

Wolfgang Kirmse und Klaus Horn

## Vergleich der katalytischen, thermischen und photolytischen Zersetzung von Diazoalkanen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)

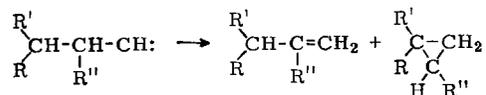
(Eingegangen am 10. März 1967)



Katalytische Zersetzung von Diazoalkanen durch Kupfer- und Silbersalze liefert Olefine (Alkyl- oder Wasserstoffverschiebung) und Cyclopropanderivate (intramolekulare Einschlebung). Die „carbenoiden“ Zwischenstufen reagieren selektiver als „freie“ Carbene. Thermolyse in Alkoholen steigender Acidität bewirkt einen gleitenden Übergang von der Carben-Reaktion zur Säurekatalyse. Die Photolyse verstärkt (im Vergleich zur Thermolyse) bei Diazo-neoalkanen die Alkylwanderung, bei Diazoalkanen mit  $\beta$ -Wasserstoff die Cyclopropanbildung.



Alkylcarbene liefern unter Verschiebung von  $\beta$ -Wasserstoff Olefine und unter Einschlebung in  $\gamma$ -C—H-Bindungen Cyclopropanderivate<sup>1)</sup>:



Strukturabhängigkeit<sup>2)</sup> und Substituenteneinfluß<sup>3)</sup> bei der Cyclopropanbildung haben wir eingehend untersucht. Meist wurden die Carbene durch alkalisch-thermische Spaltung von Tosylhydrazonen erzeugt<sup>4)</sup>. Diese Reaktion ist der Thermolyse von Diazoverbindungen äquivalent (vgl. S. 2705). Wie *Shechter* et al.<sup>5)</sup> kürzlich zeigten, kann man durch trockene Pyrolyse von Tosylhydrazon-Lithiumsalzen im Vakuum Diazoalkane in Substanz darstellen. Damit war es möglich, den Einfluß der Reaktionsbedingungen auf den Diazoalkan-Zerfall zu prüfen.

Besonders interessierte uns, ob und wann bei katalytischer Zersetzung von Diazoalkanen intramolekulare Einschlebung zu Cyclopropanen eintritt. Wir erwarteten bei einer solchen „carbenoiden“ Einschlebung ähnliche Selektivitätsunterschiede gegenüber der Thermolyse von Diazoalkanen, wie wir sie bei  $\alpha$ -Eliminierungen<sup>6)</sup> beobachten konnten.

1) *J. Hine*, Divalent Carbon, S. 110, Ronald Press Co., New York 1964; *W. Kirmse*, Carbene Chemistry, Kap. 3, Academic Press Inc., New York 1964.

2) *W. Kirmse* und *G. Wächtershäuser*, Tetrahedron [London] **22**, 63 (1966).

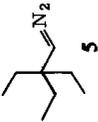
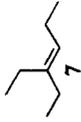
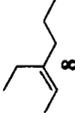
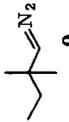
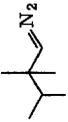
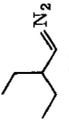
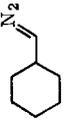
3) *W. Kirmse*, *H. J. Schladetsch* und *H. W. Bücking*, Chem. Ber. **99**, 2579 (1966).

4) *J. W. Powell* und *M. C. Whiting*, Tetrahedron [London] **7**, 305 (1959); *L. Friedman* und *H. Shechter*, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5512 (1959).

5) *G. M. Kaufman*, *J. A. Smith*, *G. G. van der Strouw* und *H. Shechter*, J. Amer. chem. Soc. **87**, 935 (1965).

6) *W. Kirmse* und *G. Wächtershäuser*, Tetrahedron [London] **22**, 73 (1966).

Tab. 1. Diazoalkane und Reaktionsprodukte

Diazoalkane	Cyclopropane	Le-Olefine	Pr-Olefine
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			



Tab. 2. Zersetzung von Diazo-neoalkanen durch Metallsalze

Katalysator	Diazo-alkan	Lösungs- mittel	Gesamt- ausb. %	Cyclo- propane	Olefine	
					Le	Pr
CuX <sup>a)</sup>	1	MCH <sup>b)</sup>	13—38	8—30	43—52	18—48
CuX <sup>c)</sup>	5	MCH	18—32	71—90	9—17	1—13
CuX <sup>c)</sup>	9	MCH <sup>b)</sup>	9—23	46—63	33—42	4—13
CuCNS	9	Äther	12	62	33	5
CuX <sup>c)</sup>	16	n-Pentan	7—18	41—46	35—42	13—25
CuCNS	16	Äther	12	82	18	1
AgX <sup>d)</sup>	1	MCH	60—98	12—31	52—80	7—18
AgX <sup>d)</sup>	5	MCH	42—88	43—56	38—49	6—7
AgX <sup>d)</sup>	9	MCH	77—96	31—42	58—70	0—1
AgX <sup>e)</sup>	9	Äther	62—96	30—32	55—69	0—1
AgX <sup>e)</sup>	16	n-Pentan	48—99	29—50	57—68	2—8
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	16	Äther	71	35	63	2
ZnJ <sub>2</sub>	1	MCH	81	2	85	13
	5	MCH	75	11	69	20
	9	MCH	93	7	82	11
	16	n-Pentan	50	5	63	32
		Äther	58	5	81	14
CdJ <sub>2</sub>	1	MCH	71	3	79	18
	5	MCH	57	15	76	9
	9	MCH	94	11	86	3
HgCl <sub>2</sub>	1	MCH	89	1	92	7
	5	MCH	64	13	87	1
	9	MCH	93	2	97	1
		Äther	49	1	99	1
	16	n-Pentan	66	3	91	6
		Äther	61	1	99	1
NiCO <sub>3</sub>	1 <sup>f)</sup>	MCH	68	4	33	63
	9	MCH	87	16	50	34
	16	n-Pentan	62	14	39	47
NdCl <sub>3</sub>	1 <sup>g)</sup>	MCH	70	1	45	53
	9	MCH	74	3	62	35
	16	n-Pentan	58	1	44	56
		Äther	61	1	44	55
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9	MCH	72	5	51	44
		Äther	52	5	53	42
	16 <sup>h)</sup>	n-Pentan	70	6	36	58
		Äther	61	6	35	59

a) X = Cl, Br, J, CNS, CN, Acetat, Oleat.

b) Methylcyclohexan.

c) X = Cl, Br, J, CNS.

d) X = Cl, Br, J, CN, CNS, NO<sub>3</sub>, N<sub>3</sub>, CO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, Acetat.

e) X = Cl, Br, J, SO<sub>4</sub>.

f) Ähnliche Ergebnisse mit CoCO<sub>3</sub> und MnCO<sub>3</sub>.

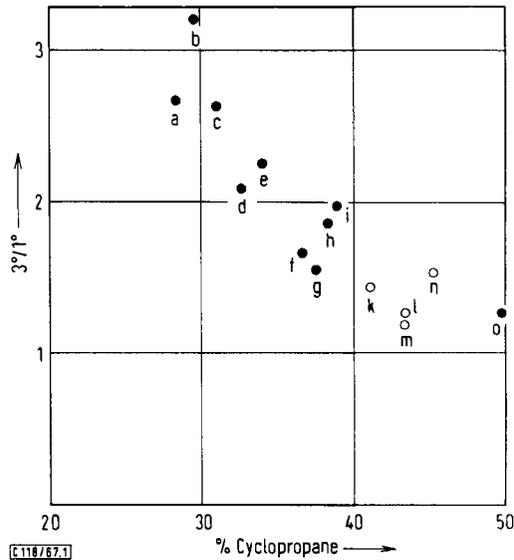
g) Ähnliche Ergebnisse mit PrCl<sub>3</sub>.

h) Ähnliche Ergebnisse mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Schon lange ist bekannt, daß Silberionen die intramolekulare Wolff-Umlagerung von Diazoketonen katalysieren, während durch Kupfer(salz)-Katalyse die formale Addition von Ketocarbenen an Mehrfachbindungen erreicht werden kann<sup>1)</sup>.

Tab. 2 gibt Auskunft über die Strukturabhängigkeit der Cyclopropanbildung bei gleichem Katalysator. Stets ist die Cyclopropan-Ausbeute bei **1** am geringsten und bei **5** am größten. Sterische Behinderung der Diazogruppe scheint die Cyclopropanbildung zu begünstigen.

Die Selektivität der intramolekularen Einschlebung liefert wichtige Informationen. Bei **9** konkurrieren primäre und sekundäre, bei **16** primäre und tertiäre  $\gamma$ -C-H-Bindungen um den carbenoiden Kohlenstoff. Die auf jeweils eine C-H-Bindung bezogenen Konkurrenzkonstanten  $2^0/1^0$  (sekundär/primär) und  $3^0/1^0$  (tertiär/primär)<sup>2)</sup> sind bei katalytischer Zersetzung von **9** und **16** deutlich höher als bei der Thermolyse oder Photolyse (Tab. 3). Die katalytisch erzeugten carbenoiden Zwischenstufen sind demnach selektiver zugunsten der sekundären und tertiären C-H-Bindungen als die „freien“ Carbene. Trägt man für **16** die Konkurrenzkonstanten als Funktion der relativen Cyclopropan-Ausbeute auf (Abbild. 1), so ist trotz starker individueller Streuung der Werte ein Anstieg der Selektivität mit abnehmender Cyclopropanbildung zu erkennen. Bei **9** ist dieser Zusammenhang weniger ausgeprägt.



Abbild. 1. Konkurrenzkonstanten  $3^0/1^0$  der katalytischen Zersetzung von **16** als Funktion der relativen Cyclopropan-Ausbeute. a) Ag-Acetat b) AgCNS c) AgCN d) AgJ e) AgN<sub>3</sub> f) Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> g) AgCl h) AgNO<sub>3</sub> i) Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> k) CuBr l) CuCl m) CuCNS n) CuJ o) AgBr (in n-Pentan)  
● Ag-Salze, ○ Cu-Salze

Fast ausnahmslos sind die Konkurrenzkonstanten für **16** kleiner als für **9**. Wie an anderer Stelle ausführlich begründet<sup>2)</sup>, ist dies auf eine besonders große sterische Behinderung der Einschlebung in die tertiäre C-H-Bindung von **16** zurückzuführen.

Die weiteren Daten der Tab. 2 und 3 lassen sich folgendermaßen interpretieren: Bei katalytischer Zersetzung von Diazoalkanen durch Metallsalze werden die nicht-bindenden Elektronen des Diazo- bzw. Carben-Kohlenstoffs durch die Metallionen beansprucht. Hierdurch wird der Carben-Kohlenstoff elektropositiver und elektrophiler als im „freien“ Carben. Die intramolekulare Einschiebung begünstigt zunehmend die sekundären und tertiären C–H-Bindungen. Alkylwanderungen — typische Reaktionen der Carbonium-Ionen — treten auf. Wir haben es nach dieser Vorstellung mit einem gleitenden Übergang zwischen Carben-Reaktion und Lewis-Säure-Katalyse zu tun. Letztere ist der Grenzfall einer besonders festen Bindung zwischen Carben-Kohlenstoff und Katalysator; sie führt nicht mehr zur Cyclopropanbildung, sondern ausschließlich zur Alkylwanderung.

Es ist verständlich, daß die Bindung zwischen Carben-Kohlenstoff und Metallion auch vom Anion des Metallsalzes beeinflußt wird, da sich die meisten hier durchgeführten Katalysen heterogen an der Kristalloberfläche abspielen (lösliche Katalysatoren wie Kupferoleat dürften in unpolaren Medien weitgehend undissoziiert vorliegen; man erhält damit ähnliche Ergebnisse wie mit anderen Kupfersalzen). Ferner wird bei gleichem Katalysator dessen Bindung um so lockerer sein, je stärker sterisch behindert der Carben-Kohlenstoff ist (Cyclopropanbildung aus **5** selbst mit „typischen Lewis-Säuren“!).

Tab. 3. Konkurrenzkonstanten der Cyclopropanbildung bei katalytischer Zersetzung von **9** und **16**

Katalysator	Lösungs- mittel	Konkurrenzkonstanten	
		20/10 ( <b>9</b> )	30/10 ( <b>16</b> )
CuCl	KW <sup>a)</sup>	6.3	1.25
CuBr	KW	5.6	1.4
CuJ	KW	4.8	1.5
CuCNS	KW	4.2	1.2
CuCNS	Äther	5.3	1.6
AgCl	KW	2.3	1.5
AgCl	Äther	2.0	
AgBr	KW	2.3	1.2
AgBr	Äther	1.8	
AgJ	KW	2.5	2.1
AgJ	Äther	2.0	
AgN <sub>3</sub>	KW	2.7	2.2
AgCNS	KW	3.3	3.15
AgCN	KW	3.2	2.6
AgNO <sub>3</sub>	KW	2.6	1.8
AgOAc	KW	2.5	2.7
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KW	2.2	1.6
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KW	2.3	1.95
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Äther	2.7	2.05
Thermolyse		0.75	0.38
Photolyse		0.81	0.63

<sup>a)</sup> KW = Kohlenwasserstoffe, für **9** Methylcyclohexan, für **16** n-Pentan.

Tab. 4. Zersetzung von Diazoalkanen mit  $\beta$ -Wasserstoff durch Metallsalze

Katalysator	Diazo-alkan	Lösungs-mittel	Gesamt-ausb. %	Cyclo-propane	Olefine	
					Le	Pr
CuCNS	24	MCH	57	2	98	0
	31	n-Pentan		1	99	1
	36	MCH	49	1	99	1
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24	MCH	92	24	76	1
	31	n-Pentan		3	97	1
	36	MCH	84	2	98	1
HgCl <sub>2</sub>	24	MCH	44	19	81	1
	31	n-Pentan		3	97	1
	36	MCH	68	2	98	1
ZnJ <sub>2</sub>	24	MCH	77	12	87	1
	36	MCH	90	2	98	1

Die Diazoalkane **24**, **31** und **36** liefern bei der Thermolyse vorwiegend Olefine unter Verschiebung des  $\beta$ -Wasserstoffs<sup>1,2)</sup>. Diese Tendenz verstärkt sich bei katalytischer Zersetzung (Tab. 4), besonders unter der Einwirkung von Kupfersalzen. Lediglich aus **24** entstehen nennenswerte Mengen an Cyclopropanderivaten (**25**, **26**). Das *trans/cis*-Verhältnis (**25/26**) ist mit 8.9 (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und 11.0 (HgCl<sub>2</sub>) deutlich größer als bei der Thermolyse (5.6)<sup>2)</sup>.

### Säurekatalyse

Die Einwirkung von Säuren auf Diazo-neopentan führt zu den in Tab. 5 zusammengestellten Resultaten. Die Art der Säure hat nur geringen Einfluß auf Zusammensetzung und Ausbeute der intramolekularen Reaktionsprodukte. Über die Bildung von Estern und Äthern bei diesen Umsetzungen wurde an anderer Stelle berichtet<sup>7)</sup>.

Tab. 5. Umsetzung von Diazo-neopentan (1) mit Säuren in Methylcyclohexan

Säure	Gesamt-ausb. %	Produkte		
		2	3	4
F <sub>3</sub> C—CO <sub>2</sub> H <sup>a)</sup>	53	1.6	43.8	54.6
HO <sub>2</sub> C—CO <sub>2</sub> H	53	0.9	47.2	51.9
ClCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	53	1.7	44.5	53.8
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> H	56	1.0	48.3	50.7
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	57	2.0	45.0	53.0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	51	1.0	44.9	54.1
CH <sub>3</sub> OH	22	1.0	47.5	51.5

a) in n-Pentan.

Über die Zersetzung einer Reihe von Diazoalkanen durch Kaliumhydrogensulfat (heterogen) berichtet Tab. 6. Cyclopropane entstehen hierbei nur aus Diazoalkanen mit  $\beta$ -Wasserstoff, nicht aus Diazo-neoalkanen. Entsprechende Ergebnisse wurden bei der Desaminierung aliphatischer Amine mit salpetriger Säure erhalten<sup>8)</sup>: auch

<sup>7)</sup> W. Kirmse und K. Horn, Tetrahedron Letters [London] 1967, 1827.

<sup>8)</sup> P. S. Skell und I. Starer, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2971 (1960); M. S. Silver, ebenda **82**, 2971 (1960); J. H. Bayless, F. D. Mendicino und L. Friedman, ebenda **87**, 5790 (1965); G. J. Karabatsos, C. E. Orzech jr. und S. Meyerson, ebenda **86**, 1994 (1964); G. J. Karabatsos, N. Hsi und S. Meyerson, ebenda **88**, 5649 (1966).

dort bilden sich Cyclopropanderivate nur aus n- und iso-Alkylaminen, nicht aus Neopentylamin. Weitere Aspekte der Säurekatalyse werden im folgenden Abschnitt behandelt.

Tab. 6. Zersetzung von Diazoalkanen durch Kaliumhydrogensulfat

Diazo-alkan	Lösungs-mittel	Gesamt-ausb. %	Cyclo-propene	Olefine	
				Le	Pr
1	MCH	60	0.5	56	44
5	MCH	63	0.2	33	67
9	MCH	35	0.5	73	27
	Äther	63	0.2	64	36
16	n-Pentan	44	0.2	41	59
	Äther	65	0.2	47	53
24	MCH	43	11	54	35
31	n-Pentan		4	50	46
36	MCH	52	0.5	76	24

### Thermolyse

Die thermische Zersetzung wurde besonders mit **9** unter verschiedenen Bedingungen studiert. In Abbild. 2 sind die Konkurrenzkonstanten  $20/10$  und die Ausbeuten an Pr-Olefinen als Funktion der Cyclopropan-Ausbeute aufgetragen. Thermolysen in Diglyme unter Zusatz von Alkalimethylat geben ähnliche Resultate wie die alkalisch-thermische Spaltung des 2,2-Dimethyl-butanaltosylhydrazons ( $>90\%$  Cyclopropane,  $20/10 = 0.78$ )<sup>2)</sup>. Das Kation der Base bleibt ohne Einfluß, sofern es nicht katalytisch wirksam ist (Mg, Al). Thermolysen in Diglyme ohne Basenzusatz sind schlecht reproduzierbar, kommen aber gelegentlich den Werten mit Basenzusatz nahe.

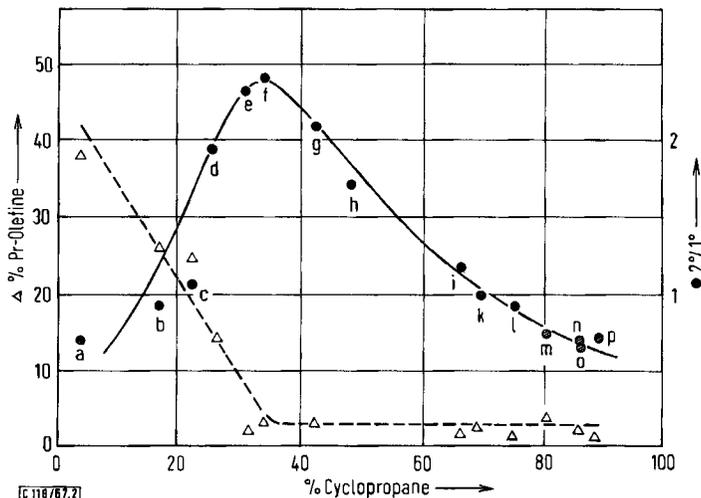
Octanol-(1)/Natriumoctanoat und selbst Octanol-(1) ohne Alkalizusatz zeigen ebenfalls relativ hohe Cyclopropan-Ausbeuten und kleine Konkurrenzkonstanten. Dies ändert sich, wenn stärker saure Alkohole als Lösungsmittel verwendet werden. Die Cyclopropan-Ausbeute sinkt mit zunehmender Acidität, die Konkurrenzkonstante durchläuft ein Maximum.

Die Vermutung, daß hier eine *carbenoide Katalyse durch locker gebundene Protonen bzw. Wasserstoffbrücken-Assoziate* vorliegt, wird durch die Pr-Olefin-Ausbeuten bestätigt. Sie bleiben bis etwa zum Maximum der Selektivitätskurve klein, um dann steil anzusteigen. Erst in diesem Bereich wird ein Proton fest gebunden, und es treten Carbonium-Ionen als Zwischenstufen auf. Mit schwachen Protonen-Donatoren läßt sich demnach ein gleitender Übergang zwischen Carben-Reaktion und Säurekatalyse erreichen, ähnlich wie zwischen Carben-Reaktion und Lewis-Säure-Katalyse mit geeigneten Metallsalzen. Beide Typen carbenoider Zwischenstufen zeichnen sich durch erhöhte Selektivität aus.

Closs et al.<sup>9)</sup> haben kürzlich bei der Einwirkung von Trifluoressigsäure auf Phenyldiazomethan in Olefinen die Bildung von Phenylcyclopropanen beobachtet. Deuterotrifluoressigsäure bewirkte nur einen geringen Deuterium-Einbau, es treten also keine Benzylkationen als

<sup>9)</sup> G. L. Closs, R. A. Moss und S. H. Goh, J. Amer. chem. Soc. **88**, 364 (1966).

Zwischenstufen auf. Dieser Befund einer säurekatalysierten carbenoiden Addition an Mehrfachbindungen ergänzt unsere Resultate im Bereich der intramolekularen Einschlebsreaktionen<sup>10)</sup>.



Abbild. 2. Thermolyse von **9** in verschiedenen Lösungsmitteln bei 160–180°  
 a) Phenol b) Glykol c) Propandiol-(1.3) d) Benzylalkohol e) Diäthylenglykol f)  $\beta$ -Phenyl-äthylalkohol g) Carbitol h) Decalin i) Octanol-(1)/Diglyme (1 : 1000) k) Octanol-(1) l) Diglyme m) Octanol-(1)/Natriumoctanolat n) Diglyme/Kaliummethanolat o) Diglyme/Natriummethanolat p) Diglyme/Lithiummethanolat  
 ● Konkurrenzkonstanten  $2^{10}/1^0$  (m, n, o, p Versuche unter Basenzusatz)  
 △ Ausbeute an Pr-Olefinen (%)

### Photolyse

Die Zersetzung der Diazo-neoalkane **1**, **5**, **9** und **16** durch die Gesamtstrahlung eines Quecksilber-Hochdruckbrenners (Tab. 7) liefert erheblich mehr Olefine als die Thermolyse in protonenfreien Medien.

Tab. 7. Photolyse von Diazoalkanen (Quecksilber-Hochdruckbrenner Q 81, Quarzgefäße, 20°)

Diazo-alkan	Lösungs-mittel	Gesamt-ausb. %	Cyclo-propene	Olefine		Konkurrenz-konstanten
				Le	Pr	
<b>1</b>	Diglyme <sup>a)</sup>		51.6	46.6	1.8	
<b>5</b>	Diglyme	54	63.5	33.0	3.5	
<b>9</b>	Diglyme		54.5	42.4	3.2	0.81
<b>16</b>	Äther	51	57.6	42.4	0.2	0.63
<b>24</b>	MCH <sup>b)</sup>	62	43.5	57.8	0.2	
<b>31</b>	n-Pentan <sup>b)</sup>		14.0	85.0	1.0	
<b>36</b>	MCH <sup>b)</sup>	34	25.5	74.5	0.2	

a) Unter Zusatz von Lithium-tert.-butanolat.

b) Unter Zusatz von Natriummethanolat.

<sup>10)</sup> „Über die katalytische Wirkung der Diazoalkane als Protonenüberträger“ vgl. L. Capuano und M. Zander, Chem. Ber. **99**, 3085 (1966).

Die Produktzusammensetzung ist ähnlich wie bei einigen carbenoiden Reaktionen der Tab. 2 und Abbild. 2. Die niedrigen Konkurrenzkonstanten für **9** und **16** zeigen jedoch, daß hier die Alkylwanderung nicht durch eine Positivierung des Carbenkohlenstoffs erklärt werden kann. Auch erhält man aus Diazoalkanen mit  $\beta$ -Wasserstoff mehr Cyclopropane als bei anderen Zersetzungsverfahren. Völlig analoge Ergebnisse wurden vor kurzem mit Diazirinen als Ausgangsmaterial erzielt<sup>11)</sup>. Die Photolyse führt zu energiereicheren Zwischenstufen als die thermische Zersetzung. Folgereaktionen mit höherer Aktivierungsenergie nehmen daher bei der Photolyse an Bedeutung zu.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

### Beschreibung der Versuche

*Darstellung der Diazoalkane:* Jeweils 50 mMol der Tosylhydrazone<sup>2)</sup> wurden in 50 cm Tetrahydrofuran (über LiAlH<sub>4</sub> getrocknet) gelöst und unter Stickstoff, Eiskühlung und Rühren mit der äquiv. Menge einer Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Gegen Ende der Zugabe fielen die Lithiumsalze voluminös aus. Die Lösungsmittel wurden bei Feuchtigkeitsausschluß unterhalb 40° zunächst am Rotationsverdampfer und zuletzt an der Ölpumpe abgezogen. Die trockenen Lithiumsalze können im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxid längere Zeit aufbewahrt werden.

*Die thermische Zersetzung der Lithiumsalze* erfolgte in einem Rundkolben, an den sich zwei Kühlfallen angeschlossen. Der Ausgang der zweiten Kühlfalle war mit einem Dreiweghahn verbunden, der wahlweise den Weg zur Ölpumpe oder zu einem Lösungsmittel-Vorratsgefäß öffnete. Bei vorsichtigem Erwärmen im Ölbad auf 50–60° unter 0.3–0.5 Torr begann das Diazoalkan in der ersten, auf –70° gekühlten Falle zu kondensieren. Die Zersetzung der Lithiumsalze wurde durch langsame Steigerung der Temp. auf 95° zu Ende geführt.

Die Kühlung der ersten Falle wurde nun entfernt und das Diazoalkan in die zweite, auf –40 bis –50° gekühlte Falle überdestilliert. Hierbei blieb in der ersten Falle meist etwas Azin zurück, und leicht flüchtige Zersetzungsprodukte wurden abgezogen. Das über LiAlH<sub>4</sub> aufbewahrte Lösungsmittel wurde anschließend in die zweite Kühlfalle überdestilliert. Die so dargestellten Lösungen enthielten 10–25% Diazoalkan und wurden unter möglichstem Feuchtigkeitsausschluß gehandhabt.

*Gehaltsbestimmung der Lösungen:* Die bei Diazomethan übliche Titration mit Benzoesäure eignet sich für höhere Diazoalkane nicht, da die Umsetzung zum Teil katalytisch verläuft (vgl. Tab. 5). Wir haben daher mit einer Lösung von Jod in Petroläther titriert und erhielten bei Diazo-neoalkanen einen scharfen Umschlag von Gelborange (zuletzt nahezu farblos) nach Violett. Kohlenwasserstoffe entstanden bei der Umsetzung mit Jod höchstens in Spuren (s. u.); das Reaktionsprodukt von **1** wurde als 1.1-Dijod-neopentan<sup>12)</sup> identifiziert. 1.1-Dijodalkane mit  $\beta$ -Wasserstoff (aus **24**, **31** und **36**) spalten leicht Jodwasserstoff ab. Die Titrations wurden daher unter Eiskühlung durchgeführt und sind weniger zuverlässig (Minimalwerte!).

Ausbeuten: **1** 60–80%, **5** 85–90%, **9** 50–70%, **16** 65–70%, **24** 75%, **36** 25%.

*Reinheit der Diazoalkane:* Zur Beurteilung unserer Versuchsergebnisse muß man wissen, ob und wieviel Reaktionsprodukte schon von der Tosylhydrazon-Lithiumsalz-Thermolyse her

<sup>11)</sup> A. M. Mansoor und I. D. R. Stevens, Tetrahedron Letters [London] 1966, 1733.

<sup>12)</sup> D. H. R. Barton, R. E. O'Brien und S. Sternhell, J. chem. Soc. [London] 1962, 470.

in die Diazolösungen eingeschleppt werden. Wir haben deshalb die nach der Jodtitration anfallenden Lösungen gaschromatographisch (s. u.) mit folgenden Resultaten analysiert:

Diazo-alkan	Lösungs- mittel	Zeit	% Gesamt- KW-Stoffe	Cyclo- propane	Olefine	
					Le	Pr
1	MCH <sup>a)</sup>	sofort	2.7	0.5	72.7	26.8
		15 Stdn.	9.8	1.7	42.4	55.9
5	MCH	sofort	3.7	0.2	22.9	77.1
		20 Stdn.	8.4	0.2	49.2	50.8
9	MCH	sofort	2.6	1.6	85.2	13.2
		15 Stdn.	8.4	0.9	86.3	12.8
	Äther	sofort	1.9	0.2	78.6	21.4
		15 Stdn.	8.8	0.2	79.6	20.4
16	n-Pentan	sofort	0.2			
		18 Stdn.	1.8		1.8	
	Äther	sofort	0.2			
15 Stdn.		0.2				
24	MCH	sofort	8.7	0.2	35.5	64.5
		15 Stdn.	12.9		43.4	56.6
36	MCH	sofort	0.2			
		16 Stdn.	10.8	0.2	49.3	50.7

a) Methylcyclohexan.

Die Zeitangaben bedeuten, daß die Umsetzung mit Jod „sofort“ nach Darstellung der Diazoalkan-Lösung bzw. nach längerer Aufbewahrungszeit stattfand. Ersteres entspricht den Bedingungen der Katalysen und Thermolysen, letzteres den Photolysen, die längere Zeit beanspruchen. Man erkennt, daß besonders Cyclopropane in den Diazoalkan-Lösungen in so geringer Menge vorliegen, daß sie bei Auswertung der Zersetzungsversuche unberücksichtigt bleiben können. Hinsichtlich der Olefin-Verunreinigungen liefern die Kontrollen Maximalwerte, da eine geringe Olefinbildung bei der Umsetzung der Diazoalkane mit Jod nicht auszuschließen ist. Manche Reaktionen der Tab. 2 und 4 gaben geringere Ausbeuten einzelner Komponenten als die Kontrollversuche. Andererseits dürften die geringen, bei der Photolyse (Tab. 7) beobachteten Mengen von Pr-Olefinen sehr wahrscheinlich Nebenreaktionen der Diazoalkane während der langen Versuchsdauer entstammen.

#### Zersetzung der Diazoalkane

**Katalysen:** Zu dem mit Lösungsmittel bedeckten Katalysator wurden bei 0° einige Tropfen der Diazoalkan-Lösung gegeben. Bei präparativen Ansätzen wurde die Diazoalkan-Lösung unter Kühlung und Rühren zugetropft. Die Säuren der Tab. 5 lagen in etwa fünffachem Überschuß vor.

**Thermolysen:** 10 ccm einer 10–20-proz. Lösung des Diazoalkans in Diglyme wurden zu 20 ccm siedendem, über LiAlH<sub>4</sub> getrocknetem Diglyme getropft, das gegebenenfalls einen fünffachen Überschuß (bezogen auf Diazoalkan) an Alkalimethanolat enthielt. Andere Lösungsmittel der Abbild. 2 wurden, soweit sie nicht im Bereich 160–180° sieden, auf dieser Temperatur gehalten. Die Reaktionsprodukte wurden abdestilliert oder extrahiert, wie früher<sup>2)</sup> beschrieben.

*Photolysen:* Als zweite Kühlfalle bei der Diazoalkan-Darstellung wurde ein Doppelmantel-Gefäß verwendet. Der äußere Mantel nahm die *Diazoalkan*-Lösung (und, in einigen Versuchen, sublimiertes Lithium-tert.-butanolat) auf, der innere (Quarz-)Mantel den wassergekühlten Quecksilber-Hochdruckbrenner Q 81 (Quarzlampen-Gesellschaft Hanau). Ein Umfüllen der Diazoalkan-Lösungen wurde so vermieden. Die Belichtung dauerte bei 20° 6–10 Stdn. Versuche mit Niederdruckbrennern führten wegen der längeren Belichtungsdauer (30–50 Stdn.) auch bei tiefer Temp. (–70°) zu vermehrten Nebenreaktionen (Pr-Olefine). Die Aufarbeitung erfolgte wie bei den Thermolysen.

*Analyse der Reaktionsprodukte:* Trennung und Identifizierung der Reaktionsprodukte aus **1**, **5**, **9**, **16** und **24** wurden bereits beschrieben<sup>2)</sup>. Die Produkte aus **31** waren bekannt und wurden gaschromatographisch (Fraktometer F 6, Perkin-Elmer) auf einer 2 m O-Säule (Siliconöl), 60°, 0.7 atü Wasserstoff, getrennt. Retentionszeiten: **33** 5.2 Min., **35** 6.25 Min., **34** 6.95 Min., **32** 7.85 Min. Die Produkte aus **36** (ebenfalls bekannt) wurden auf einer 8 m-Säule, 15% Tetraäthylenglykoldimethyläther auf Sterchamol, 35°, 1.4 atü Wasserstoff, analysiert. Retentionszeiten: **38** 7.5 Min., *trans*-**39** 8.6 Min., **37** 9.1 Min., *cis*-**39** 9.2 Min. Die beiden letzten Verbindungen wurden unvollständig getrennt, traten aber nicht nebeneinander auf: bei Metallsalzkatalyse entstand kein **39** (Tab. 4), bei Säurekatalyse kein **37**. Zu diesem Ergebnis kamen wir durch Brom-Addition bei 0°; hierbei blieb **37** unverändert, während die Olefine in schwerflüchtige Dibromide übergingen.

Die in Tab. 2, 4, 5, 6 und 7 angegebenen Gesamtausbeuten an Reaktionsprodukten beziehen sich auf eingesetztes Diazoalkan (nach Jodtitration) und wurden gaschromatographisch mit Hilfe eines inneren Standards bestimmt; für **1** und **16** 2.3-Dimethyl-butan, für **5**, **9**, **31** und **36** Cyclohexan und für **24** n-Pentan.

Die intermolekularen Reaktionsprodukte von **1** wurden auf einer 6 m-Siliconsäule, 160°, 2.7 atü Wasserstoff, analysiert. Retentionszeiten: *trans*-Di-tert.-butyläthylen<sup>13)</sup> 6.9 Min., Pivalaldehyd-azin<sup>14)</sup> 26.0 Min. Aus einer Umsetzung von **1** mit Kupferjodid in n-Pentan erfolgte die präparative Abtrennung auf einer 2 m-Siliconsäule bei 80°, 0.5 atü Helium. Die IR-Spektren der Reaktionsprodukte stimmten mit denen authentischer Proben überein.

<sup>13)</sup> Herrn Prof. Dr. R. Criegee, Karlsruhe, danken wir für eine Probe des *trans*-Di-tert.-butyläthylens.

<sup>14)</sup> A. Richard, Ann. Chimie (8) **21**, 373 (1910).