

HANS REIHLINGER

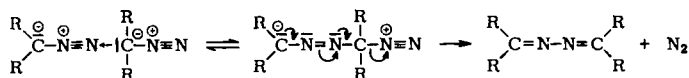
Reaktion der Carbene mit Diazoalkanen, II 1, *)

Union Carbide European Research Associates, Brüssel

(Eingegangen am 26. Juni 1963)

Die bei der Zersetzung von Diazoalkanen im Solvens auftretenden Bruchstücke reagieren mit der Ausgangsverbindung, worauf die Azin- bzw. Äthylenbildung zurückzuführen ist. In einer Modellreaktion entstehen aus Dihalogencarbenen und Diazofluoren bzw. Diphenyldiazomethan die entsprechenden gem. Dihalogenäthylene. Die Ergebnisse der Konkurrenzreaktion von Diphenyldiazomethan und Tetramethyläthylen um das Dichlorcarben lehren, daß der carbenophile Charakter beider Verbindungen kaum verschieden ist.

Diazoalkane bieten sich als einfaches Ausgangsmaterial zum Studium der Kohlenstoffsextette an. Bei ihrer thermischen, photochemischen oder katalytischen Spaltung werden Produkte erhalten, die auf eine Reaktion der Bruchstücke mit der Ausgangssubstanz hinweisen. Deren Ausbeute hängt von der Konzentration der Diazoverbindung sowie von der Art des Lösungsmittels ab. Für die Bildung von Azinen beim Zerfall von Diazoverbindungen kann neben der Reaktion des Bruchstückes mit der Ausgangsverbindung eine durch thermische oder photolytische Aktivierung hervorgerufene Reaktion zweier Diazomoleküle als weitere Möglichkeit in Betracht gezogen werden.



Auf Grund des „amphoter“ Charakters gewisser Diazoalkane ist diese Formulierung nicht ohne weiteres auszuschließen. Elektrophile Reaktionen von Diazoalkanen sind bekannt; wir werden auf S. 342 näher darauf eingehen. Bestimmungen des Molekulargewichtes von Diphenyldiazomethan in Benzol bei verschiedenen Konzentrationen zeigten allerdings, daß selbst bei relativ hoher Konzentration der Diazoverbindung keine Assoziation stattfindet, was im Einklang steht mit dem relativ niedrigen Wert des Dipolmoments²⁾. Letzteres resultiert aus der Überlagerung zwitterionischer Grenzformeln annähernd gleicher Bedeutung im Grundzustand.

I. MURGULESCU und T. ONCESCU³⁾ untersuchten die Kinetik des thermischen Zerfalls von Diphenyldiazomethan. Bei der Ableitung der kinetischen Gleichungen berücksichtigten die Autoren jedoch nicht die Reaktion des Carbens mit dem Solvens, obwohl die Ausbeute an Azin nur 12% d. Th. betrug. Über das Ergebnis einer genaueren kinetischen Untersuchung des thermischen Zerfalls von Diazoalkanen werden wir in Kürze berichten.

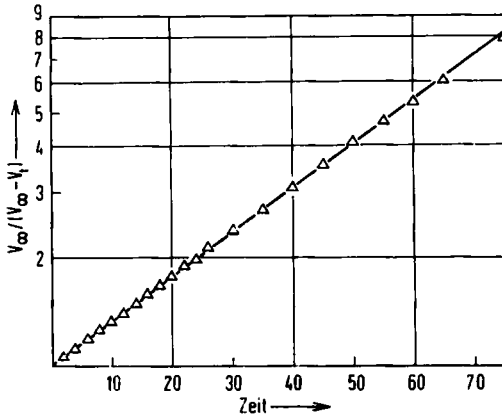
*) Teilweise vorgetragen am 14. 12. 62 vor dem Ortsverband Saar der GDCh an der Universität Saarbrücken.

1) I. Mitteil.: H. REIHLINGER, *Angew. Chem.* **73**, 153 [1962].

2) N. V. SIDGWICK, L. E. SUTTON und W. THOMAS, *J. chem. Soc. [London]* **1933**, 406.

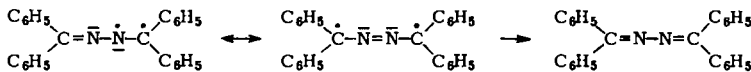
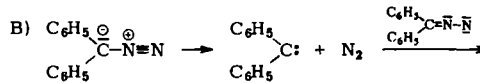
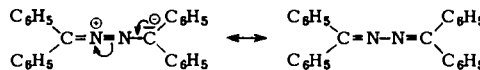
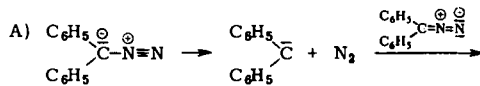
3) *J. Chim. physique* **58**, 508 [1961]; *C. A.* **55**, 23442a [1961].

Die volumetrische Bestimmung des beim thermischen Zerfall von Diphenyldiazomethan freigesetzten Stickstoffes zeigt die erste Reaktionsordnung (s. Abbild. 1.). Damit kann eine Reaktion zweier Diazomoleküle unter Bildung von Azin und Stickstoff ausgeschlossen werden.



Abbild. 1. Zeitlicher Verlauf der Stickstoffentbindung beim thermischen Zerfall von Diphenyldiazomethan bei 100°

Es bleibt die Frage offen, ob es sich bei der Reaktion von Diphenylcarben mit Diphenyldiazomethan um einen elektrophilen Angriff eines Singulett-Carbens am basischen Diazostickstoff (A) oder um eine radikalische Reaktion eines Triplett-Methylens mit der Diazoverbindung handelt (B).



Diphenyldiazomethan addiert sich *nicht* stereospezifisch an Äthylene⁴⁾. Die Annahme einer Singulett-Vorstufe entsprechender Lebensdauer ist daher nur gerechtfertigt unter der Voraussetzung, daß die Addition des Carbens an die Diazoverbindung sehr viel schneller abläuft als die an die Doppelbindung. Aus unserer kinetischen Untersuchung der Konkurrenz (S. 344) von Diphenyldiazomethan und Tetramethyläthylen um das

⁴⁾ R. M. ETTER, H. S. SKOVRONER und P. S. SKELL, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1008 [1959].

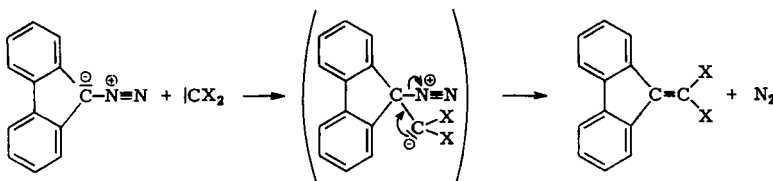
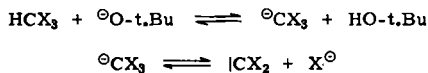
Dichlorcarben geht jedoch hervor, daß die Diazoverbindung nur in geringem Maße carbenophiler ist als das Olefin. Gleichzeitig mit unseren Untersuchungen⁵⁾ fanden C. A. HUTCHISON und Mitarbb.⁶⁾, sowie unabhängig R. W. MURRAY, A. M. TROZZOLO, E. WASSERMAN und W. A. YAGER⁷⁾ das Vorliegen eines Triplett-Zustandes im ESR-Spektrum des mit UV-Licht bestrahlten Diphenyldiazomethans bei der Temperatur der flüssigen Luft. Die lange Lebensdauer des Spektrums in Abwesenheit von Licht zeigt, daß es auf einen Triplett-Grundzustand zurückzuführen ist.

Die Beobachtung, daß auch methyl-flankierte Diazomethane beim thermischen Zerfall in hohen Ausbeuten Azine liefern, weist jedoch darauf hin, daß die Azinbildung nicht ausschließlich als Radikaladdition ablaufen kann. Neben der Begünstigung der elektrophilen Addition des Carbens am Endstickstoffatom der Diazoverbindung erklärt u. a. der Elektronendruck der Methylgruppe auch die relativ große Zerfallsneigung dieser Verbindungen. So ist z. B. Methylphenyl-diazomethan thermolabiler als Phenyldiazomethan⁸⁾. Bei carbonyl-flankierten Diazoalkanen kommt bereits die elektrophile Reaktionsweise am äußeren Stickstoff zum Zuge⁹⁾. Beim Diazoessigester-Zerfall wird keine Azin- sondern Olefin-Bildung beobachtet.

Eine weitere Möglichkeit zur Reaktion eines Carbens mit einem Diazoalkan bietet der elektrophile Angriff an dessen nucleophilem Kohlenstoffatom. So wird selbst im Falle des äußerst reaktiven Methylens in untergeordnetem Maße Äthylen gefunden. Die Bildung von Äthylen durch Dimerisierung zweier Carbene im Solvens ist sehr unwahrscheinlich.

Als weitere Möglichkeit der Bildung von Äthylenderivaten ist eine Reaktion der Diazoverbindung mit eventuell auftretendem Azin zu diskutieren, die nach H. E. ZIMMERMAN und S. SOMASEKHARA¹⁰⁾ nach einem ionischen Kettenmechanismus abläuft und für den thermischen Zerfall der Azine formuliert wurde. Letztere Reaktion tritt jedoch erst bei Temperaturen oberhalb von 150° ein.

Mit Hilfe einer Modellreaktion haben wir die Möglichkeit einer Addition am nucleophilen Kohlenstoffatom einer Diazoverbindung geprüft. Die bei der Alkalibehandlung



von Haloformen auftretenden Halogencarbene reagieren nicht mit gesättigten Kohlenwasserstoffen und sind bei relativ niedriger Temperatur darstellbar. Als Diazokomponenten wählten wir Diazofluoren und Diphenyldiazomethan. Bei unseren ersten Ver-

5) Die Untersuchungen wurden von Dr. P. JUNG an unserem Institut durchgeführt.

6) R. W. BRADON, G. L. CLOSS und C. A. HUTCHISON JR., J. chem. Physics 37, 1878 [1962].

7) J. Amer. chem. Soc. 84, 3213 [1962].

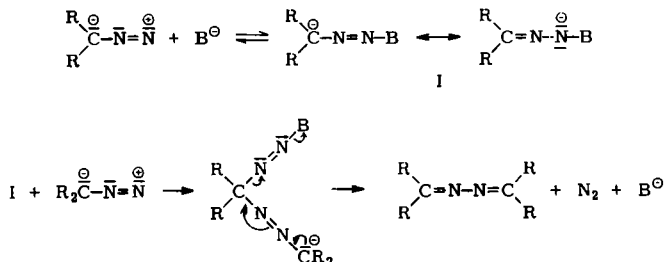
8) H. STAUDINGER und A. GAULE, Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 1897 [1916].

9) Zusammenfassung von R. HUISGEN in Angew. Chem. 67, 453 [1955].

10) J. Amer. chem. Soc. 82, 5865 [1960].

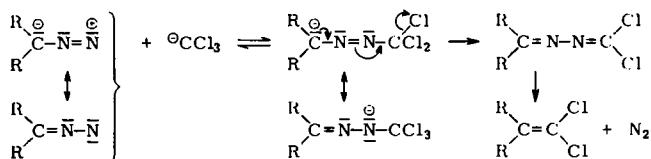
suchen mit Dichlorcarben isolierten wir tatsächlich gem. Dichloräthylene in Ausbeuten bis zu 85% d. Th.¹⁾

Zur Sicherung des oben formulierten Mechanismus prüften wir das Verhalten von Diazo-fluoren und Diphenyldiazomethan gegenüber starken Basen, da wir bei unseren Reaktionen fast immer die entsprechenden Azine als Nebenprodukte isolieren konnten. Die Azinbildung kann nicht aus dem auf S. 339 erwähnten thermischen Zerfall der Diazoverbindungen stammen. Für die Azinbildung unter dem Einfluß der Base nehmen wir folgenden Mechanismus an:



I ist als Zwischenprodukt der BAMFORD-STEVENSON-Reaktion¹¹⁾ aufzufassen, wobei B den Tosylrest darstellt. In der Tat wurden bei dieser Reaktion in manchen Fällen die entsprechenden Azine als Nebenprodukte isoliert. Analoge Reaktionen bei Diazoketonen sind bereits bekannt¹²⁾. Über das Ergebnis weiterer Untersuchungen von Reaktionen von Diazoalkanen mit starken Basen wird im Rahmen einer gesonderten Arbeit berichtet werden.

Ob nun das Dihalogencarben mit dem Diazoalkan oder dem Addukt I reagiert, sei dahingestellt. Wesentlicher scheint die Frage, ob nicht das Haloformanion in Konkurrenz zur Alkoholatbase am terminalen elektrophilen Stickstoff der Diazoverbindung angreift.



Nucleophile Reaktionen von Haloformanionen sind seit langem bekannt. Trichlormethylcarbinole können auf diese Weise in präparativem Maßstab dargestellt werden¹³⁾. Allerdings führt diese Reaktion, übereinstimmend mit den Ergebnissen der HINESCHEN Untersuchungen¹⁴⁾, nur im Falle des Chloroforms, Bromoforms oder der Chlorbrommethane zu den gewünschten Produkten. Die Anwesenheit eines Fluoratoms im Haloform genügt bereits, um die Dihalogencarbenbildung so zu beschleunigen, daß bei dieser Reaktion das entsprechende Fluordihalogencarbinol nicht mehr in nachweisbaren Mengen gebildet wird. Kürzlich wurde sogar die DOERING-Reaktion als nucleophile Additionsreaktion eines Haloformanions an eine Doppelbindung formuliert¹⁵⁾. Wenn auch bei der Formulierung von Carbenreaktionen Vorsicht

11) W. R. BAMFORD und T. S. STEVENS, J. chem. Soc. [London] 1952, 4735.

12) P. YATES und B. L. SHAPIRO, J. Amer. chem. Soc. 81, 212 [1959]; P. YATES und D. G. FARNUM, Tetrahedron Letters [London] No. 17, 22 [1960]; P. YATES, D. G. FARNUM und D. W. WILEY, Tetrahedron [London] 18, 881 [1962].

13) H. G. VIEHE und P. VALANGE, Chem. Ber. 96, 420 [1963]; dort mehr Literaturhinweise.

14) J. HINE und S. J. EHRENSON, J. Amer. chem. Soc. 80, 824 [1958].

15) H. HOBERG, Liebigs Ann. Chem. 656, 1 [1962].

geboten ist, so sollten doch gewichtige Argumente, die gegen eine nucleophile Addition eines Trichlormethylanions sprechen¹⁶⁾, nicht übersehen werden.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die bei der Reaktion mit Fluordichlormethan bzw. Fluordibrommethan erzielten Ausbeuten auf Grund der oben erwähnten Erfahrungen gegen eine Formulierung von Haloformanionen als Reaktionspartner der Diazoalkane sprechen. Auffallend sind die durchweg höheren Ausbeuten im Falle des Diazofluorens im Vergleich zum Diphenyldiazomethan, besonders im Falle des Bromoforms. Dies

Reaktionen der Halogen-carbene mit Diazoalkanen

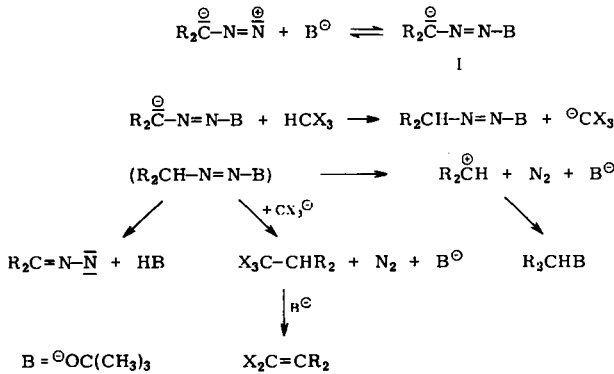
| Ausgangssubstanz | Carben | Diazoalkan | Reaktionsprodukt | Ausb. % d. Th. |
|----------------------|----------------------------------|---------------------|---|-------------------|
| Chloroform | CCl ₂ | Diphenyldiazomethan | β,β-Dichlor-α,α-diphenyl-äthylen | 69 |
| Chloroform | CCl ₂ | Diazofluoren | β,β-Dichlor-α,α-biphenylen-äthylen | 82 |
| Trichlormethylacetat | CCl ₂ | Diphenyldiazomethan | β,β-Dichlor-α,α-diphenyl-äthylen | 85 |
| Bromoform | CBr ₂ | Diphenyldiazomethan | β,β-Dibrom-α,α-diphenyl-äthylen | 33 |
| Bromoform | CBr ₂ | Diazofluoren | β,β-Dibrom-α,α-biphenylen-äthylen | 68 |
| Fluordichlormethan | CFCl | Diphenyldiazomethan | β-Fluor-β-chlor-α,α-diphenyl-äthylen | 63 |
| Fluordichlormethan | CFCl | Diazofluoren | β-Fluor-β-chlor-α,α-biphenylen-äthylen | 67 |
| Chlordibrommethan | CClBr | Diphenyldiazomethan | β-Chlor-β-brom-α,α-diphenyl-äthylen | 63 |
| Chlordibrommethan | CClBr | Diazofluoren | β-Chlor-β-brom-α,α-biphenylen-äthylen | 82 |
| Fluordibrommethan | CFBr | Diphenyldiazomethan | β-Fluor-β-brom-α,α-diphenyl-äthylen | 38 |
| Fluordibrommethan | CFBr | Diazofluoren | β-Fluor-β-brom-α,α-biphenylen-äthylen | 48 |
| Benzalchlorid | CClC ₆ H ₅ | Diazofluoren | β-Chlor-β-phenyl-α,α-biphenylen-äthylen | 40 |
| Benzalbromid | CBrC ₆ H ₅ | Diazofluoren | β-Brom-β-phenyl-α,α-biphenylen-äthylen | 28 |

wäre — im Gegensatz zu den obigen Erwägungen — für Haloformanionen als Reaktionspartner vereinbar, da Diphenyldiazomethan stärker nucleophil ist als Diazofluoren und damit eine geringere Neigung zu elektrophilen Reaktionen zeigen sollte. Die alkalische Azinbildung erfolgt im Falle des Diazofluorens bedeutend schneller als beim Diphenyldiazomethan. Wenngleich eine primäre Haloformanion-Addition unten widerlegt wird, kann eine befriedigende Erklärung für die höheren Ausbeuten im Falle des Diazofluorens bis jetzt nicht gegeben werden.

Die Möglichkeit der Bildung gem. Dihalogenäthylene bei einer Reaktion von Dihalogen-carben oder Trihalogen-carbanion mit dem Azin konnte ausgeschlossen werden. Der Versuch, Dichlorcarben an Benzophenonazin zu addieren, verlief nämlich negativ. Das eingesetzte Azin wurde quantitativ zurückgewonnen.

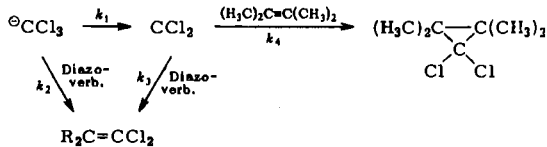
¹⁶⁾ P. S. SKELL und A. Y. GARNER, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 5430 [1956]; P. S. SKELL und R. M. ETTER, *Chem. and Ind.* **1958**, 624; W. VON E. DOERING und W. A. HENDERSON, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 5274 [1958]; W. E. PARHAM und R. KONCOS, ebenda **83**, 4034 [1961]; E. K. FIELDS, ebenda **84**, 1744 [1962]; J. C. ANDERSON und C. B. REESE, *Chem. and Ind.* **1963**, 575.

Die Möglichkeit, daß neben dem tert.-Butylanion das Addukt I (S. 342) als Protonacceptor fungiert, kann aus folgenden Gründen ausgeschlossen werden.



Der intermediär auftretende instabile aliphatische Diazoäther könnte nach dem obigen Schema mit einem Haloform- (oder tert.-Butylat-)Anion reagieren oder unter Abspaltung von tert.-Butanol die Diazoverbindung zurückbilden. Trotz sorgfältigen Aufarbeitens des Reaktionsgemisches konnten weder die entsprechenden tert.-Butyläther noch die als Zwischenprodukt auftretenden Trichloräthan-Derivate isoliert werden.

Aus dem Ergebnis der unten beschriebenen Konkurrenz geht deutlich hervor, daß vor der Bildung des Halogencarbens keine Reaktionsverzweigung stattfindet, die zu gem. Dihalogenäthylen führt.



Diphenyldiazomethan wurde in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat in Cyclohexan und Tetramethyläthylen (TMÄ) mit Chloroform umgesetzt und das Ausbeuteverhältnis β , β -Dichlor- α , α -diphenyl-äthylen/Dichlortetramethylcyclopropan (DDÄ/DTC) in Abhängigkeit von der Konzentration des TMÄ bestimmt. Erfolgt eine Reaktionsverzweigung vor der Bildung des Carbens, dann sollte die Ausbeute am Diazoalkan-Reaktionsprodukt unabhängig von der Konzentration des zugesetzten TMÄ sein.

Unter Annahme eines stationären Zustandes mit konstanter Dichlorcarben-Konzentration ergibt sich für das Verhältnis der Ausbeuten an Dichlordiphenyläthylen (DDÄ)/Dichlortetramethylcyclopropan (DTC) in erster Näherung:

$$\frac{\text{DDÄ}}{\text{DTC}} = \frac{k_3}{k_4} \cdot \frac{[\text{Diazo}]}{[\text{TMÄ}]} \cdot \frac{(k_2[\text{Diazo}] + k_1)}{k_1} + \frac{k_2}{k_1}[\text{Diazo}]$$

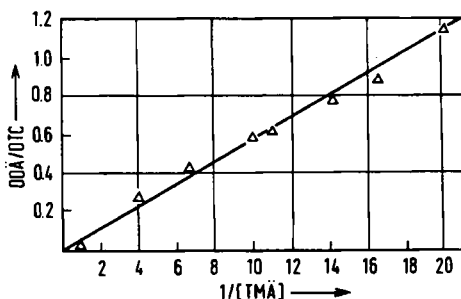
Aus der Abhängigkeit des Ausbeuteverhältnisses von der Konzentration des Tetramethyläthylens (TMÄ) kann der Fall $k_3 = 0$, für welchen $\text{DDÄ}/\text{DTC} = (k_2/k_1)[\text{Diazo}]$ also keine Abhängigkeit von der Konzentration des Tetramethyläthylens zeigt, ausgeschlossen werden.

Für $k_2 = 0$ ergibt sich

$$\text{DDÄ/DTC} = (k_3/k_4) \cdot [\text{Diazo}]/[\text{TMÄ}]$$

Läßt man bei konstantem [Diazo] die Konzentration [TMÄ] ansteigen, dann sollte das Produktverhältnis eine lineare, durch den Koordinatenschnittpunkt führende Funktion der reziproken [TMÄ] sein. Für den Fall $k_2 \neq 0$ und $k_3 \neq 0$ muß die Gerade bei der Extrapolation auf $1/[\text{TMÄ}] = 0$ einen Ordinatenabschnitt von $(k_2/k_1)[\text{Diazo}]$ liefern.

Abbild. 2 zeigt, daß der Fall $k_2 = 0$ vorliegt, d. h. die Bildung von DDÄ erfolgt ausschließlich bei einer Reaktion des Dichlorcarbens mit der Diazo Verbindung.



Abbild. 2. Änderung des Ausbeuteverhältnisses von DDÄ/DTC in Abhängigkeit von der TMÄ-Konzentration.

DDÄ = Dichlordiphenyläthylen, DTC = Dichlortetramethylcyclopropan, TMÄ = Tetramethyläthylen

Aus der Steigung der Geraden berechnet man einen Wert von 1.14 für das Verhältnis von k_3/k_4 .

Daraus resultiert, daß der carbenophile Charakter von Diphenyldiazomethan und Tetramethyläthylen kaum verschieden ist.

Dem Direktor unseres Instituts, Herrn Dr. R. H. GILLETTE, sei für die großzügige Förderung dieser Arbeit herzlich gedankt, Herrn Direktor Dr. H. TOMPA danke ich für wertvolle Diskussionen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹⁷⁾

(Mitbearbeitet von F. BILLIAU und M. PEIREN)

Die azotometrische Messung der Stickstoffbindung beim thermischen Zerfall von Diphenyldiazomethan

Die apparativen Einzelheiten wurden schon beschrieben^{18, 19)}. Als Thermostatenfüllung verwendeten wir Glycerin. Die Doppelbestimmungen wurden in 1-Methyl-naphthalin (Sdp. 243°) als Solvens durchgeführt. Der letzte Meßpunkt bezieht sich auf 88 % Umsatz.

¹⁷⁾ Die Elementaranalysen wurden von Fräulein D. GRAF und Herrn F. GOES in unserem Institut nach der Ultramikro-Schnellmethode von W. WALISCH (Chem. Ber. **94**, 2314 [1961]) durchgeführt.

¹⁸⁾ R. HUISGEN und G. HORELD, Liebigs Ann. Chem. **562**, 137 [1949].

¹⁹⁾ Vgl. R. HUISGEN in Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. III/1, S. 142, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

Allgemeine Darstellung der gem. Dihalogenäthylenverbindungen

Das für die Reaktion verwendete Kalium-tert.-butylat wird am besten in dem für die Reaktion von Carben mit Diazoverbindung vorgesehenen Reaktionskolben dargestellt. 3.9 g Kalium löst man in 100 ccm tert.-Butanol auf und dampft anschließend die Lösung i. Vak. zur Trockne ein. Der Rückstand wird bei 150° i. Vak. getrocknet, bis das Kalium-tert.-butylat zu sublimieren beginnt. Nach dem Abkühlen auf 0° gibt man eine Lösung von 0.10 Mol der Diazoverbindung in 50 ccm Pentan zum Alkoholat und zu dieser Suspension zwischen 0° und Raumtemperatur eine Lösung von 0.10 Mol Haloform bzw. Trichlormethylacetat in 10–20 ccm Pentan unter kräftigem Rühren. Die Ausbeute an gem. Dihalogenäthylen hängt ab von der Geschwindigkeit der Zugabe des Haloforms. Diese erfolgt daher sehr langsam. Da die Reaktion von Kalium-tert.-butylat mit Haloform exotherm ist, muß während der Zugabe des Haloforms gekühlt werden. Nachdem das Haloform zugegeben ist, wird noch während 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches werden 50–100 ccm Pentan und 200 ccm Wasser zugegeben. Die Pentanlösung wird abgetrennt, nochmals mit Wasser gewaschen und die unverbrauchte Diazoverbindung mit Essigsäure (im Falle des Diphenyldiazomethans) oder Trichloroessigsäure (im Falle des Diazofluorens) zerstört. Farbumschlag nach Hellgelb und Aufhören der Stickstoffentwicklung zeigen das Ende der Reaktion an.

Bei Zugabe von Essigsäure werden 100 ccm Wasser zugegeben, und die abgetrennte Pentanlösung wird mit Hydrogencarbonatlösung neutral gewaschen.

Bei Zugabe von Trichloroessigsäure wird sofort mit Hydrogencarbonatlösung neutral gewaschen.

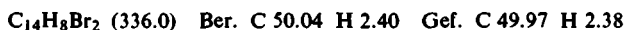
Die neutrale Pentanlösung wird getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in Petroläther gelöst und auf Aluminiumoxyd (Woelm Akt.-Stufe I neutral) chromatographiert. Im allgemeinen erscheint beim Eluieren mit Petroläther das gem. Dihalogenäthylen in der 1. Fraktion. Die 2. Fraktion mit Petroläther enthält im Falle der Reaktionen mit Diazofluoren Spuren von Bifluorenyliden (im Falle der Reaktion mit Diphenyldiazomethan Tetraphenyläthylen). Beim Eluieren mit Benzol werden die Azine erhalten.

β,β-Dichlor-α,α-diphenyl-äthylen: Wurde dargestellt aus *Chloroform* und *Diphenyldiazomethan*. Ausb. 69%, Schmp. 80°²⁰⁾. Aus *Trichlormethylacetat* und *Diphenyldiazomethan* Ausb. 85%. Die Ausbeuten an Azin schwanken zwischen 7–9%.

β,β-Dichlor-α,α-biphenylen-äthylen: Wurde dargestellt aus *Chloroform* und *Diazofluoren*. Ausb. 82%, Schmp. 132°²¹⁾. Die Ausbeute an Azin betrug 6%, die Ausbeute an Bifluorenyliden 1%.

β,β-Dibrom-α,α-diphenyl-äthylen: Wurde dargestellt aus *Bromoform* und *Diphenyldiazomethan*. Ausb. 33%, Schmp. 85°²²⁾. Azin konnte von den teerartigen Nebenprodukten nicht abgetrennt werden.

β,β-Dibrom-α,α-biphenylen-äthylen: Wurde dargestellt aus *Bromoform* und *Diazofluoren*. Ausb. 68%, Schmp. 131–132°.



β-Fluor-β-chlor-α,α-diphenyl-äthylen: Gasförmiges *Fluordichlormethan* wurde aus der Flasche am Rückflußkühler, der mit Aceton-Kohlensäureschnee abgekühlt wurde, kondensiert.

²⁰⁾ H. BILTZ, Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 1952 [1893].

²¹⁾ H. STAUDINGER und I. SIEGWART, Helv. chim. Acta 3, 847 [1920].

²²⁾ E. E. HARRIS und G. B. FRANKFORTER, J. Amer. chem. Soc. 48, 3144 [1926].

siert und tropfte auf die Suspension von Kalium-tert.-butylat in einer *Diphenyldiazomethan*-Lösung. Ausb. 63 %, Schmp. 38°, Sdp.₁₂ 170–172°. Ausb. an Azin 8.5% und 1.5% Ausb. an Tetraphenyläthylen.

$C_{14}H_{10}ClF$ (232.7) Ber. C 72.26 H 4.33 Gef. C 72.27 H 4.15

β-Fluor-β-chlor-α-α-biphenylen-äthylen: Die Darstellung erfolgte entsprechend wie beim *Diphenyldiazomethan* mit *Diazofluoren*. Ausb. 67 %, Schmp. 78–80°. Ausb. an Azin 10% und an Bifluorenyliden 2%.

$C_{14}H_8ClF$ (230.7) Ber. C 72.89 H 3.50 Gef. C 73.04 H 3.84

β-Chlor-β-brom-α-α-diphenyl-äthylen: Dargestellt aus *Chlordibrommethan* und *Diphenyldiazomethan*. Ausb. 63 %, Schmp. 80°. Ausb. an Azin 9.5%, an Tetraphenyläthylen 1.5%.

$C_{14}H_{10}BrCl$ (293.6) Ber. C 57.27 H 3.43 Gef. C 57.49 H 3.45

β-Chlor-β-brom-α-α-biphenylen-äthylen: Dargestellt aus *Chlordibrommethan* und *Diazofluoren*. Ausb. 82 %, Schmp. 133–134°. Ausb. an Azin 7.1%, an Bifluorenyliden 1.5%.

$C_{14}H_8BrCl$ (291.4) Ber. C 57.67 H 2.76 Gef. C 58.03 H 2.63

β-Fluor-β-brom-α-α-diphenyl-äthylen: Dargestellt aus *Fluordibrommethan* und *Diphenyldiazomethan*. Ausb. 38 %, Schmp. 63–65°.

$C_{14}H_{10}BrF$ (277.1) Ber. C 60.67 H 3.64 Gef. C 60.77 H 3.65

β-Fluor-β-brom-α-α-biphenylen-äthylen: Dargestellt aus *Fluordibrommethan* und *Diazofluoren*. Ausb. 48 %, Schmp. 87–88°.

$C_{14}H_8BrF$ (275.1) Ber. C 61.12 H 2.93 Gef. C 60.77 H 2.77

β-Chlor-β-phenyl-α-α-biphenylen-äthylen: Eine Suspension von 5.0 g Kalium-tert.-butylat in einer Lösung von 6.0 g *Diazofluoren* und 6.0 g *Benzalchlorid* in 50 ccm Hexan wurde unter Rühren während 15 Stdn. auf 70° erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur abfiltriert und das Filtrat bei 10⁻² Torr zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in Petroläther aufgenommen und über Aluminiumoxyd neutral (Woelm Akt.-Stufe I) chromatographiert. Beim Eluieren mit Petroläther wurde aus der 1. Fraktion das *β-Chlor-β-phenyl-α-α-biphenylen-äthylen* vom Schmp. 120 – 122°²¹⁾ erhalten. Ausb. 40%.

β-Brom-β-phenyl-α-α-biphenylen-äthylen: Die Darstellung erfolgte ganz analog, wie oben für die Chlorverbindung beschrieben. In der 1. Fraktion, die beim Eluieren der Chromatographiesäule mit Petroläther erhalten wurde, befanden sich 28% an *β-Brom-β-phenyl-α-α-biphenylen-äthylen*²³⁾ vom Schmp. 130°.

Durchführung der Konkurrenzreaktionen: Da die Ausbeuten an Additionsprodukt bei der Reaktion von Dichlorcarben mit Cyclohexen²⁴⁾ nur zwischen 53% und 58% d. Th. liegen, wurde das carbenophilere Tetramethyläthylen eingesetzt. Ein isomerenfreies Produkt erhält man über 2.3-Dibrom-2.3-dimethyl-butan²⁵⁾.

Die gaschromatographische Analyse des aus 2.3-Dibrom-2.3-dimethyl-butan erhaltenen Tetramethyläthylens zeigte, daß der Gehalt an Verunreinigungen kleiner als 0.5% ist.

Die Testreaktion von Tetramethyläthylen mit Dichlorcarben, dargestellt aus Trichlormethylacetat und Kalium-tert.-butylat, ergab eine Ausbeute von 87% an Dichlortetramethylcyclo-

²³⁾ E. D. BERGMANN, A. HELLER und H. WEILER-FEILCHENFELD, Bull. Soc. chim. France 1959, 634.

²⁴⁾ W. VON E. DOERING und A. K. HOFFMANN, J. Amer. chem. Soc. 76, 6162 [1954].

²⁵⁾ J. THIELE, Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 454 [1894].

propan²⁶). Die Ausbeute bei der Reaktion von Dichlorcarben, dargestellt wie oben, mit Diphenyldiazomethan betrug 85% d. Th.

Für die Konkurrenzreaktion verwendeten wir frisch dargestelltes Diphenyldiazomethan²⁷), da bei längerem Stehenlassen, besonders im Licht, rasch Zersetzung eintritt. Es wurden Lösungen von Diphenyldiazomethan in Pentan bereitet, deren Titer mit eingestellter Trichloressigsäurelösung in Pentan bestimmt wurde. Für sämtliche Konkurrenzreaktionen wurde mit der gleichen Konzentration an Diphenyldiazomethan gearbeitet.

Das Kalium-tert.-butylat wurde in den Reaktionskölbchen getrocknet. Zu diesem Zwecke löste man 8.0 g Kalium in tert.-Butanol und verdünnte auf 2 l. Das entsprechende Volumen der Lösung des Kaliumsalzes in tert.-Butanol wurde in das Reaktionskölbchen übergeführt und nach dem Eindampfen i. Vak. bei 150° getrocknet.

Zu dem trockenen Kalium-tert.-butylat wurde nun die äquivalente (konstante) Diphenyldiazomethanlösung in Pentan und in verschiedenen Ansätzen verschiedene Mengen Tetramethyläthylen bei 0° gegeben und auf 50 ccm mit weiterem Pentan verdünnt.

Bei 0° wurde während 45 Min. unter Rühren eine Lösung von 299 mg Chloroform in 10 ccm Pentan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde noch so lange gerührt, bis es auf Raumtemperatur erwärmt war und anschließend 100 ccm Wasser zugeben. Die Pentanlösung wurde abgetrennt und der Überschuß an Diphenyldiazomethan mit Essigsäure zerstört. Nach Zugabe von Wasser wurde die Pentanphase abgetrennt, diese mit Hydrogencarbonatlösung neutral gewaschen, getrocknet und das Pentan abdestilliert. Die gaschromatographische Analyse zeigte, daß sich im Destillat kein Dichlortetramethylcyclopropan befand.

Der Rückstand wurde gaschromatographisch aufgetrennt und die beiden Komponenten, Dichlortetramethylcyclopropan (DTC) und β,β -Dichlor- α,α -diphenyl-äthylen (DDÄ) mit Nitrobenzol als Bezugssubstanz, quantitativ bestimmt. Dazu wurden Eichkurven mit verschiedenen Mengenverhältnissen beider Komponenten in Benzhydriylacetat und Tetramethyläthylen bei konstanter Nitrobenzolmenge aufgenommen. Die Genauigkeit der Bestimmung des Molverhältnisses von DDÄ/DTC betrug $\pm 3\%$.

Für die quantitativen Bestimmungen wurde der Gaschromatograph der Firma F and M verwendet. Kolonnenfüllung 20% QF₁ auf Embacel AW (60–100 mesh). Kolonnenlänge: 8 Fuß; Kolonnendurchmesser: 1/4 Zoll; Einspritztemperatur: 150°; Kolonnentemperaturprogrammierung: 125–215° bei 11°/Min.; bei 215° isotherm während 10 Min.; Brückenstrom: 150 mA; Trägergas: Helium; Durchflußgeschwindigkeit: 60 ccm/Min. bei 3 Atm Druck²⁸).

Die untenstehende Tabelle zeigt das Molverhältnis von DDÄ/DTC bei verschiedener molarer Konzentration von Tetramethyläthylen [TMÄ] und bei konstanter molarer Konzentration von Diphenyldiazomethan und Chloroform von 0.05 [Mol/l].

Nach der Gleichung $DD\ddot{A}/DTC = \frac{k_3}{k_4} \frac{[Diazol]}{[TM\ddot{A}]}$ für $k_2 = 0$, wurde der Mittelwert für k_3/k_4 zu 1.172 bestimmt.

| | | | | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| [TMÄ] | 0.05 | 0.06 | 0.07 | 0.09 | 0.10 | 0.15 | 0.25 | 1.00 |
| DDÄ/DTC | 1.154 | 0.88 | 0.77 | 0.613 | 0.589 | 0.415 | 0.278 | 0.03 |
| k_3/k_4 | 1.154 | 1.056 | 1.078 | 1.103 | 1.178 | 1.245 | 1.290 | |

²⁶) W. von E. DOERING und W. A. HENDERSON JR., J. Amer. chem. Soc. **80**, 5274 [1958]; W. M. WAGNER, H. KLOOSTERZIEL und S. VAN DER VEN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **80**, 740 [1961].

²⁷) H. STAUDINGER und O. KUPFER, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 2197 [1911].

²⁸) Für die Mithilfe bei der gaschromatographischen Analyse sei Herrn H. DE GREEF an dieser Stelle gedankt.