

Dialkylamino-substituierte Ethylendiazoniumsalze

Kaspar Bott

Hauptlaboratorium der BASF Aktiengesellschaft,
D-6700 Ludwigshafen

Eingegangen am 6. Mai 1987

Die Synthese der Ethylendiazoniumsalze **2**, **4** und **6** mit Dialkylamino-Substituenten in Konjugation zur Diazoniumgruppe wird beschrieben. Diese Verbindungen erleiden mit starken Säuren wie Methansulfonsäure eine unter Stickstoffabspaltung ablaufende Zersetzung. Durch die Einwirkung katalytischer Mengen Base läßt sich ein Gleichgewicht zwischen den Diazonium-tetraphenylboraten **2b** bzw. **4b** und den thermisch stabilen α -Diaoethenen **10** bzw. **11** einstellen. Das mit den α -Diazocarbonylverbindungen besonders nahe verwandte **2a** reagiert schon bei Raumtemperatur mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester und bildet im Sinne einer 1,3-dipolaren Cycloaddition das Pyrazolcarbamidinium-hexachloroantimonat **13**.

Mit der synthetischen Erschließung isolierbarer Ethylendiazoniumsalze ist es zum ersten Male möglich geworden, die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster an der olefinischen Doppelbindung systematisch zu studieren^{1,2,3}. Kennzeichnend für die meisten der bisher bekannten Olefindiazoniumsalze ist ihre besondere Stabilität gegenüber starken Säuren (wie z. B. Hexachloroantimonsäure oder Schwefelsäure), die mit einer hohen Reaktivität gegenüber nucleophilen Agentien einhergeht. Wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, läßt sich durch die Einführung von Dialkylaminosubstituenten in Konjugation zur N_2 -Gruppe das chemische Eigenschaftsbild der Ethylendiazonium-Ionen so weit verändern, daß diese — ähnlich wie α -Diazocarbonylverbindungen — a) bei der Einwirkung von Mineralsäuren Stickstoff freisetzen, b) im Sinne eines Säure/Base-Gleichgewichts ohne N_2 -Eliminierung deprotoniert werden und c) sich bei Raumtemperatur nach dem Prinzip der 1,3-dipolaren Cycloaddition an Acetylendicarbonsäureester anlagern können.

Synthese der Olefindiazoniumsalze

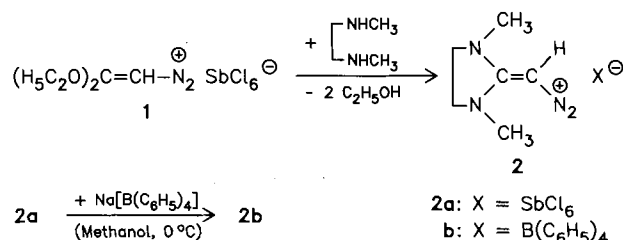
Die Salze des 2,2-(*N,N'*-Dimethylethylendiamino)ethylendiazonium-Ions (**2**) werden durch Umsetzung von 2,2-Diethoxyethylendiazonium-hexachloroantimonat (**1**) mit *N,N'*-Dimethylethylendiamin in Dichlormethan bei -60°C synthetisiert. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes mit Methanol erlaubt es, das Diazonium-Ion **2** sowohl mit dem säurestabilen Hexachloroantimonat-Anion (**2a**) als auch mit dem alkalibeständigen Tetraphenylborat-Anion (**2b**) zu isolieren⁴.

Die Erzeugung von **2** setzt eine besondere Aktivierung der olefinischen Doppelbindung durch den Diazoniumstickstoff in **1** voraus, damit beide Alkoxyreste gegen sekundäre Aminogruppen austauschbar werden. Darüber hinaus ist eine solche Folge von Substitutionsreaktionen bei der Verwendung von *N,N'*-Dimethylethylendiamin als nucleophile Komponente besonders begünstigt, weil hier der Ersatz der

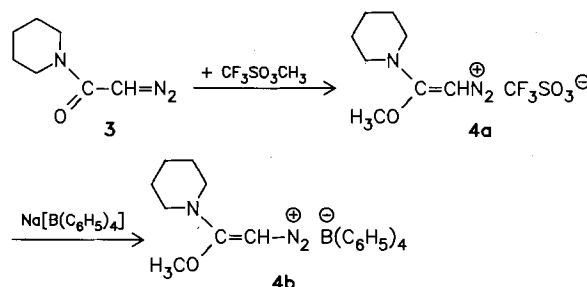
Dialkylamino-Substituted Ethylendiazonium Salts

The preparation of ethylendiazonium salts **2**, **4**, and **6** bearing dialkylamino substituents in conjugation with the diazonium group is described. When treated with strong acids, e. g. methanesulfonic acid, these salts decompose with evolution of nitrogen. On reacting with bases as catalyst the diazonium tetraphenylborates **2b** and **4b** equilibrate with thermally stable α -diaoethenes **10** and **11**, respectively. Depending on its special relationship to the α -diazocarbonyl compounds, **2a** undergoes a 1,3-dipolar cycloaddition to dimethyl acetylenedicarboxylate at room temperature with formation of the pyrazolocarbamidinium hexachloroantimonate **13**.

zweiten Ethoxygruppe intramolekular abläuft. Damit wird verständlich, weshalb die im folgenden Abschnitt erläuterte Einwirkung von Piperidin auf 2-Methoxy-2-piperidinoethylendiazonium-tetraphenylborat (**4b**) nicht zu der entsprechenden Dipiperidinoethylendiazonium-Verbindung führt.

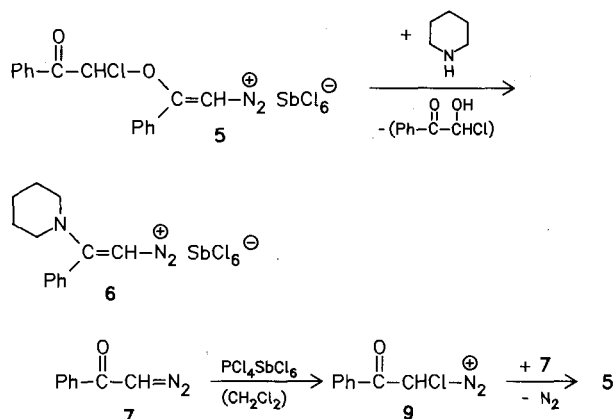


Die Synthese des 2-Methoxy-2-piperidinoethylendiazonium-triflats (**4a**) erfolgte durch Alkylierung von Diazoessigsäurepiperidid (**3**) mit Methyl-trifluormethansulfonat. Wegen seiner geringen Kristallisationsneigung wurde **4a** auf dem Wege der „doppelten Umsetzung“ mit „Kalignost“ in das korrespondierende Tetraphenylborat **4b** umgewandelt.



Ähnlich wie **2a** läßt sich 2-Phenyl-2-piperidinoethylendiazonium-hexachloroantimonat (**6**) auf dem Wege eines Substituentenaustausches aus dem (Chlorphenacyloxy)-

ethylendiazonium-Salz **5** und Piperidin gewinnen. **5** konnte im Sinne einer Eintopfreaktion durch Umsetzung des Tetrachlorphosphonium-hexachloroantimonats **8** mit Diazoacetophenon (**7**) zugänglich gemacht werden⁵. In dieser mechanistisch noch ungeklärten Reaktion kommt es formal zur Übertragung eines Chlorphenacyl-Kations auf den Carbonylsauerstoff des Diazoacetophenons, wobei vermutlich ein intermediär aus **7** und **8** gebildetes Chlorphenacyldiazonium-Ion **9** als Alkylierungsmittel fungiert.



Reaktionen der Olefindiazoniumsalze⁴⁾ Acidolysereaktionen

Für eine kinetische Studie der Säurezersetzung der (Dialkylamino)ethyldiazonium-Salze hat sich das Hexachloroantimonat **2a** als besonders geeignet erwiesen. Danach erleidet **2a** mit einem entsprechend hohen Molüberschuß von Methansulfonsäure in der Lösungsmittelmischung 1,2-Dichlorethan/Sulfolan eine vollständige Acidolyse, die dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung gehorcht. Bei 25 °C und bei der Methansulfonsäurekonzentration von 0,42 M beträgt die an der Stickstoffentbindung gemessene Halbwertszeit der Zersetzungsreaktion 105 Minuten. Diazoessigester zerfällt unter diesen Bedingungen so schnell, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit nicht mehr exakt bestimmt werden kann.

Bei der Einwirkung von Methansulfonsäure auf **2a** darf man eine vorgelagerte Protonierung an einer der beiden Aminogruppen weitgehend ausschließen, weil die gelbe Eigenfarbe der Diazoniumverbindung erst nach Abschluß der Stickstoffentwicklung vollständig verschwunden ist.

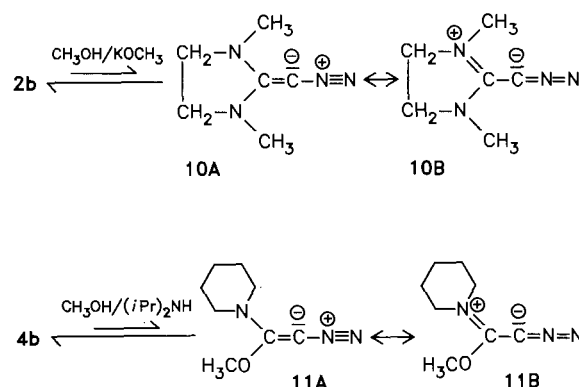
Die Säureempfindlichkeit der Diazoniumsalze **4b** und **6** wurde nur qualitativ geprüft. Danach tritt beim Eintragen dieser Verbindungen in reine Methansulfonsäure eine stürmische Freisetzung von Stickstoff ein. Im Gegensatz dazu ist 2,2-Diethoxyethyldiazonium-hexachloroantimonat (**1**) unter den gleichen Bedingungen vollkommen resistent. Erst bei Zugabe des nucleophilen Agens Methanol zu einer Lösung von **1** in Methansulfonsäure beobachtet man eine Abspaltung des Stickstoffs.

Erzeugung von α -Diazoalkenen

Nach ausführlichen Untersuchungen von Newman⁶⁾, Hassner⁷⁾ und Kirmse⁸⁾ zerfallen Olefindiazonium-Ionen mit freier α -Stellung

bei der Einwirkung von Basen schon unterhalb Raumtemperatur spontan in Stickstoff und das entsprechende Alkylidencarben. Dabei wird die Stufe eines kurzlebigen α -Diazoolefins durchlaufen. Weiterhin haben die Arbeiten von Gilbert⁹⁾ gezeigt, daß die auf dem Wege der Wittig-Horner-Olefinierung erzeugten α -Diazoalkene selbst bei -78 °C keine meßbare Lebensdauer besitzen. Interessanterweise ist bis heute die Frage unbeantwortet geblieben, in welchem Maße Substituenten an der olefinischen Doppelbindung die Stabilität von 1-Diazoalkenen beeinflussen können.

Im folgenden wird über experimentelle Befunde berichtet, nach denen sich die Olefindiazonium-tetraphenylborate **2b** und **4b** bei Raumtemperatur im Sinne einer Gleichgewichtsreaktion zu den korrespondierenden α -Diazoalkenen **10** und **11** deprotonieren lassen, ohne daß es zu einer Eliminierung von Stickstoff kommt.



Die Einstellung dieser Säure/Base-Gleichgewichte wurde durch den vollständigen Austausch des aciden Wasserstoffs gegen Deuterium sichergestellt, indem man die Diazoniumsalze **2b** und **4b** mit einem entsprechend großen Überschuß an [D₄]Methanol und katalytischen Mengen einer Base (Kaliummetholat bzw. Diisopropylamin) in Dimethylsulfoxid reagieren ließ. Aus den auf diese Weise bereiteten Reaktionslösungen konnten die α -deutierten Diazoniumverbindungen mit Diethylether ausgefällt werden.

Eine mechanistische Alternative zur Erklärung des H/D-Austausches — die reversible Anlagerung des Methanols an die olefinische Doppelbindung von **2b** bzw. **4b** — scheidet jedoch aus, weil sie bei der Einwirkung des perdeutierten Methanols auf das Diazoniumsalz **4b** zum Einbau einer Trideuteriomethoxygruppe hätte führen müssen.

Die mangelnde Tendenz der Diazoethene **10** und **11**, unter den genannten Bedingungen in ein ungesättigtes Carben und Stickstoff zu zerfallen, findet eine plausible Erklärung in ihrer besonderen Resonanzstabilisierung. Im Gegensatz zu den thermisch außerordentlich labilen Alkyl- oder Aryldiazoethenen sind nämlich **10** und **11**, wie die mesomeren Grenzstrukturen **10b** bzw. **11b** illustrieren, in denen der Diazokohlenstoff mit seiner Doppelbindung zum Stickstoff den energetisch vorteilhaften Zustand der sp²-Hybridisierung beibehält¹⁰⁾, durch Konjugation stabilisiert. Eine ana-

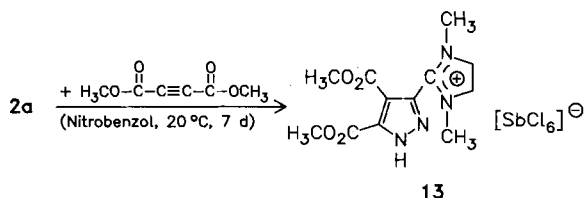


loge Mesomeriestabilisierung liegt auch in den Alkalisalzen **12** der α -Diazocarbonylverbindungen vor¹¹⁾.

Ohne nennenswerte Stickstoffabspaltung verlaufen auch die irreversiblen Umsetzungen der Diazoniumsalze **2b** und **4b** mit stöchiometrischen Mengen Kalium-*tert*-butylat oder Piperidin. Die näher untersuchte Einwirkung von Piperidin auf 2-Methoxy-2-piperidinoethylendiazonium-tetraphenylborat (**4b**) (Molverhältnis 1:1) in Dichlormethan bei 0°C liefert etwa 0.5 mol Piperidinium-tetraphenylborat pro mol **4b**. Daneben isoliert man ein harzartiges braunes Produkt, das vermutlich aus der Azokupplung des Diazonium-Ions von **4b** mit dem intermediär gebildeten Diazoethen **11** als Basenkomponente hervorgeht. Offensichtlich reicht die Aktivierung der CC-Doppelbindung in **4b** nicht mehr aus, um den bereits erwähnten Austausch von Alkoxyresten durch Dialkylaminogruppen zum dominierenden Reaktionsablauf werden zu lassen.

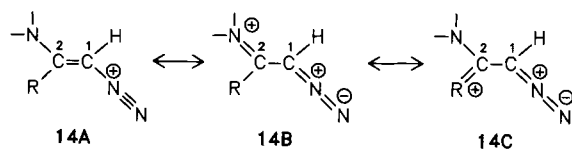
1,3-Dipolare Cycloadditionsreaktion

Ein besonders eindrucksvolles Beispiel für die Verwandtschaft zwischen α -Diazocarbonylverbindungen und donor-substituierten Olefindiazoniumsalzen ist die fast quantitative und bereits bei Raumtemperatur eintretende Bildung des Pyrazolcarbamidinium-Salzes **13** aus **2a** und Acetylendicarbonsäure-dimethylester, bei der erstmals ein Olefindiazonium-Ion als 1,3-Dipol in Erscheinung tritt. Als Voraussetzung für die leichte Erzeugung des Cycloaddukts **13** muß man die Anwesenheit von zwei Dialkylaminogruppen in der Diazoniumverbindung **2a** ansehen; denn der Versuch, mit 2-Methoxy-2-piperidinoethylendiazonium-tetraphenylborat (**4b**) und dem Acetylendicarbonsäureester eine analoge Cycloadditionsreaktion durchzuführen, lieferte auch bei höherer Reaktionstemperatur (40°C) lediglich das eingesetzte **4b** zurück.



IR- und ¹H-NMR-Spektren

Der Einfluß der Dialkylaminosubstituenten auf die spektroskopischen Eigenschaften der Olefindiazoniumsalze **2**, **4** und **6** spiegelt sich in den beiden Resonanzstrukturen **14A** und **14B** wider und erklärt die relativ langwelligen NN-Schwingungsbanden (Tab. 1). Der Beitrag der dritten Grenzform **14C** läßt vorhersehen, daß sich mit zunehmenden Donoreigenschaften des Restes R der Bindungsgrad der NN-Dreifachbindung weiter verringert. Im Sinne dieser Er-



Tab. 1. NN-Valenzschwingungsfrequenzen^{a)} und Lage der CHN₂-¹H-NMR-Signale^{b)} der Diazoniumsalze **2**, **4**, **6** sowie der Diazoverbindung **3**

	3	2b	4	6
ν (cm ⁻¹)	2102 ^{c)}	2111	2131 ^{d)}	2144
δ (ppm, int. TMS)	6.08	6.38	6.78 ^{e)}	7.38

^{a)} KBr-Preßling. — ^{b)} [D₆]DMSO. — ^{c)} Film. — ^{d)} **4b**. — ^{e)} **4a**.

wartung besitzt **2** die längstwellige und **6** die kürzestwellige Diazoabsorptionsbande. Entsprechend werden die kernmagnetischen 1-H-Resonanzsignale beim Übergang von **2b** zu den stärker CH-aciden Diazoniumverbindungen **4** und **6** in Richtung abnehmender Feldstärke verschoben. Das ungeladene α -Diazoessigsäurepiperidid (**3**) kann man in dieser Reihe zwanglos als Anfangsglied einordnen (Tab. 1). Darüber hinaus sollte mit größerer Beteiligung der Grenzstruktur **14C** sowohl die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2 als auch diejenige zwischen Kohlenstoffatom 2 und dem Stickstoff der Aminogruppe zusätzlich an Doppelbindungscharakter verlieren. In den bei Raumtemperatur gemessenen ¹H-NMR-Spektren (200 MHz) von **2**, **4** und **6** zeigen die C-1-Protonen — im Falle der Verbindung **2** auch die Methyl- und Methylenprotonen — jeweils ein scharfes Singulett, wie es die freie Drehbarkeit um die CC-Doppelbindung im Zeitmaß der NMR-Skala erfordert. Weiterhin geht aus dem spektroskopischen Vergleich der beiden 2-Piperidinoethylendiazonium-Salze **4b** und **6** hervor, daß nur bei **4b** eine Koaleszenz der Signale von allen vier zum Stickstoff benachbarten Methylenprotonen des Piperidinringes eingetreten ist, während die entsprechenden Protonen von **6** als zwei getrennte Triplets und die übrigen sechs Ringprotonen als drei nicht aufgelöste Multipletts erscheinen (Abb. 1) und somit auf eine langsamere Rotation des Piperidinringes hinweisen.

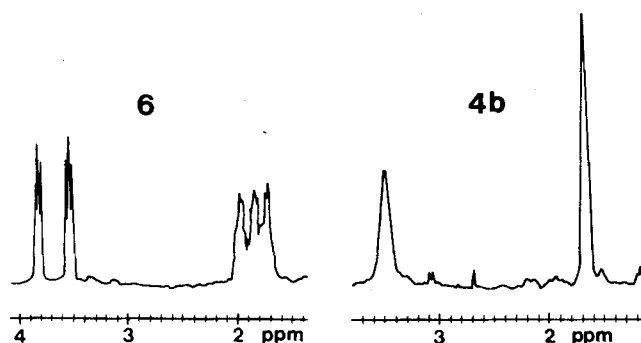
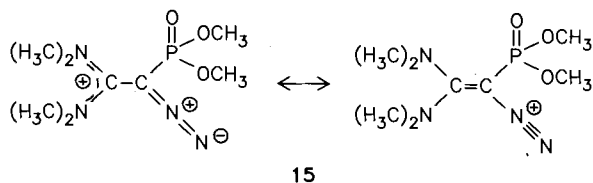


Abb. 1. ¹H-Resonanzsignale der Piperidinring-Protonen von **4b** (CD₃CN) und **6** (CD₂Cl₂)

Eine quantitative Aussage über die Aktivierungsschwellen für die freie Drehung um die genannten CN- bzw. CC-Bindungen von **2**, **4** und **6** ist nur dann möglich, wenn man das Koaleszenzverhalten der in Frage kommenden Protonensignale bei tieferen Temperaturen untersucht. So haben Maas et al.¹²⁾ aus der Temperaturabhängigkeit des ¹H-

NMR-Spektrums der Formamidinium-substituierten Diazophosphoryl-Verbindung **15** die Schlußfolgerung gezogen, daß beim Abkühlen einer Lösung von **15** zuerst die freie Rotation der Dimethylaminogruppen und nach weiterer Temperaturerniedrigung auch die Drehung um die CC-Bindung eingefroren wird.



Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Büchi nach Dr. Tottoli. — IR-Spektren: Bruker IFS 85. — ¹H-NMR-Spektren: Bruker WP 200 (200 MHz), TMS als interner Standard. — Elementaranalysen: Heraeus CHNO-Rapid.

(1,3-Dimethyl-2-imidazolidinyliden)methandiazonium-Salze

[2,2-(*N,N'*-Dimethylethylendiamino)ethylendiazonium-Salze] (**2**): Zu einer Lösung von 1.16 g (13.2 mmol) *N,N'*-Dimethylethylendiamin in 50 ml Dichlormethan tropft man unter Rühren bei -60°C eine Lösung von 6.30 g (13.2 mmol) **1**⁽³⁾ in 50 ml Dichlormethan und läßt 15 min bei -60°C nachreagieren. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. entfernt und der Eindampfrückstand mit 55 ml Methanol 15 min gerührt. Man filtriert 3.12 g (50%) **2a** als gelbe Kristalle ab; Schmp. 173°C (Zers.) nach Lösen in 1,2-Dichlorethan und Ausfällen mit Tetrachlormethan.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}_6\text{N}_4\text{Sb}$ (473.6) Ber. C 15.21 H 2.34 Cl 44.91 N 11.83
Gef. C 15.5 H 2.52 Cl 44.7 N 11.5

Das Methanol-Filtrat wird mit einer Lösung von 4.50 g (13.2 mmol) „Kalignost“ in 40 ml Methanol versetzt und 30 min bei 0°C gerührt. Man isoliert 1.02 g (17%) des ausgefallenen **2b**, Schmp. 182°C (Zers.) aus Acetonitril/Tetrahydrofuran als hellgelbe Kristalle. — IR (KBr): 2111 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$), 1563 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$). — ¹H-NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 3.00$ (s, 6H, NCH_3), 3.71 (s, 4H, NCH_2), 6.38 (s, 1H, $\text{CH}=\text{C}$), $6.8-7.3$ (m, 20H, aromatische H).

$\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{BN}_4$ (458.4) Ber. C 78.60 H 6.82 N 12.22
Gef. C 78.7 H 7.02 N 12.1

Diazoessigsäurepiperid (**3**): In eine Mischung aus 30 ml Dichlormethan und 1.90 g (18.8 mmol) Triethylamin trägt man bei Raumtemp. 4.00 g (12.9 mmol) Glyoxylsäurepiperidid-*p*-toluolsulfonylhydrazon ein und läßt 15 h reagieren. Die gelbe Lösung wird nach säulenchromatographischer Reinigung an Aluminiumoxid (Merck, 90, Aktivitätsstufe II–III) bei 2 mbar/Raumtemp. eingedampft. Der ölige Eindampfrückstand kristallisiert bei -20°C durch; Ausb. 1.95 g (99%). — IR (Film): 2102 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$), 1601 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). — ¹H-NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.4-1.7$ (m, 6H, $[\text{CH}_2]_3$), 3.34 (s, 4H, NCH_2), 6.08 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}_2$).

2-Methoxy-2-piperidinoethylendiazonium-tetraphenylborat (**4b**): Eine Lösung von 1.95 g (12.7 mmol) **3** in 7 ml Dichlormethan tropft man bei -10°C zu einer Lösung von 3.80 g (23.2 mmol) Methyltrifluormethansulfonat in 6 ml Dichlormethan. Man läßt 14 h bei Raumtemp. nachreagieren und dampft das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Eindampfrückstand wird in 15 ml Methanol aufgenommen und mit einer Lösung von 4.34 g (12.7 mmol) „Kalignost“ in 20 ml Methanol versetzt. Das ausgefallene **4b** saugt man nach 2stdg. Rühr-

rent ab und wäscht es mit Ether nach; Ausb. 3.62 g (59%), hellgelbe Kristalle, Schmp. 148°C (Zers.) nach Lösen in Acetonitril und Ausfällen mit Methanol. — IR (KBr): 2131 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$), 1598 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$). — ¹H-NMR (CD_3CN): $\delta = 1.68$ (s, 6H, $[\text{CH}_2]_3$), 3.50 (s, 4H, NCH_2), 4.02 (s, 3H, OCH_3), 5.46 (s, 1H, $\text{CH}=\text{C}$), $6.8-7.4$ (m, 20H aromatische H).

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{BN}_3\text{O}$ (487.4) Ber. C 78.85 H 7.03 N 8.62
Gef. C 78.8 H 7.13 N 8.42

2-(α -Chlorphenacyloxy)-2-phenylethylendiazonium-hexachloroantimonat (**5**): Zu einer Suspension von 2.50 g (4.93 mmol) **8**⁽⁹⁾ in 20 ml Dichlormethan wird bei -15°C eine Lösung von 1.40 g (9.59 mmol) **7** in 25 ml Dichlormethan getropft. Man rührt 3 h bei -10°C und läßt 15 h bei 0°C nachreagieren. Nach Abfiltrieren des nicht umgesetzten **8** tropft man zu dem Filtrat 60 ml Tetrachlormethan. Nach 20stdg. Kristallisieren bei 0°C werden 1.62 g (53%) fast farbloses Diazoniumsalz **5**, Schmp. 110°C (Zers.), abfiltriert. — IR (KBr): 2199 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$), 1715 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{Sb}$ (634.2) Ber. C 30.30 H 1.91 N 4.42
Gef. C 30.3 H 1.90 N 4.63

2-Phenyl-2-piperidinoethylendiazonium-hexachloroantimonat (**6**): In eine Suspension von 1.60 g (2.52 mmol) **5** in 40 ml Dichlormethan wird bei -30°C eine Lösung von 0.41 g (4.82 mmol) Piperidin in 20 ml Dichlormethan getropft. Aus der erhaltenen Lösung fällt man bei Raumtemp. durch Zugabe von 80 ml Tetrachlormethan 1.15 g (83%) rohes **6**, das durch erneute Fällung aus Dichlormethan gereinigt wird; farblose Kristalle, Schmp. 140°C (Zers.). — IR (KBr): 2144 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$), 1575 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$). — ¹H-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 1.7-2.1$ (m, 6H, $[\text{CH}_2]_3$), 3.52 (t, $J = 6\text{ Hz}$, 2H, NCH_2), 3.81 (t, $J = 6\text{ Hz}$, 2H, NCH_2), 6.28 (s, 1H, $\text{CH}=\text{C}$), $7.5-7.8$ (m, 5H, arom. H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{Cl}_6\text{N}_3\text{Sb}$ (548.7) Ber. C 28.45 H 2.94 N 7.66
Gef. C 28.2 H 3.02 N 7.63

Kinetik der Acidolyse von **2a** mit Methansulfonsäure: Die Säurezersetzung von **2a** wurde im 50-ml-Rührkolben (Magnetührstab) mit einem aufgesetzten Druckausgleich-Tropftrichter ausgeführt, der am oberen Ende an eine Gasbürette (Absperrflüssigkeit wäßrige NaCl-Lösung) angeschlossen war. Zu einer Lösung von 232 mg (0.490 mmol) **2a** in 20.0 ml 1,2-Dichlorethan und 5.0 ml Sulfolan tropft man innerhalb von 10 s bei 25°C eine Mischung aus 1.20 g (12.5 mmol) Methansulfonsäure (Fluka, pract., mind. 98%) und 5.0 ml 1,2-Dichlorethan (V_{∞} = Endvolumen, V_t = N_2 -Volumen nach der Zeit t).

t (min)	15	32	49	60	77	97	118	190	260
$\lg \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t}$	0.046	0.076	0.12	0.15	0.21	0.26	0.32	0.57	0.75

H/D-Austausch-Reaktionen

a) Eine Lösung aus 37.0 mg (8.08×10^{-2} mmol) **2b**, 0.30 mg (4.3×10^{-3} mmol) Kaliummethanolat, 0.20 ml (4.9 mmol) $[\text{D}_4]$ -Methanol und 0.50 ml $[\text{D}_6]$ -DMSO läßt man bei Raumtemp. reagieren. In den nach 2 h und 20 h aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren fehlt das 1-H-Signal nahezu vollständig. Durch Zugabe von 4.0 ml Ether zu der Meßlösung wird das α -deuterte **2b** ausgefällt. — IR (KBr): 2108 cm^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$).

b) Das ¹H-NMR-Spektrum einer Lösung von 50.0 mg (1.03×10^{-1} mmol) **4b**, 0.44 mg (4.4×10^{-3} mmol) Diisopropylamin und 0.20 ml (4.9 mmol) $[\text{D}_4]$ -Methanol in 0.60 ml CD_3CN zeigt bereits nach 15 min Reaktionszeit (Raumtemp.) den vollständigen Austausch von 1-H gegen Deuterium an, während bei allen

anderen H-Signalen von **4b** keine Intensitätsänderung zu beobachten ist.

Deprotonierung von 2-Methoxy-2-piperidinoethylendiazonium-tetraphenylborat (4b): In eine gerührte Lösung von 1.20 g (2.46 mmol) **4b** in 8.0 ml Dichlormethan trägt man bei 0°C 240 mg (2.82 mmol) Piperidin ein. Es tritt sofort Salzabscheidung ein. Nach 15 min sind 7.1 ml (0.32 mmol) Stickstoff freigesetzt. Man versetzt die Suspension mit 4.0 ml Ether und läßt 24 h bei -10°C stehen. Es werden 0.62 g (1.53 mmol) Piperidinium-tetraphenylborat, Schmp. 210°C nach Fällung aus Acetonitril mit Ether, abfiltriert. — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 1.5–1.8 (m, 6H, [CH₂]₃), 3.00 (t, J = 6 Hz, 4H, NCH₂), 6.8–7.4 (m, 20H, aromatische H).

C₂₉H₃₂BN (405.4) Ber. C 85.92 H 7.96 N 3.46
Gef. C 85.6 H 8.2 N 3.35

Aus dem Dichlormethan/Ether-Filtrat erhält man durch Eindampfen i. Vak. ein dunkelbraunes Harz, 0.61 g, Erweichungstemperatur ab 60°C.

2-[4,5-Bis(methoxycarbonyl)-3-pyrazolyl]-4,5-dihydro-1,3-dimethyl-1H-imidazolium-hexachloroantimonat (13): Eine Lösung von 1.20 g (2.54 mmol) **2a** und 1.00 g (7.04 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 3.2 ml Nitrobenzol läßt man 7 Tage bei Raumtemp. reagieren. Dann tropft man 40 ml Ether zu und filtriert nach 2 h Kristallisationszeit 1.36 g (87%) farbloses Pyrazolcarbamidiniumsalz **13**, Schmp. 164°C (Zers.), ab. — IR (KBr): 1720 cm⁻¹ (C=O), 1629 (C=N). — ¹H-NMR ([D₇]DMF): δ = 3.10 (s, 6H, NCH₃), 3.93 (s, 3H, OCH₃), 4.02 (s, 3H, OCH₃), 4.32 (s, 4H, [CH₂]₂).

C₁₂H₁₇Cl₆N₄O₄Sb (615.75) Ber. C 23.41 H 2.78 N 9.10 O 10.39
Gef. C 23.2 H 3.02 N 8.75 O 10.2

CAS-Registry-Nummern

1: 3883-93-0 / **2a:** 101235-70-5 / **2b:** 101235-71-6 / **2b** (α-deutert): 101235-73-8 / **3:** 24761-87-3 / **4b:** 109530-87-2 / **5:** 83077-28-5 / **6:** 83077-36-5 / **7:** 3282-32-4 / **8:** 18460-56-5 / **10:** 109530-88-3 / **11:** 109552-39-8 / **13:** 101235-75-0 / MeNH(CH₂)₂NHMe: 110-70-3 / MeOC(O)C≡CC(O)OMe: 762-42-5 / Piperidinium-tetraphenylborat: 25429-96-3 / Glyoxylsäurepiperidid-p-toluolsulfonylhydrazon: 109530-85-0

- ¹⁾ K. Bott, *Tetrahedron* **22** (1966) 1251; *Chem. Ber.* **108** (1975) 402; *Angew. Chem.* **91** (1979) 279; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 259; K. Bott, *The Chemistry of Functional Groups, Supplement C* (S. Patai, Z. Rappoport Eds.), Wiley, London 1982.
- ²⁾ R. W. Saalfrank, E. Ackermann, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 7; *Chem. Ber.* **114** (1981) 3456; R. W. Saalfrank, B. Weiß, *ibid.* **117** (1984) 1246.
- ³⁾ I. Szele, M. Tencer, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **66** (1983) 1691; **66** (1983) 1704.
- ⁴⁾ K. Bott, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 3199.
- ⁵⁾ K. Bott, *Angew. Chem.* **94** (1982) 802; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 780; *Angew. Chem., Suppl.* **1982**, 1702.
- ⁶⁾ M. S. Newman, A. O. M. Okorodudu, *J. Org. Chem.* **34** (1969) 1220; M. S. Newman, W. C. Liang, *ibid.* **38** (1973) 2438.
- ⁷⁾ A. Hassner, R. H. Reuss, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 553.
- ⁸⁾ W. Kirmse, O. Schnurr, H. Jendralla, *Chem. Ber.* **112** (1979) 2120.
- ⁹⁾ J. C. Gilbert, U. Weerasooriya, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 4997; J. C. Gilbert, D. H. Giamalva, M. E. Baze, *ibid.* **50** (1985) 2557.
- ¹⁰⁾ Bei alkylsubstituierten Diazoethenen setzen Grenzformen mit einer CN-Doppelbindung die energetisch weniger günstige sp-Hybridisierung am Diazokohlenstoffatom voraus.
- ¹¹⁾ E. Wenkert, C. A. McPherson, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 8084; U. Schöllkopf, B. Banhidai, H. Frasnelli, R. Meyer, H. Beckhaus, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1767.
- ¹²⁾ G. Maas, H. Gümbel, G. Weise, M. Regitz, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2105.
- ¹³⁾ K. Bott, *Angew. Chem.* **76** (1964) 992; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 804.

[147/87]