

Halogen- und Alkyl-substituierte Toluolsulfonylazoolefine

Kaspar BOTT

Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG,
D-437 Marl

Nach früheren Untersuchungen führt die Umsetzung von *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid mit Halogenacetaldehyden, die als weitere α -Substituenten Aryl-Gruppen oder eine Vinyl-Gruppe tragen, über eine kurzlebige Hydrason-Zwischenstufe zu stabilen Sulfonylazoolefinen^{1,2}. Die Herstellung des 1-(*p*-Toluolsulfonylazo)-2,2-diphenyl-äthylens auf analogem Weg ist kürzlich auch von Rosini und Cacchi³ beschrieben worden.

Aldehyde und Ketone, die in der 2-Stellung nur Halogen oder außer Halogen noch Alkyl-Gruppen enthalten, geben bei der Umsetzung mit Tosylhydrazid die Tosylhydrazone **1**, die erst durch Reaktion mit Triäthylamin in die Tosylazoolefine **2** übergeführt werden.

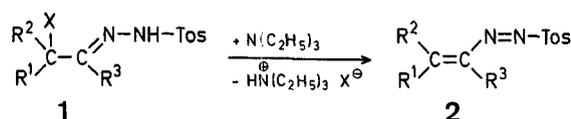


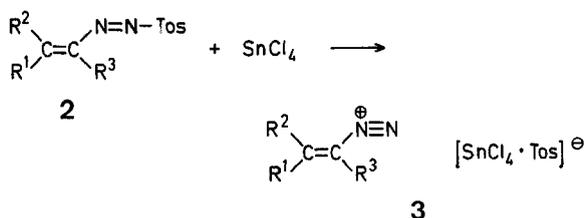
Tabelle. Tosylazoolefine (2) aus N-Tosyl-hydrazonen (1)

	Hydrazon 1			X	Azoolefin 2		
	R ¹	R ²	R ³		Ausbeute (%)	Farbe	F (Zersetzung)
a	Br	Br	H	Br	26	orange	90-91°
b	Cl	Cl	CH ₃	Cl	68	orange	108-109°
c	<i>t</i> -C ₄ H ₉	Cl	H	Cl	69	gelb	70°
d	<i>t</i> -C ₄ H ₉	Br	H	Br	67	gelb	72-74°

Die Verbindungen 2 wurden durch C,H,N-Analysen charakterisiert.

Die Toluolsulfonylazo-olefine 2c und 2d unterliegen schon bei Raumtemperatur einer langsam ablaufenden Zersetzung, deren Produkte noch nicht bekannt sind.

Bei der bekannten Umwandlung der α -Halogenaldehyd-tosylhydrazone in Olefindiazoniumsalze^{1,2} ist häufig der erste Teilschritt, d.h. die Eliminierung von Halogenwasserstoff, ein Engpaß für die Gesamtreaktion, wenn man verhältnismäßig schwache Lewis-Säuren wie Zinn(IV)-chlorid verwendet. In solchen Fällen ist es deshalb vorteilhaft, zunächst die Azosulfone 2 mit Hilfe einer geeigneten Base zu erzeugen. Die Substanzen 2a-d reagieren mit Zinn(IV)-chlorid auch bei -20° noch schnell unter Bildung der Diazoniumsalze 3.



Tosylazo-olefine 2a-d:

Zu der Lösung des betreffenden Tosylhydrazons 1a-d (5.00 mmol) in Dichloromethan (30 ml) wird bei 20° unter Rühren eine Lösung von Triäthylamin (5.50 mmol) in Dichloromethan (30 ml) innerhalb 5 min zugetropft. Nach dem anschließenden Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum trennt man die gebildeten Azoolefine 2a-d durch Aufnehmen in Pentan (200-600 ml) von dem Triäthylammonium-halogenid ab und läßt bei -30 bis -50° kristallisieren. Die in der Kälte abfiltrierten Produkte werden bei 20° im Vakuum getrocknet.

2-Chloro-3,3-dimethyl-buten-1-diazonium-*p*-toluolsulfinatostannat (3c):

Eine Lösung des Tosylazo-olefins 2c (0.60 g, 2.00 mmol) in Dichloromethan (10 ml) wird bei 10° mit Zinn(IV)-chlorid (0.75 g, 2.88 mmol) versetzt. Nach 2-stündigem Stehen bei -20° wird das farblose Produkt unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, mit Dichloromethan nachgewaschen und bei 20° im Vakuum getrocknet; Ausbeute: 0.94 g (84%); F: 78-80° (Zers.). Analog: Verbindung 3b; F zwischen -20° und -10°.

Verbindung 3d; Ausbeute: 96%; F: 58-59° (Zers.).

Eingang: 13. Dezember 1972

¹ K. Bort, *Angew. Chem.* **82**, 953 (1970); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **9**, 954 (1970).

² K. Bort, *Angew. Chem.* **83**, 895 (1971); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **10**, 821 (1971).

³ G. Rosini, S. Cacchi, *J. Org. Chem.* **37**, 1856 (1972).