an der die Austrittsgruppe tragenden C-7-Position angegriffen.

Schema 1



Mit den Biscarbenium-ethern („Dikation-ether“), für die wir kürzlich einen einfachen Syntheseweg gefunden haben⁵⁾, stand nun ein neuer Typ substituierter 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.

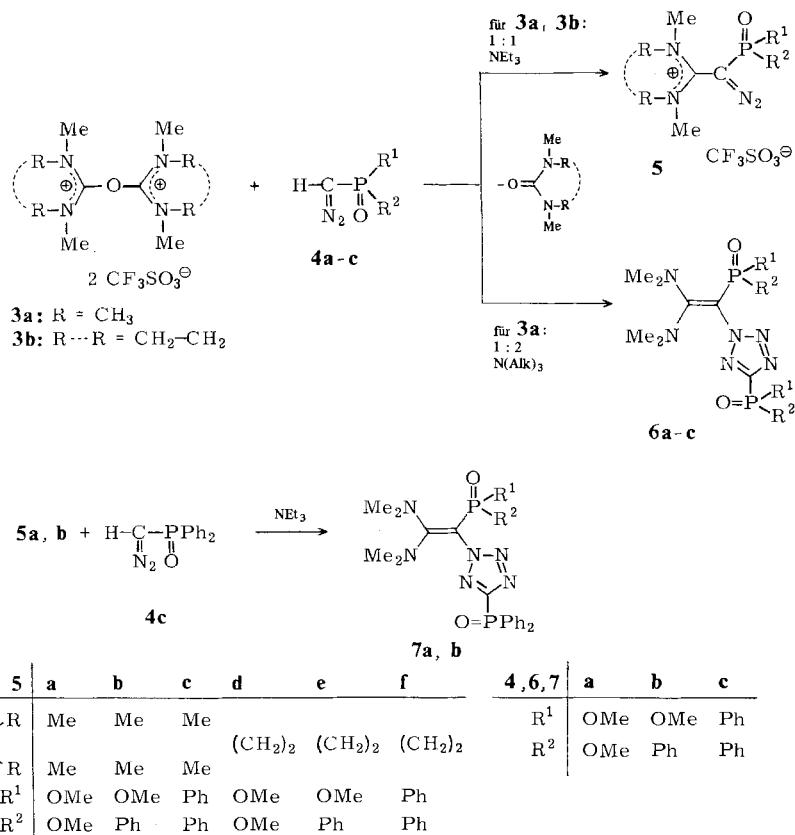
Ein reizvoller Aspekt der Kation-substituierten Diazoverbindungen ist die Mesomerie **1A** ↔ **1B**, d. h., sie lassen sich auch als Olefindiazonium-Ionen auffassen. Über Eigenschaften und Reaktivität typischer Olefindiazonium-Salze ist trotz zweier Übersichtsartikel⁶⁾ bisher nur relativ wenig bekannt. 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 entstandene Triethylammonium-triflat läßt sich nur teilweise mit Ether extrahieren, so daß die Diazoverbindungen **5** nur im Gemisch mit dem Ammoniumsalz als gelbe Öle 'H-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.

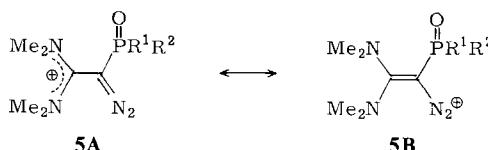
Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Daten der Diazoverbindungen **5**

	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS als Standard, δ in ppm)				IR (Film, Werte in cm^{-1})
	NMe	NCH_2	OCH ₃ ^{a)}	Phenyl	
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, $^3J_{\text{P},\text{H}} = 12.0$ Hz.

Die spektroskopischen Daten (Tab. 1) zeigen an, daß zum Bindungszustand von **5** die Resonanzformeln **5A** und **5B** – Formamidinium-substituierte Diazoverbindungen 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 $10 - 35 \text{ cm}^{-1}$ 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 dürften⁶. 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 $^1\text{H-NMR}$ -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- $^1\text{H-NMR}$ -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 $k = 2.22 \Delta v^8$ 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-

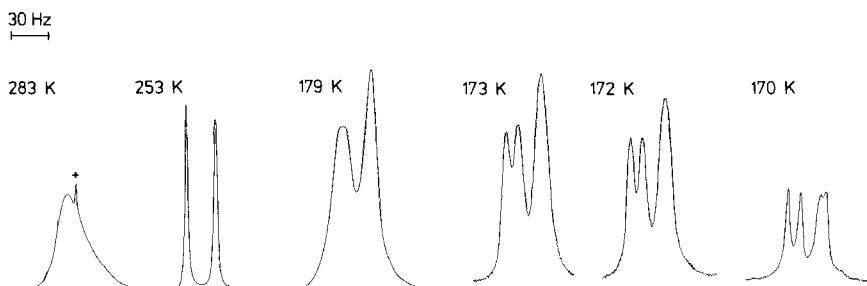
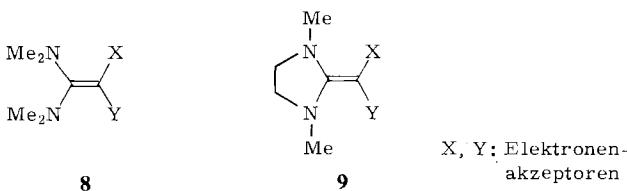


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der NMe-Resonanzen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5a** (Lösungsmittel CD_2Cl_2). Das mit + gekennzeichnete Signal röhrt von einer Verunreinigung her

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⁾ ($^{13}\text{C-NMR}$: Koaleszenz bei 247 K, $\delta v = 40.81 \text{ Hz}$, $\Delta G^\ddagger = 50.8 \text{ kJ mol}^{-1}$). Der ΔG^\ddagger -Wert für die C/C -Rotation ist vereinbar mit einem Bindungszustand **5A** mit gegeneinander verdrillten 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^+ -Funktion ein ganz vorzüglicher Elektronenakzeptor ist.



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5d** findet man bei Raumtemperatur nur ein Signal für beide NMe -Gruppen, und auch die NCH_2 -Gruppen sind nur als verbreitetes, 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** ($X = \text{Ph}$, $Y = \text{CN}$) 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(tetramethylformamidinium)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-2H-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 NEt_3 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 Formamidinium-substituierten Diazoverbindungen **5** durchlaufen wird, läßt sich plausibel machen, indem man **5a** und **5b** in Gegenwart von NEt_3 mit dem (Diazomethyl)phosphoranoxid **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 Formamidinium-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 N_2 -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 $\text{C}(13)=\text{C}(14)$, die typisch für ein Push-pull-Olefin mit Ketenaminal-Teilstruktur ist: Die beiden Teilebenen $\text{N}(1)-\text{C}(14)-\text{N}(2)$ und $\text{P}(1)-\text{C}(13)-\text{N}(3)$ sind um 34° gegenüberliegender verdrillt, der Abstand $\text{C}(13)-\text{C}(14)$ beträgt 1.402 \AA , der mittlere $\text{C}-\text{N}$ -

Tab. 2. Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] in **6c**

Bindungslängen		Bindungswinkel									
P1 - O1	1.478(4)	P2 - O2	1.475(5)	O1-P1-C1	111.1(2)	P1-C1-C2	123.9(4)	P1 - C7 - C8	123.9(4)		
P1 - C1	1.813(5)	P2 - C19	1.806(5)	O1-P1-C7	109.9(2)	P1-C1-C6	116.6(4)	P1 - C7 - C12	118.2(4)		
P1 - C7	1.818(6)	P2 - C20	1.790(6)	O1-P1-C13	117.9(2)	C2-C1-C6	119.5(5)	C8 - C7 - C12	117.8(5)		
P1 - C13	1.761(5)	P2 - C26	1.797(6)	C1-P1-C7	106.1(2)	C1-C2-C3	121.0(6)	C7 - C8 - C9	121.6(5)		
C1 - C2	1.384(8)	C20-C21	1.401(9)	C1-P1-C13	105.4(2)	C2-C3-C4	119.9(6)	C8 - C9 - C10	120.1(6)		
C2 - C3	1.383(8)	C21-C22	1.375(10)	C7-P1-C13	105.7(2)	C3-C4-C5	120.6(6)	C9 - C10 - C11	119.4(6)		
C3 - C4	1.375(11)	C22-C23	1.369(10)			C4-C5-C6	119.0(6)	C10-C11-C12	120.9(5)		
C4 - C5	1.392(11)	C23-C24	1.369(12)			C5-C6-C1	120.0(6)	C11-C12-C7	120.1(6)		
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)	P2 - C20-C21	123.8(4)	P2 - C26-C27	117.6(5)		
C7 - C8	1.388(8)	C26-C27	1.370(10)	O2 - P2-C20	115.0(3)	P2 - C20-C25	118.6(5)	P2 - C26-C28	123.5(5)		
C8 - C9	1.386(8)	C27-C29	1.381(10)	O2 - P2-C26	112.8(3)	C21-C20-C25	117.4(6)	C27-C26-C28	118.8(6)		
C9 - C10	1.373(9)	C29-C31	1.355(17)	C19-P2-C20	105.5(2)	C20-C21-C22	121.6(6)	C26-C27-C29	121.0(9)		
C10-C11	1.381(10)	C31-C30	1.371(15)	C19-P2-C26	102.5(2)	C21-C22-C23	118.6(7)	C27-C29-C31	119.3(8)		
C11-C12	1.388(9)	C30-C28	1.380(10)	C20-P2-C26	107.7(3)	C22-C23-C24	121.5(7)	C29-C31-C30	121.5(7)		
C12-C17	1.404(7)	C28-C26	1.397(10)			C23-C24-C25	119.8(6)	C31-C30-C28	119.3(8)		
						C24-C25-C20	121.0(6)	C30-C28-C26	120.0(7)		
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)	C14-N1-C15	121.8(5)	C13-N3 - N4	121.6(4)		
N3 - N4	1.315(6)	N1 - C16	1.471(9)	P1 - C13-N3	116.3(3)	C14-N1-C16	123.5(5)	C13-N3 - N6	126.4(4)		
N4 - N5	1.301(7)	C14-N2	1.368(7)	N3 - C13-C14	115.4(4)	C15-N1-C16	114.6(5)	N4 - N3 - N6	112.0(4)		
N5 - C19	1.342(7)	N2 - C17	1.440(7)	C13-C14-N1	122.3(5)	C14-N2-C17	121.5(5)	N3 - N4 - N5	106.6(4)		
C19-N6	1.313(6)	N2 - C18	1.456(7)	C13-C14-N2	121.5(4)	C14-N2-C18	123.9(4)	N4 - N5 - C19	107.3(4)		
N6 - N3	1.328(6)			N1 - C14-N2	116.2(5)	C17-N2-C18	114.6(5)	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°, $d(C=C) = 1.406$ Å, $d(C-N) = 1.348$ Å. Der Tetrazolring steht annähernd senkrecht ($\pm 83.6^\circ$) 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.

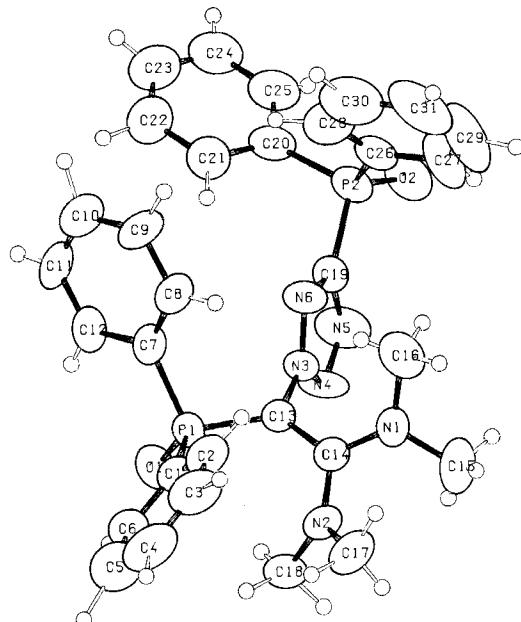


Abb. 2. ORTEP-Plot von **6c**. Die Schwingungsellipsoide geben eine 50proz. Wahrscheinlichkeit wieder

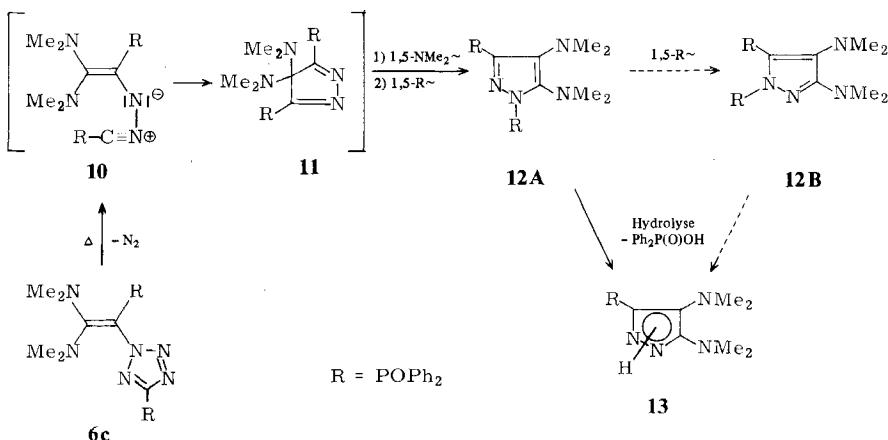
Die Tetrazol-Bildung aus **4** und **5** hat keine Vorläufer: Die basenkatalysierte Dimerisierung von Carbonyl-¹⁵⁾ oder Phosphoryl-¹⁶⁾substituierten Diazomethanen führt zu 1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazinen, allerdings müssen stärkere Basen (z. B. KOH/CH₃OH) als in unserem Fall benutzt werden. Die Kupplung 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*-Imidoylnitrilimin \rightarrow 1,2,4-Triazol²²⁾.

Die Thermolyse von **6c** in wasserfreiem Mesitylen bei 140°C führt unter N_2 -Entwicklung zum *1H*-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** hydrolyseren. 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 N_2 -Abspaltung zum *N*-Vinylnitrilimin **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 *4H*-Indazolen bei der Bestrahlung von 1-Vinyltetrazolen²⁴⁾. **11** geht jedoch unter den Reaktionsbedingungen spontan durch sukzessive 1,5- NMe_2 - und 1,5- POPh_2 -Verschiebung in das unsymmetrische Pyrazol **12** über. Die Isomerisierung von Pyrazoleninen zu *1H*-Pyrazolen durch C \rightarrow N-Verschiebung von Phosphorylgruppen ist wohlbekannt; sie läuft schon bei Raumtemperatur ab^{23a)}.

Ob das isolierte *1H*-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- NMe_2 - und 1,3- POPh_2 -Verschiebung gebildet werden. Von *N*-acylierten²⁵⁾ und von *N*-phosphorylierten^{23a)} *1H*-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 $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und UV-Daten von **12** sind jedoch für eine sichere Unterscheidung nicht aussagekräftig; auch die chemischen Verschiebungen und insbesondere die Kopplungen von P^1 mit den Ringkohlenstoffen im $^{13}\text{C-NMR}$ -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 *1H*-Tetrazol erfolgt. Unter N_2 -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-dimethylimidazolinium-2-yl)ether-bis(trifluormethansulfonat) (**3b**)^{5b}; (Diazomethyl)phosphonsäure-dimethylester (**4a**)²⁶; (Diazomethyl)phenylphosphinsäure-methylester (**4b**)²⁷; (Diazomethyl)diphenylphosphinoxid (**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 röhrt 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-2*H*-tetrazole **6** und **7**

{2-[1-(Dimethoxyphosphoryl)-2,2-bis(dimethylamino)vinylyl]-2*H*-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 ($\text{P}=\text{O}$), 1065 – 1015 cm^{-1} vs (mehrere Banden, POC-Bereich). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 2.46 (s; NMe), 3.11 (s; NMe), 3.77 und 3.97 (jeweils d, $^3J_{\text{P},\text{H}} = 12$ Hz; 3H, POMe).

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_6\text{P}_2$ (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 ($\text{P}=\text{O}$); 1038, 1032, 1021 cm^{-1} vs (POC-Bereich). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 2.36 (s; 3H, NMe), 2.41 (s; 3H, NMe), 2.99 (s; 6H, NMe), 3.85 und 3.93 (jeweils d, $^3J_{\text{P},\text{H}} = 12$ Hz; 3H, POMe), 7.0 – 8.2 (m; 10H, aromat. H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4\text{P}_2$ (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}diphenylphosphinoxid (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 röhrt 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). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 2.42 und 2.84 (jeweils s; 6H, NMe), 7.2 – 7.9 (m; 10H, aromat. H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 40.3 (NMe), 42.1 (NMe), 84.0 (d, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 141$ Hz; C=C–PO), 128.2 – 136.1 (Aromaten-C), 160.4 (d, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 138$ Hz; C-5), 166.9 (d, $^2J_{\text{P},\text{C}} = 15$ Hz; C=C–PO).

$\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2$ (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}diphenylphosphinoxid (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. röhren, 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 ($\text{P}=\text{O}$); 1117 s, 1052 s; 1015 cm^{-1} vs (POC). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): δ = 2.37 und 3.07 (jeweils s; 6H, NMe), 3.69 (d, $^3J_{\text{P},\text{H}} = 11$ Hz; 6H, POMe), 7.3 – 8.1 (m; 10H, aromat. H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4\text{P}_2$ (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}diphenylphosphinoxid (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 ($\text{P}-\text{Phenyl}$), 1421 m, 1403 m, 1391 s, 1225 s; 1203 vs ($\text{P}=\text{O}$); 1121 vs; 1038 cm^{-1} s (verbreitert, POC). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 2.40 und 3.01 (jeweils s; 6H, NMe), 3.83 (d, $^3J_{\text{P},\text{H}} = 12$ Hz; POMe), 7.1 – 8.1 (m; 15H, aromat. H).

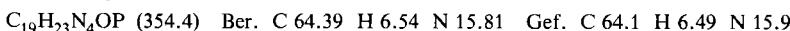
$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_3\text{P}_2$ (536.5) Ber. C 58.21 H 5.64 N 15.66 Gef. C 57.8 H 5.62 N 15.5

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): $\lambda_{\text{max}} = 258$ ($\epsilon = 5540$), 265 (5485), 271.5 nm (4690). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.59$ und 2.61 (jeweils s; 6H, NMe), 7.2 – 7.8 (m; 20H, aromat. H). – ¹³C-NMR: Siehe Tab. 3.



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): $\lambda_{\text{max}} = 257.5$ ($\epsilon = 4970$), 264 (4840), 271 (4400), 295 nm (2640, Schulter). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.56$ und 2.83 (jeweils s; 6H, NMe), 7.3 – 8.0 (m; 10H, aromat. H).



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 röhrt 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 ($\lambda > 280$ 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: C₃₁H₃₂N₆O₂P₂, $M = 582.6$; monoklin; $a = 12.059(4)$, $b = 14.296(5)$, $c = 8.799(4)$ Å, $\beta = 95.68(2)^\circ$; $V_{\text{El}} = 1509.3(6)$ Å³; Raumgruppe P₂₁ mit 2 Molekülen pro Elementarzelle; $d_t = 1.282$ 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 ($R_{\text{Int}} = 0.032$). Drei Referenzreflexe zeigten über die Meßzeit eine Intensitätsabnahme von 1.3%, die linear korrigiert wurde. Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt ($\mu = 1.88$ 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: $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2/2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl)]$

Atom	x/a	y/b	z/c	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
P1	9686(1)	180(1)	25221(1)	52(1)	44(1)	102(2)	7(2)	28(2)	5(2)
P2	5493(1)	115(1)	-20531(1)	63(1)	67(1)	112(2)	-11(2)	-18(2)	9(3)
O1	10638(3)	465(3)	16924(4)	66(3)	75(3)	168(6)	1(4)	76(7)	23(6)
O2	4919(3)	808(4)	-30884(4)	94(4)	95(3)	158(6)	12(6)	-55(8)	38(8)
N1	7168(4)	1833(3)	35731(5)	67(4)	56(3)	174(8)	24(5)	34(9)	-44(8)
N2	9025(4)	2023(3)	43945(4)	87(4)	40(2)	123(6)	-7(5)	-1(8)	-18(7)
N3	7842(3)	911(3)	940(4)	90(3)	46(2)	101(5)	-15(5)	22(6)	-16(6)
N4	7557(5)	1559(4)	-86(6)	82(5)	52(3)	107(7)	-81(7)	-49(9)	69(8)
N5	7234(4)	1304(6)	-1240(6)	115(5)	83(4)	162(8)	-63(7)	-39(10)	82(9)
N6	7041(3)	389(3)	484(6)	77(3)	49(3)	130(6)	-37(5)	-26(7)	30(7)
C1	10095(4)	58(4)	4560(5)	79(4)	46(3)	126(7)	7(6)	-5(9)	-17(9)
C2	9353(5)	-79(4)	5646(5)	116(5)	46(3)	138(8)	3(7)	32(11)	13(9)
C3	9719(6)	-150(5)	7189(7)	168(8)	62(4)	122(9)	-28(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)	-961(4)	1857(5)	74(4)	49(3)	95(7)	25(6)	25(9)	4(8)
C8	8235(5)	-1381(4)	2297(6)	98(5)	43(3)	141(9)	8(6)	33(11)	-6(9)
C9	7924(6)	-2273(4)	1618(7)	128(6)	42(3)	180(10)	-22(8)	36(13)	-39(10)
C10	8517(6)	-2761(4)	8687(7)	138(7)	52(4)	147(9)	20(8)	-47(13)	-16(10)
C11	9517(6)	-1473(4)	462(5)	127(6)	58(4)	138(8)	77(8)	-26(11)	-68(9)
C12	9836(5)	-1473(4)	903(5)	83(5)	61(3)	93(7)	48(7)	15(8)	-9(7)
C13	8505(4)	908(4)	2383(5)	57(4)	42(3)	87(6)	-3(5)	14(8)	-9(7)
C14	8262(4)	1585(4)	3433(6)	64(4)	37(3)	102(7)	-9(4)	23(9)	19(8)
C15	6864(7)	292(6)	3895(10)	133(8)	91(6)	293(16)	104(11)	-3(8)	-70(16)
C16	6226(5)	1180(6)	3367(8)	76(5)	106(6)	230(12)	-6(9)	80(13)	-37(14)
C17	8835(6)	2265(5)	5944(7)	144(7)	57(4)	135(9)	10(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	6687(4)	613(4)	-885(6)	61(4)	48(3)	111(7)	-1(6)	21(9)	11(8)
C20	6047(4)	-2992(6)	74(5)	74(4)	101(8)	-45(7)	38(9)	-19(9)	
C21	66831(5)	-1473(5)	-22897(7)	95(5)	74(4)	148(9)	4(8)	19(11)	-13(10)
C22	7162(3)	-2374(6)	-3000(8)	122(7)	86(5)	189(11)	15(9)	69(14)	-59(13)
C23	6677(6)	-2484(6)	-464(8)	126(7)	95(5)	205(11)	-40(10)	125(15)	-95(14)
C24	5906(6)	-1882(4)	-5187(6)	104(6)	116(6)	167(11)	-47(10)	65(13)	-102(13)
C25	5594(5)	-1090(5)	-4474(6)	95(5)	92(5)	118(8)	-49(9)	46(11)	-4(11)
C26	4647(4)	-324(5)	-642(6)	57(4)	77(4)	128(9)	-18(7)	-28(11)	-25(10)
C27	3884(5)	272(7)	-118(5)	72(5)	137(7)	206(11)	63(11)	28(11)	45(16)
C28	4733(6)	-1230(5)	-53(8)	123(7)	78(5)	200(11)	-46(9)	93(14)	-10(12)
C29	3207(5)	-12(9)	982(9)	33(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	3288(6)	-698(9)	1510(8)	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.
- 5) 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).
- 6) 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 verdrillte“ 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 verbreiteretes Singulett für NCH₂ beobachtet. Zufällige Äquivalenz in allen drei Fällen ist unwahrscheinlich.
- 14) D. Adhikesavalu 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]