

Alkenediazonium Salts

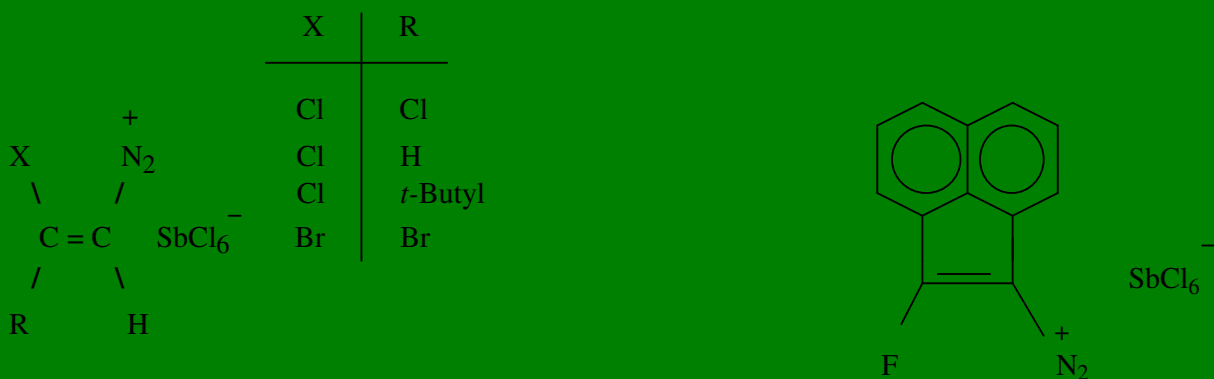
Abstract: Alkenediazonium salts, for a long time considered as non-isolable compounds, represent a species of strongly electrophilic character. Their thermal stability depends on both the presence of “donor” substituents conjugated with the diazonium group and the energy level of vinyl cations, which originate from the elimination of nitrogen. As a consequence of displaying a powerful resonance, the chemical properties of β,β -bis(dialkylamino)ethylene-diazonium ions become comparable to those of ethyl α -diazoacetate.

Einführung

Während aromatische Diazoniumverbindungen seit ihrer Entdeckung im Jahr 1858 ein großes wissenschaftliches und technisches Interesse erlangt haben, sind ihre aliphatischen Analoga, die Alkendidiazoniumsalze, erst hundert Jahre später synthetisch erschlossen worden. Damit war zum ersten Mal die Möglichkeit gegeben, die chemischen und physikalischen Eigenschaften der vorher nur als kurzlebige Zwischenstufen postulierten Alkendidiazoniumionen systematisch zu untersuchen.

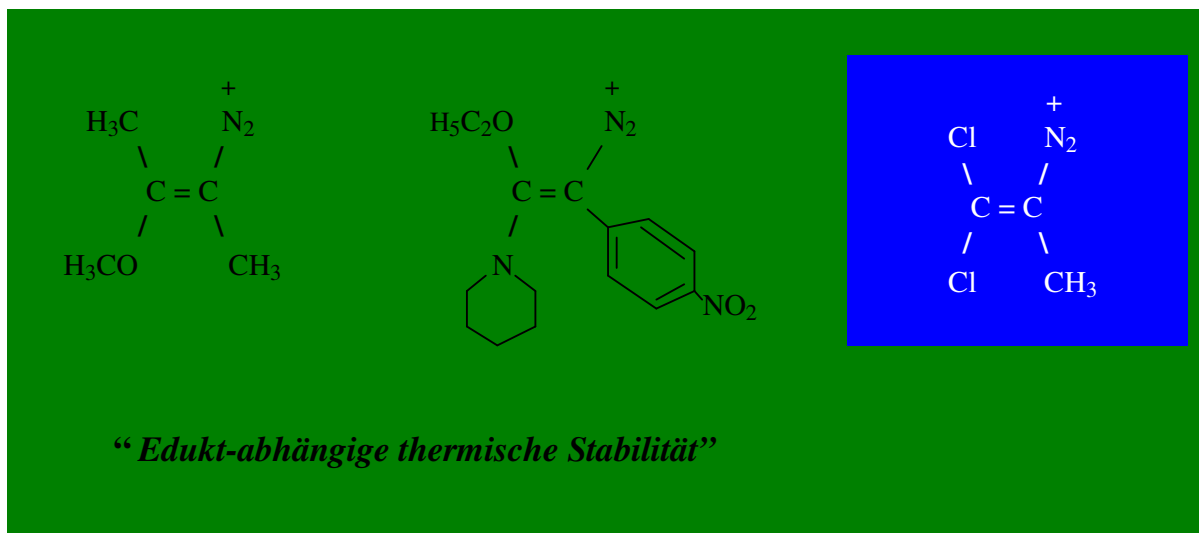
Thermische Stabilität

Die thermische Stabilität von Alkendidiazoniumionen spiegelt normalerweise eine stark ausgeprägte Elektrophilie der Vinyl-Kationen wider, die bei der Stickstoffabspaltung resultieren. Beispiele dafür sind die nach der Höhe ihrer Zersetzungstemperaturen angeordneten **β -substituierten Ethylen-diazonium-hexachloroantimonate**, bei deren Zerfall die besonders „energiereichen“ primären Vinyl-Kationen gebildet werden. Das Benzoldiazoniumion ordnet sich bei einer Einbeziehung der in Lösung gemessenen Zerfallsgeschwindigkeiten zwischen den beiden letzten Gliedern der vorliegenden Reihe ein. Das Kohlenstoffgerüst des Acenaphthylens besitzt eine Ethylenbrücke, die in einem Ring mit fünf sp_2 -hybridisierten C-Atomen integriert ist. Folglich liefert das **2-Fluor-1-naphthylen-diazoniumhexachloroantimonat** bei der heterolytischen N_2 -Abspaltung ein Carbo-Kation, dessen σ -Bindungen am positiv geladenen Kohlenstoff stärker deformiert sind als in einem Phenyl-kation. Die hohe Zersetzungstemperatur dieser Verbindung von 187°C übertrifft erwartungsgemäß die aller anderen Diazoniumsalze.



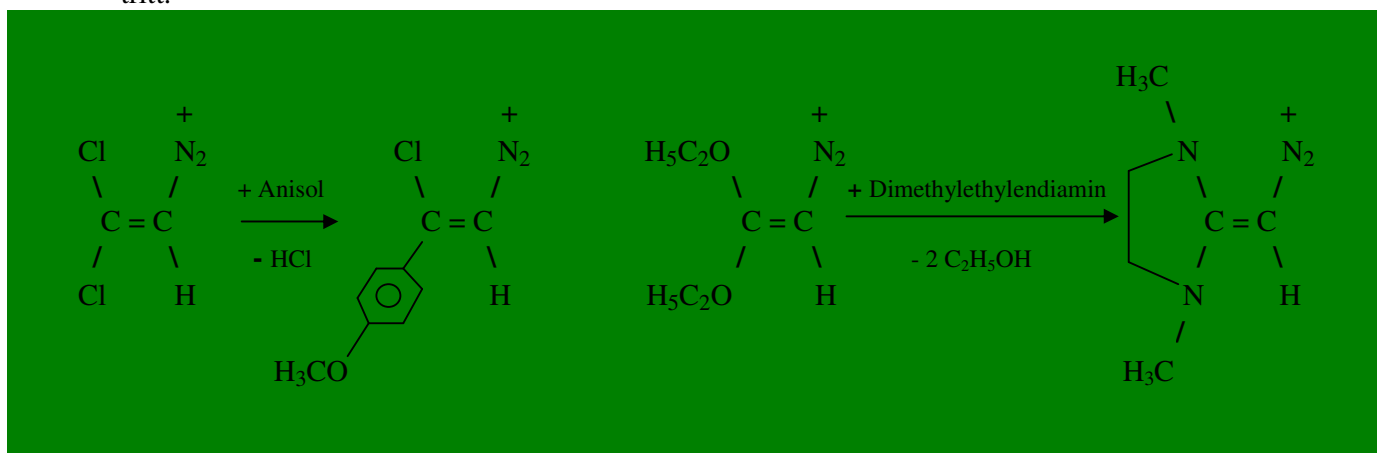
„Produkt-abhängige thermische Stabilität“

Mit der Einführung von Alkoxy- oder Dialkylaminosubstituenten in eine Position, die ihnen erlaubt, mit der Diazoniumgruppe in Resonanz zu treten, wird die dabei gewonnene Mesomerieenergie maßgebend für die thermische Stabilität von Alkylendiazoniumionen. Aus diesem Grunde können auch die Salze der **Ethylendiazoniumionen** mit einem **Methyl-** oder **Arylrest** am *Diazoniumkohlenstoff* Zerfallstemperaturen erreichen, die oberhalb 90°C liegen. – Im Gegensatz dazu besitzt das zum Vergleich angeführte **1.1-Dichlor-propen-2-diazoniumion** keine Mesomeriestabilisierung und zerfällt in Lösung schon bei – 6,5°C mit einer Halbwertszeit von 32 Minuten.



Elektrophile Reaktionen

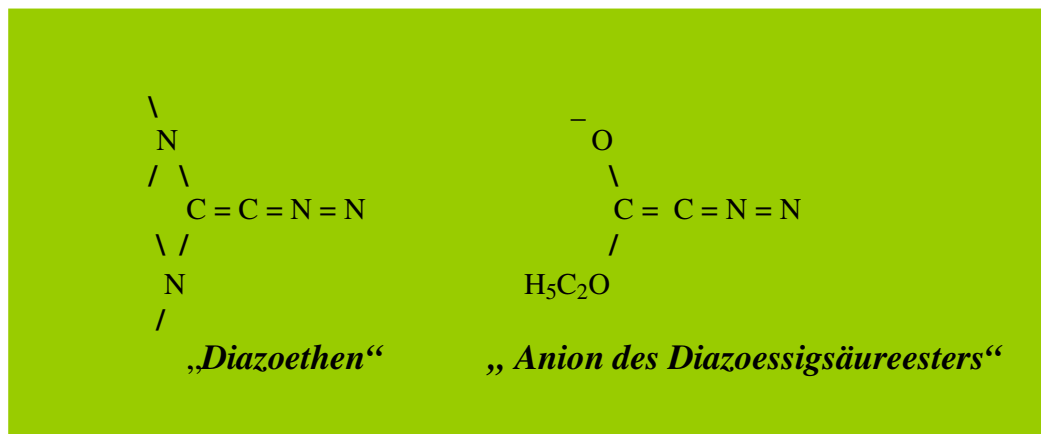
Als Folge ihres hohen Reaktionsvermögens können **β -Halogenethyldiazoniumionen** mit aromatischen Verbindungen wie **Anisol** elektrophile Substitutionen eingehen, bei denen im Gegensatz zu Benzoldiazoniumsalzen keine *Azokupplung*, sondern eine *Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung* eintritt.



Das wesentlich reaktionsträgere **β,β -Diethoxy-ethyldiazoniumion** vermag erst mit stärker basischen Reaktionspartnern wie ***N,N'*-Dimethyl-ethyldiamin** einen analogen Substituentenaustausch zu vollziehen. Alkylendiazoniumionen ohne austauschbare β -Substituenten reagieren mit nukleophilen Agenzien wie Methanol spontan unter Stickstoffabspaltung, die durch ein intermediär gebildetes Alkyldiazoniumion verursacht wird.

Wandel im Reaktionsverhalten

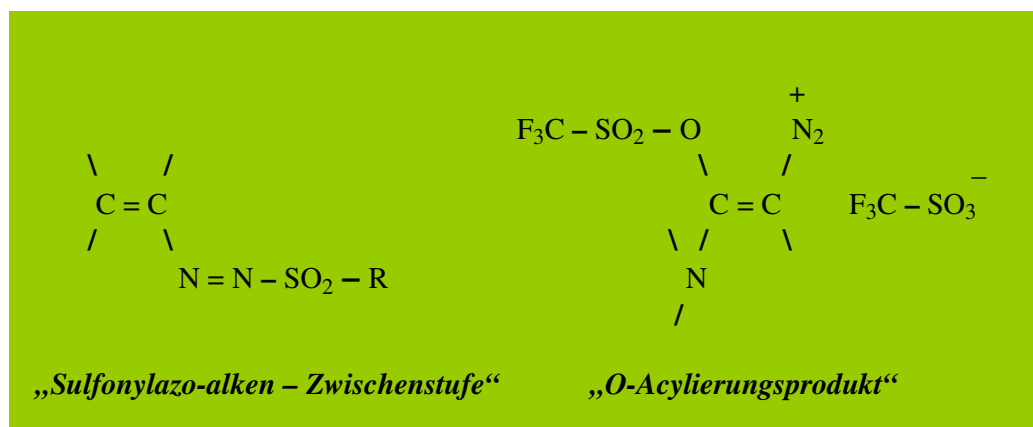
Alkoxy-, vor allem aber Dialkylaminogruppen als β -Substituenten drängen die elektrophilen Eigenschaften der Ethylendiazoniumsalze weitgehend in den Hintergrund. So lässt sich das Reaktionsverhalten des 2,2-(*N,N'*-Dimethyl-ethylendiamino)-ethylendiazoniumions mit dem des Diazoessigsäureethylesters vergleichen, wie die 1,3-dipolaren Cycloadditionen mit Propiolsäureestern oder die Zersetzung mit verdünnten Mineralsäuren zeigen.



Besonders eindrucksvoll äußert sich diese Verwandtschaft bei der Deprotonierung von 2,2-Bis(dialkylamino)ethylendiazoniumionen, weil die dabei gebildeten **Diazoethene** in Analogie zum **Anion des Diazoessigsäureesters**, aber im Gegensatz zu den normalen α -Diazoolefinen nicht unter Stickstoffabspaltung zerfallen.

Synthese von Alkylendiazoniumsalzen

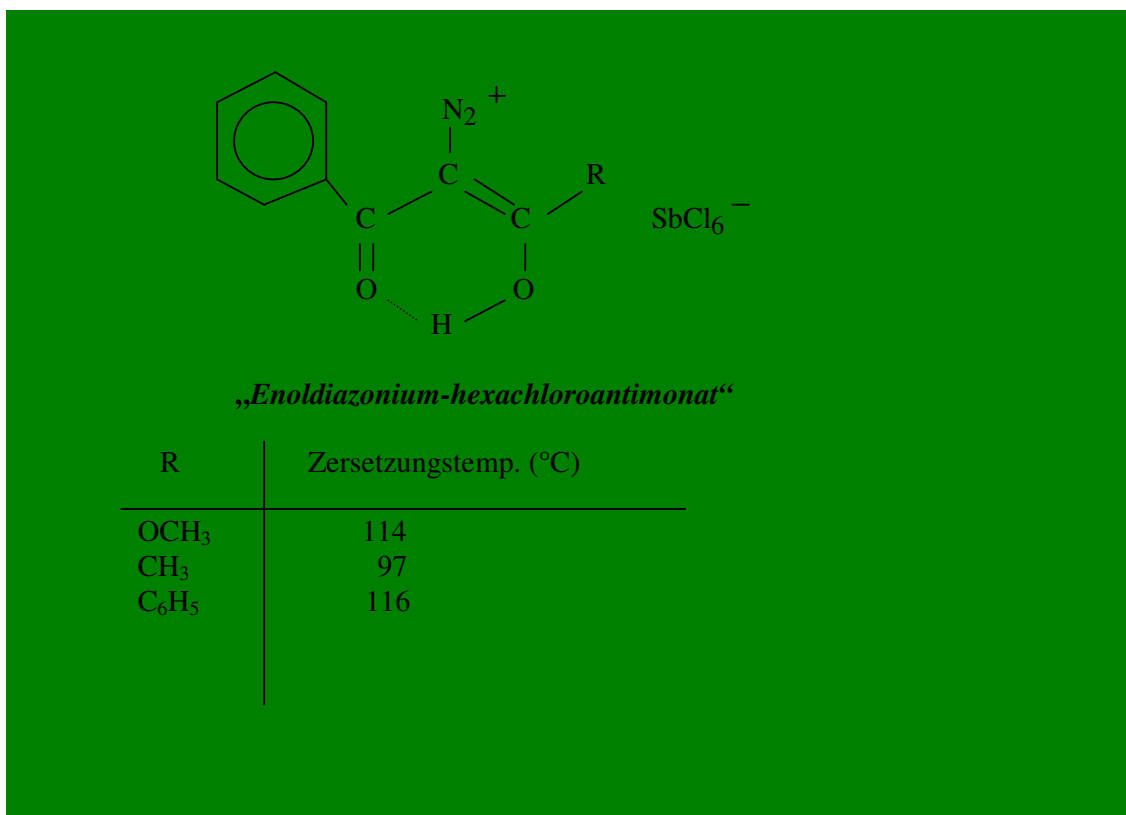
Die wichtigste Methode zur Herstellung von Alkylendiazoniumsalzen besteht in der Umsetzung von α -Halogenaldehyd- und α -Halogenketonsulfonylhydrazonen mit Lewis-Säuren wie Antimonpentachlorid oder Zinntetrachlorid. Es kann vorteilhaft sein, die als kurzlebige Zwischenstufen auftretenden **Sulfonylazo-olefine** auf anderem Wege zu isolieren, bevor man diese der Einwirkung von Lewis-Säuren aussetzt. Weniger bedeutsam als Synthesemöglichkeit sind die Reaktionen von Nitrosylsalzen mit Alkenylisocyanaten oder Alkenylsulfonylimiden. Für die Gewinnung der resonanzstabilisierten Alkylendiazoniumsalze stehen die *O*-Alkylierung und die *O*-Acylierung von α -Diazocarbonylverbindungen im Vorder-



grund. Von besonderem Interesse ist hierbei die Anlagerung von Trifluormethansulfonsäureanhydrid

an α -Diazocarbonsäureamide, weil in den resultierenden *Alkendidiazoniumionen* die *Trifluormethansulfonatgruppe* leicht gegen Alkoxy- oder Dialkylaminoreste ausgetauscht werden kann.

Eine der *O*-Alkylierung entsprechende *O*-Protonierung zu isolierbaren *Enoldiazonium-salzen*



läßt sich ebenfalls realisieren, indem man eine Mischung aus Chlorwasserstoff und Antimonpentachlorid auf α -Diazo- β -dicarbonylverbindungen in Chlorkohlenwasserstoffen einwirken läßt. Die so resultierenden *Hexachloroantimonate* besitzen eine bemerkenswerte thermische Stabilität, die vermutlich auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zurückgeht.

Dr. Kaspar Bott, Mannheim im November 2009

Literature

Original Publications

- K. Bott (Chemische Werke Hüls AG), DOS 2 042 986; C.A. **76**, 126 374 n (1972).
- K. Bott, Tetrahedron **22**, 1251 (1966).
- K. Bott, Chem. Ber. **108**, 402 – 419 (1975).

K. Bott, Chem. Ber. **120**, 1867 – 1871 (1987).
K. Bott, Chem. Ber. **1994**, 127, 933 – 939 .

Review Articles

K. Bott, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 259 – 265.
K. Bott, *The Chemistry of Functional Groups, Supplement C*, Wiley, London, **1982**, 671 – 697.
K. Bott, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.* **1993**, E 15, 1101 – 1128.