

STABILE ALIPHATISCHE DIAZONIUMIONEN¹

K. BOTT*

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 11 November 1965)

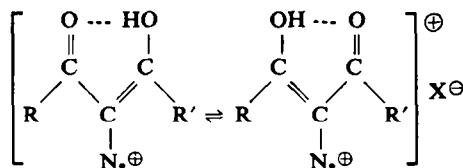
Zusammenfassung—Benzoyl-diazoessigsäuremethylester und Benzoyldiazoaceton werden mit Chlorwasserstoff und Antimonpentachlorid zu Salzen der Hexachloro-antimonsäure umgesetzt, während Diazomalonester ein HCl-freies Diazoniumchelat mit Antimon als Zentral-atom bildet. Diazoessigester und *p*-Nitrophenyl-diazoessigsäurepiperidid lassen sich durch Alkylierung am Carbonylsauerstoff in aliphatische Diazoniumionen überführen. Infolge der Salzbildung sind die IR-Absorptionsbanden der NN-Valenzschwingung nach kürzeren Wellen verschoben.

Abstract—Methyl benzoyldiazoacetate and benzoyldiazoacetone react with hydrogen chloride and antimony pentachloride to give salts of hexachloroantimonic acid, whereas diethyl diazomalonate forms an HCl free diazonium chelate with antimony as central atom. Ethyl diazoacetate and *p*-nitrophenyl-diazoacetopiperide are converted into aliphatic diazonium ions by alkylation at the carbonyl oxygen. Due to salt formation, the NN-stretching vibrations are shifted to shorter wave lengths.

SEIT der synthetischen Erschließung der α,α' -Dicarbonyl-diazoverbindungen ist bekannt, dass die genannten Substanzen in kalten konzentrierten Mineralsäuren unzersetzt löslich sind.^{2,3} Versuche von Fahr *et al.*,⁴ die in diesen Lösungen vermuteten Salze zu isolieren, blieben erfolglos. Eine kinetische Studie der Zersetzung von Diazomalonester mit Chlorsulfinsäure und Methylschwefelsäure in Äthylenchlorid führte dazu, ein Protonenadditionsprodukt der Struktur I zu postulieren, das nach einem Zeitgesetz erster Ordnung unter Eliminierung von Stickstoff zerfällt. Wie Abb. 1 zeigt, ist die Geschwindigkeit der volumetrisch bestimmten Stickstofffreisetzung von Konzentration und Acidität der im Überschuss angewandten Säure weitgehend unabhängig.

Analoge Messungen mit Bis-sulfon-diazomethanen ergeben, dass unter vergleichbaren Bedingungen Chlorsulfinsäure etwa 1000 mal rascher als Methylschwefelsäure reagiert.⁵

Zu kristallisierten Salzen der Hexachloroantimonsäure mit Benzoyldiazoessigsäuremethylester und Benzoyl-diazoaceton gelangt man durch Zusammengeben der Komponenten Chlorwasserstoff, Antimonpentachlorid und Diazocarbonylverbindung in Äthylenchlorid oder Methylenchlorid.



I: R = R' = OC₂H₅, X = SO₃Cl⁻

II: R = C₆H₅, R' = OCH₃, X = SbCl₆⁻

III: R = C₆H₅, R' = CH₃, X = SbCl₆⁻

* Neue Anschrift: Chemische Werke Hüls AG, Gruppe Forschung, 4370 Marl.

¹ I. Mitteil: K. Bott, *Angew. Chem.* **76**, 992 (1964); *Angew. Chem. (internat. Edit.)* **3**, 804 (1964).

² L. Wolff, P. Bock, G. Lorentz und P. Trappe, *Liebigs Ann.* **325**, 129 (1902).

³ H. Staudinger, J. Becker und H. Hirzel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **49**, 1978 (1916).

⁴ E. Fahr und W. D. Hörmann, *Liebigs Ann.* **682**, 48 (1965).

⁵ F. Klages, K. Bott und P. Hegenberg, *Chem. Ber.* im Druck.

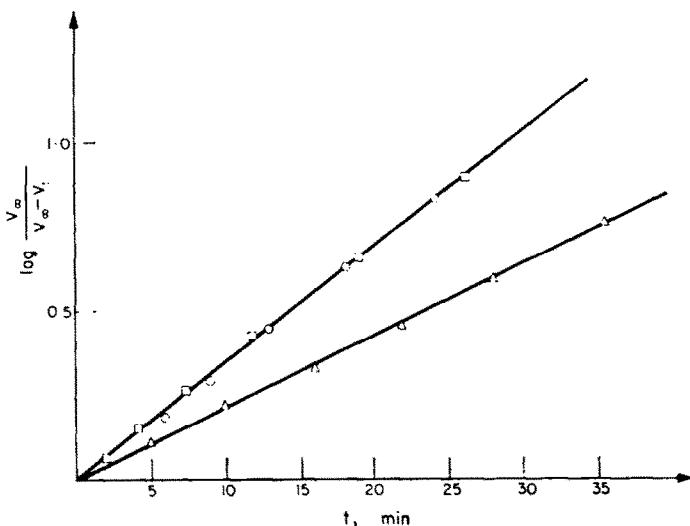


ABB. 1. Säurezersetzung von Diazomalonester bei 16°.

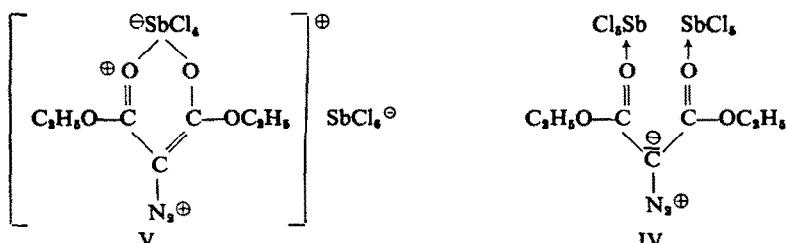
△ △ △ Chlorsulfösäure ($c = 0\cdot242$).

○ ○ ○ Methylschwefelsäure ($c = 0\cdot238$).

□ □ □ Methylschwefelsäure ($c = 0\cdot443$).

Die grosse Hafteigenschaft des Stickstoffs und die geringe HCl-Tension (<1 Torr bei 25°)⁶ legen die Struktur von Diazonium-hexachloroantimonaten II and III nahe, die sich von der *cis*-Enolform des Benzoylessigsäuremethylesters und Benzoylacetons mit innermolekularer Wasserstoffbrücke ableiten. Durch Deprotonierung mit Triäthylamin werden aus II und III die Diazodicarbonylverbindungen zurückgewonnen.

Aus einer HCl-gesättigten Lösung äquimolarer Mengen Diazomalon-ester und Antimonpentachlorid in Methylenchlorid scheidet sich erst nach Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff eine kristalline Substanz aus, die wider Erwarten aus 2 Mol der Lewis-Säure und 1 Mol des Diazoesters zusammengesetzt ist. Zwischen den beiden Strukturmöglichkeiten eines einfachen Anlagerungskomplexes IV oder eines Diazoniumchelats V mit Salzcharakter entscheidet die Messung der elektrischen Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd zugunsten von V (Abb. 2).⁷



⁶ F. Klages und E. Zange, *Chem. Ber.* **92**, 1828 (1959).

⁷ Nach E. Fahr und W. D. Hörmann⁸ bilden α,α' -Dicarbonyl-diazoverbindungen mit Bortrifluorid Addukte der Struktur IV.

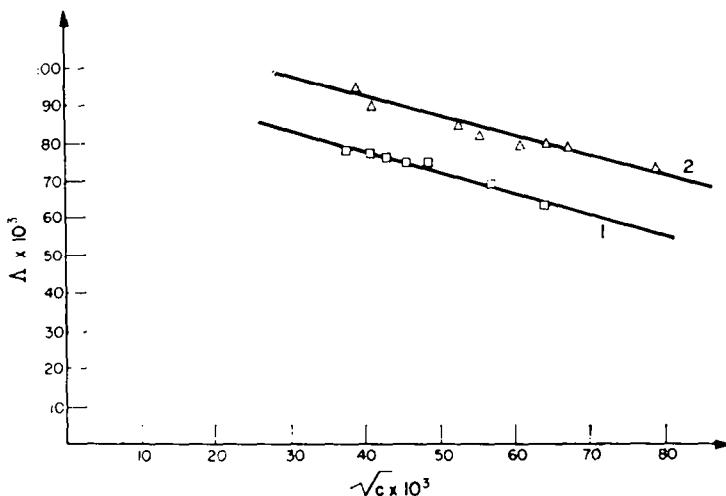
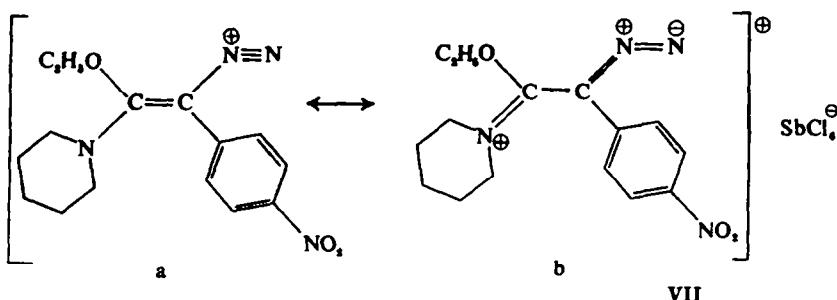
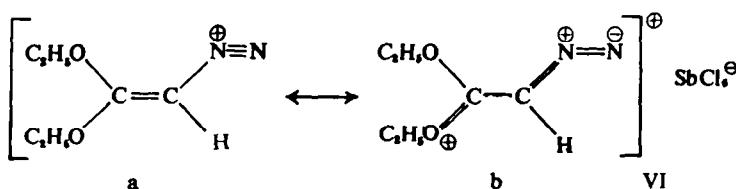


Abb. 2. Elektrische Leitfähigkeit in Schwefeldioxyd bei -30° . 1 Diazoniumchelat des Diazomalonesters (V). 2 Diäthyloxonium-hexachloroantimonatätherat^a (zum Vergleich).

Die Säureempfindlichkeit des Diazoessigesters und *p*-Nitrophenyldiazoessigsäure-piperidids schließt zwar eine Salzbildung mit starken Säuren aus; doch führt hier die Sauerstoffalkylierung der Carbonylgruppe mit Triäthyloxonium-hexachloroantimonat zu den substituierten Äthylendiazonium-hexachloroantimonaten VI



und VII, die infolge ihrer Resonanzstabilisierung gemäss den Grenzformeln a und b eine ähnliche thermische Stabilität erreichen wie die aromatischen Diazoniumsalze. Im 2,2-Diäthoxy-äthylendiazonium-ion liegt vermutlich eine stark aktivierte CC-Doppelbindung vor, weil VI schon bei Raumtemperatur mit Methanol stürmisch Stickstoff entwickelt, während Essigsäure keine Einwirkung zeigt.

Die oben beschriebenen Alkylierungen sind gleichzeitig ein Hinweis dafür, dass

⁸ F. Klages, H. Meuresch und W. Steppich, *Liebigs Ann.* **592**, 81 (1955).

man bei der Säurezersetzung von α -Diazo-monocarbonylverbindungen⁹ ebenfalls mit einer weiteren vorgelagerten Gleichgewichtsreaktion rechnen muss, nämlich mit der reversiblen Protonenaddition am Carbonylsauerstoff.

Zur Klärung der Frage, wie weit in den synthetisierten Substanzen der Diazoniumcharakter ausgeprägt ist, erweist sich die IR-Spektroskopie besonders geeignet.^{10,11} Mit dem Übergang der aliphatischen Diazoverbindungen in den Ionenzustand ist eine Frequenzerhöhung NN-Valenzschwingungen verbunden. Die in Tabelle 1 für die einzelnen Diazoniumionen angeführten Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ stellen ein einfaches Maß für die Annäherung an eine echte NN-Dreifachbindung dar.

TABELLE 1. LAGE DER NN-VALENZSCHWINGUNGEN
ALIPHATISCHER DIAZONIUMIONEN

Diazoniumsalz	$\tilde{\nu}$ (in cm^{-1})
II ¹²	2182
III ¹²	2180
V ¹²	2223
VI ¹²	2181 (2155) ¹⁴
VII ¹²	2111

Erwartungsgemäß besitzt V einen $\tilde{\nu}$ -Wert, dessen Lage in das Gebiet der IR-Absorption von Benzoldiazonium-ionen (*p*-Chlorphenyl-diazonium-hexachloroantimonat: $\tilde{\nu} = 2252 \text{ cm}^{-1}$) fällt, da bei der Chelatbildung die Sauerstoffatome beider Carbonylgruppen eine Bindungsbeziehung zum Antimon aufnehmen. Die besonders langwellige NN-Schwingung von VII findet eine überzeugende Erklärung in der starken Beteiligung der Resonzstruktur b an der Mesomerie.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit wurden mit einer platinierten Tauchelektrode durchgeführt.

(1) *Salze der Hexachloroantimonsäure mit Benzoyl-diazoessigsäuremethylester und Benzoyldiazoaceton.* Eine Lösung von 10 mMol der α -Diazo- β -dicarbonylverbindung in 30 ccm Methylenchlorid oder Äthylchlorid wird bei 10° mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und mit einer Mischung von 2.99 g (10 mMol) Antimonpentachlorid versetzt. Man saugt die farblosen Kristalle unter Feuchtigkeitsausschluss ab und entfernt das restliche Lösungsmittel im Vakuum (1 Torr). Verbindung II: 81% Ausbeute, Fp = 114° (Zers.) im geschlossenen Rohr. ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{Sb}$ Ber: Cl, 39.46; Sb, 22.57; Gef: Cl, 39.67; Sb, 22.48%). Verbindung III: 92% Ausbeute, Fp = 97° (Zers.) im geschlossenen Rohr. ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{Sb}$ Ber: Cl, 40.72; Sb, 23.27; Gef: Cl, 41.05; Sb, 23.14%). Suspandierte man 5.0 mMol von II oder III in 15 ccm Methylenchlorid und tropft unter Eiskühlung 0.51 g (5.0 mMol) Triäthylamin in Tetrachlorkohlenstoff hinzufügt, so lässt sich die Abscheidung des Triäthylammonium-hexachloroantimonats durch Zugabe von 50 ccm Äther vervollständigen. Aus der filtrierten Lösung wird die Diazo-dicarbonylverbindung zu etwa 90% wieder-gewonnen.

(2) *Diazoniumchelat des Diazomalonesters (V).* Man lässt 1.86 g (10 mMol) Diazomalonester und 5.98 g (20 mMol) Antimonpentachlorid in 30 ccm Methylenchlorid und fällt V mit 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff aus. Nach dem Trocknen i. Vak. 5.7 g (73%), farblose feuchtigkeitsempfindliche Nadeln vom Schmp. 107–108° (Zers.) im geschlossenen Rohr. ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Cl}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{Sb}$ Ber: Cl, 45.28; Sb, 31.06; Gef: Cl, 44.92; Sb, 31.20%).

⁹ H. Dahn und H. Gold, *Helv. Chim. Acta* **46**, 983 (1963).

¹⁰ P. Yates, B. Shapiro und J. Fugger, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 5756 (1957).

¹¹ E. Fahr, *Liebigs Ann.* **617**, 11 (1958); **638**, 1 (1960).

¹² Wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Substanz in Nujol vermessen.

¹³ Messung an KBr-Presslingen.

¹⁴ Die aufgespaltene Bande zeigt zwei scharfe Maxima.

(3) *2,2-Diäthoxy-äthylendiazonium-hexachloroantimonat* (VI). Eine Lösung von 8·3 g (73 mMol) Diazooessigester in 25 ccm Äthylchlorid wird mit 10·5 g (24·0 mMol) Triäthyloxonium-hexachloroantimonat 16 Std. bei 30° gerührt. Nach Zugabe von 40 ccm CCl₄ scheiden sich 5·5 g (48% bez. auf Oxoniumsalz) VI aus. Farblose luftbeständige Nadeln, Fp = 115° (Zers.). (C₆H₁₁Cl₆N₄O₃Sb Ber: C, 15·08; H, 2·26; N, 5·87; Gef: C, 15·43; H, 2·24; N, 6·08%).

(4) *1-p-Nitrophenyl-2-äthoxy-2-piperidino-äthylendiazonium-hexachloroantimonat* (VII). *p*-Nitrophenyl-diazoacetopiperidid wurde durch Azogruppenübertragung¹⁸ mit *p*-Toluolsulfonylazid (Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid, Katalysator: Triäthylamin) gewonnen. Orangerote Kristalle vom Schmp. 86-87° (Zers.). (C₁₅H₁₄N₄O₃Sb Ber: C, 56·94; H, 5·12; N, 20·43; (Gef: C, 56·70; H, 5·05; N, 20·33%).

Nach vierstünd. Einwirkung von 2·74 g (10 mMol) der Diazoverbindung und 4·38 g (10 mMol) Triäthyloxoniumsalz in 40 ccm Äthylchlorid (bei 20°) lassen sich 3·65 g (57% d. Th.) VII abfiltrieren. Gelbe luftbeständige Kristalle, Fp = 127° (Zers.). (C₁₅H₁₉Cl₆N₄O₃Sb Ber: C, 28·24; H, 2·98; N, 8·78; Gef: C, 28·35; H, 3·24; N, 8·47%).

¹⁸ W. v. E. Doering und C. H. Depuy, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 5955 (1953).