

ALFRED ROEDIG, EGON FAHR und HORST AMAN

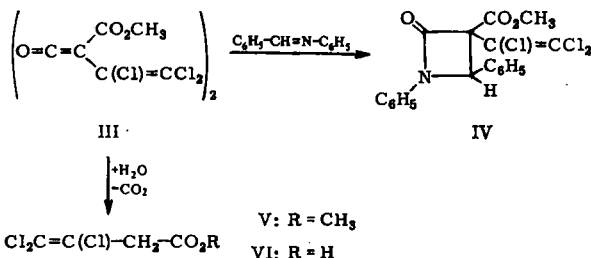
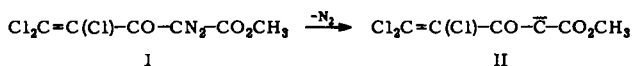
Wolffsche Umlagerung des Trichloracryloyl-diazoessigesters

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

(Eingegangen am 19. Juli 1963)

Die UV-Bestrahlung von Trichloracryloyl-diazoessigestern in absol. Benzol und im wäbr. Medium führt anders als die Bestrahlung des von F. WEYGAND untersuchten Trichloracetyl-diazoessigesters zumindest teilweise zu Produkten einer normalen Wolffschen Umlagerung.

Seit F. WEYGAND und Mitarbb. am Trifluoracetyl¹⁾- und Trichloracetyl-diazoessigestern²⁾ unter normalerweise zu Wolffscher Umlagerung führenden Reaktionsbedingungen ein völlig abnormes Verhalten festgestellt haben, verdienen halogensubstituierte Acyldiazoessigestere eine besondere Beachtung. Wir haben, teilweise von anderen Überlegungen ausgehend, schon vor einigen Jahren eine Anzahl Acyldiazoessigestere mit verschiedenen hochhalogenierten Gruppen dargestellt³⁾ und deren thermische und photolytische Zersetzung näher studiert⁴⁾. Das Ergebnis hängt ganz von der Natur des polychlorierten Restes und den Reaktionsbedingungen ab. In einigen Fällen konnten wir intramolekulare Stabilisierungen eines primär gebildeten α -Ketocarbens mit Sicherheit nachweisen, die aber im Gegensatz zum Trichloracetyl-carbäthoxy-carben nicht zu offenkettigen, sondern cyclischen Endprodukten führen. Das aus dem Trichloracryloyl-diazoessigsäure-methylester (I)³⁾ hervorgehende Trichloracryloyl-carbomethoxy-carben (II) erfährt jedoch zumindest teilweise eine Wolffsche Umlagerung. Die UV-Bestrahlung in absol. Benzol ergab neben



- 1) F. WEYGAND, W. SCHWENKE und H. J. BESTMANN, *Angew. Chem.* **70**, 506 [1958]; F. WEYGAND, H. DWORSCHAK, K. KOCH und ST. KONSTAS, *Angew. Chem.* **73**, 409 [1961].
- 2) F. WEYGAND und K. KOCH, *Angew. Chem.* **73**, 531 [1961]; Dissertat. K. KOCH, Techn. Hochschule München 1961.
- 3) Diplomarb. H. AMAN, Univ. WÜRZBURG 1960; A. ROEDIG, H. AMAN und E. FAHR, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.
- 4) Dissertat. H. AMAN, Univ. Würzburg 1963.

leicht zersetzlichen flüssigen Produkten eine kristallisierte Verbindung $C_{12}H_6Cl_6O_6$, der wir auf Grund der Analyse und des IR-Spektrums die Struktur eines dimeren Ketens III zuordnen.

Das IR-Spektrum von III (KBr) zeigt charakteristische Banden bei 1812, 1773 und 1689/cm und schließt damit ein Dimeres des Carbens II (Verknüpfung der Carben-C-Atome durch eine Doppelbindung), das keinesfalls Banden bei 1812 und 1773/cm aufweisen kann, aus.

Das Keten III läßt sich bei der UV-Bestrahlung von I in Gegenwart von Benzalanilin nach bekannten Verfahren⁵⁾ in Form des 3-Trichlorvinyl-1.4-diphenyl-3-carbomethoxy-azetidin-ons-(2) (IV) abfangen, dessen IR-Spektrum (KBr) ganz ähnliche CO-Valenzschwingungsbanden (1776 und 1742/cm) zeigt wie das Azetidinonderivat des aus Benzoyldiazoessigester gebildeten Ketens (1764, Schulter bei 1730/cm)⁶⁾. Auch bei der thermischen Zersetzung von I tritt wenigstens in geringem Umfang Wolffsche Umlagerung ein. Mit Benzalanilin in Toluol bei 130° wurde IV in 3-proz. Ausb. isoliert. Die UV-Bestrahlung von I in wäbr. Dioxan führt unter N_2 - und CO_2 -Abspaltung erwartungsgemäß zu dem schon auf anderem Wege erhaltenen Trichlorvinylessigsäure-methylester (V)⁷⁾, der zur Säure VI verseift wurde⁸⁾.

Eine bei der Chlorierung von I in geringer Menge als Nebenprodukt anfallende Verbindung $C_6H_3Cl_3O_3$ ³⁾, die in der Zusammensetzung dem Carben II bzw. dem monomeren Keten III entspricht und im IR-Spektrum keinerlei Banden im 2500/cm-Bereich zeigt, ist wahrscheinlich ein intramolekularer Cyclisation entstammendes Stabilisierungsprodukt von II.

Wir danken dem FONDS DER CHEMIE und den FARBENFABRIKEN BAYER AG, Werk Leverkusen, für wertvolle Unterstützung unserer Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Dimeres Keten III: 20.0 g (77.6 mMol) *Acyldiazoester I* werden in 180 ccm absol. Benzol bis zum fast vollständigen Verschwinden der Diazovalenzschwingungsbande bei 2164/cm mit der Heraeus-Labortauchlampe Q 81 bestrahlt. Der Hochdruckbrenner befindet sich in einem von Wasser durchflossenen Quarzmantel, der in die magnetisch gerührte Reaktionslösung eintaucht. Der Kühlmantel wird zwischenzeitlich von abgeschiedenen braunen Zersetzungsprodukten gereinigt. Nach etwa einer Woche wird die Photolyse abgebrochen und das Lösungsmittel i. Vak.-Rotationsverdampfer (Badtemperatur bis 70°) entfernt. Den öligen Rückstand löst man in absol. Äther. Beim Abkühlen kristallisieren 3.55 g (20% d. Th.) schwach bräunliches Reaktionsprodukt aus. Durch Lösen in heißem CCl_4 , Schütteln mit Aktivkohle und Zugabe des doppelten Vol. Petroläthers (30–50°) erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 135–136°.

$C_{12}H_6Cl_6O_6$ (458.9) Ber. C 31.41 H 1.32 Cl 46.36

Gef. C 31.37 H 1.37 Cl 46.18

Mol.-Gew. 452, 475, 477 (kryoskop. in Benzol)

⁵⁾ H. STAUDINGER, Liebigs Ann. Chem. **356**, 51 [1907]; Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 1145 [1907]; W. KIRMSE und L. HORNER, Chem. Ber. **89**, 2759 [1956]; R. PFLEGER und A. JÄGER, ebenda **90**, 2460 [1957].

⁶⁾ Diplomarb. K. H. KEIL, Univ. Würzburg 1962.

⁷⁾ A. ROEDIG und H. LUNK, Chem. Ber. **87**, 971 [1954].

⁸⁾ Für VI bzw. V ist die Struktur der β,γ,γ -Trichlorcrotonsäure bzw. ihres Methylesters nicht mit Sicherheit auszuschließen; s. l. c.⁷⁾.

Die beim Abdampfen des Äthers zurückbleibende rotbraune, stechend riechende Flüssigkeit zersetzt sich bei der Hochvakuumdestillation.

3-Trichlorvinyl-1.4-diphenyl-3-carbomethoxy-azetidin-on-(2) (IV)

a) *Photolytisch*: 2.58 g (10 mMol) *Acyldiazoester I* und 1.81 g (10 mMol) *Benzalanilin* werden in 80 ccm Benzol wie vorstehend 52 Stdn. mit UV-Licht bestrahlt. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. bleibt ein zähes, dunkelbraunes Öl zurück, das in Methanol aufgenommen beim Abkühlen und Einengen 1.15 g (28% d. Th.) braunes Rohprodukt abscheidet. Nach mehrfacher Umkristallisation aus Methanol (Aktivkohle) farblose Kristalle, Schmp. 156–157°.

$C_{19}H_{14}Cl_3NO_3$ (410.7) Ber. C 55.56 H 3.43 Cl 25.90 N 3.41
Gef. C 55.50 H 3.62 Cl 25.69 N 3.41

b) *Thermisch*: Die oben angegebenen Mengen *I* und *Benzalanilin* werden in 20 ccm Toluol 46 Stdn. auf 130° erhitzt. Nach Verdampfen des Toluols i. Vak. wird der schwarze Rückstand mit Methanol und Aktivkohle ausgekocht. Die beim Einengen ausgeschiedenen braunschwarzen Zersetzungsprodukte werden verworfen, worauf sich beim Abkühlen 0.3 g bräunliche Kristalle abscheiden; Reinigung wie vorstehend.

Trichlorvinylelessigsäure-methylester (V): 10 g *Acyldiazoester I* werden in 70 ccm peroxyd-freiem Dioxan und 15 ccm Wasser 17 Stdn. wie bei III mit UV-Licht bestrahlt. Man äthert aus, trocknet mit Natriumsulfat und erhält durch Destillation 2.5 g (32% d. Th.) gelbliche Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 89–91°, n_D^{20} 1.4898 (Lit.⁷⁾: Sdp.₁₂ 90–91°, n_D^{20} 1.4889). Die IR-Spektren beider Proben stimmen überein.

Trichlorvinylelessigsäure (VI): 2.4 g *Ester V* werden mit 15 ccm 20-proz. Salzsäure 15 Stdn. gekocht. Man äthert aus und extrahiert die Ätherlösung mit 5-proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung, die mit 2*n* HCl angesäuert und erneut ausgeäthert wird. Nach dem Trocknen und Abdampfen kristallisieren 0.93 g Rohprodukt aus. Aus Petroläther (30–50°) Schmp. und Misch-Schmp.⁷⁾ 52–54°.