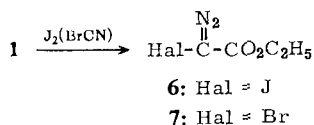


Im IR-Spektrum liegt die Diazobande von **1** bei 2140/cm, ist also gegenüber der von **5** um ca. 40 Wellenzahlen hypsochrom verschoben. Trimethylsilyl-²⁾, Tributylstannyl-⁵⁾ und Triphenylstannyl-diazoessigsäure-äthylester ²⁾ absorbieren bei 2080/cm, also kürzerwellig als **5**. Vielleicht spielt die mesomere Grenzform **1a** mit ihrer Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung, die den Dreifachbindungscharakter der NN-Bindung verstärkt⁶⁾, in **1** eine größere Rolle als bei den genannten anderen Metall-diazo-Verbindungen.

Mit Jod reagiert **1** zu 80% des kürzlich beschriebenen⁷⁾ Jod-diazo-essigsäure-äthylesters (**6**), mit Bromcyan zum Brom-diazo-essigsäure-äthylester (**7**)⁷⁾. In Tetrahydrofuran ist **1** teilweise löslich; engt man die Lösungen ein, so verbleibt ein braunes Pulver, das in trockenem Zustand explodiert.



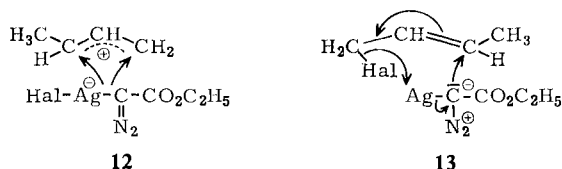
Wie aus Tab. 1 hervorgeht, liefert **1** mit Allyljodid 2-Diazo-penten-(4)-säure-äthylester (**8**), mit Crotylbromid hauptsächlich 2-Diazo-hexen-(4)-säure-äthylester (**9**) neben geringeren Mengen des isomeren 2-Diazo-3-methyl-penten-(4)-säure-äthylester (**10**).

Tab. 1. Umsetzungen von **1** mit Allylhalogeniden bzw. Benzylbromid

Produkt	eingesetztes Halogenid	% Ausb.
8 H ₂ C=CH-CH ₂ -C(N ₂)-CO ₂ C ₂ H ₅	Allyljodid	66
9 H ₃ C-CH=CH-CH ₂ -CH ₂ -C(N ₂)-CO ₂ C ₂ H ₅	Crotylbromid	51 (9 : 10 ~ 85 : 15) ^{a)}
10 H ₂ C-CH=CH(CH ₃)-C(N ₂)-CO ₂ C ₂ H ₅		
11 C ₆ H ₅ -CH ₂ -C(N ₂)-CO ₂ C ₂ H ₅	Benzylbromid	59

^{a)} Nach dem NMR-Spektrum des Gemisches.

Die Entstehung des Isomergemisches läßt auf die Beteiligung eines Carbonium-Ions bei der Umsetzung schließen. Unter der Wirkung des Silberatoms kommt es vermutlich zur Bildung des Ionenpaares **12**, das im Sinne der Pfeile zerfällt. Die bevorzugte Bildung des Isomeren **9** könnte mit der räumlichen Orientierung der Ionen in **12** oder mit sterischen Faktoren zusammenhängen. Bei einem (gleichfalls denkbaren) Synchronmechanismus sollte



⁵⁾ U. Schöllkopf und H. Frasnelli, unveröffentlicht.

⁶⁾ Zum Zusammenhang zwischen ν_{N_2} und dem NN-Dreifachbindungscharakter siehe: E. Fahr, Liebigs Ann. Chem. **638**, 1 (1960).

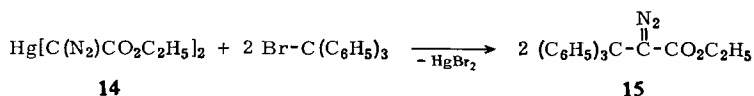
⁷⁾ U. Schöllkopf, F. Gerhart, M. Reetz, H. Frasnelli und H. Schumacher, Liebigs Ann. Chem. **716**, 204 (1968).

über den S_N1 -Übergangszustand **13** hauptsächlich oder gar ausschließlich **10** entstehen, weil der energetisch ungünstige Vorderseitenangriff am halogentragenden Kohlenstoffatom benachteiligt sein sollte.

Für den S_N1 -Mechanismus spricht auch die Tatsache, daß sich weder Methyljodid noch Phenacylbromid zur Umsetzung bringen lassen.

Benzylbromid reagiert zu dem bereits von Curtius⁸⁾ dargestellten 2-Diazo-3-phenyl-propionsäure-äthylester (**11**), der sich beim Destillieren zu einem Gemisch von *trans*- und *cis*-Zimtsäure-äthylester zersetzt.


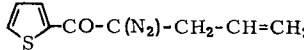
Ein Versuch zur Darstellung von 2-Diazo-3.3.3-triphenyl-propionsäure-äthylester (**15**) aus **1** und Brom-triphenyl-methan schlug fehl. **15** erhielten wir aber zu 55% neben Quecksilber(II)-bromid aus Quecksilber-bis-[diazooessigsäure-äthylester] (**14**)⁹⁾ mit Brom-triphenyl-methan.



Silber-diazoketone und Allyljodid

Wie erwartet, läßt sich die C-Alkylierung auch auf Diazoketone übertragen (Tab. 2). Zur Unterdrückung der Wolff-Schroeter-Umlagerung muß man allerdings die Darstellung von **2** bei Temperaturen unter 0° ausführen.

Tab. 2. Aus Silber-diazoketonen **2** und Allyljodid dargestellte höhere Diazoketone

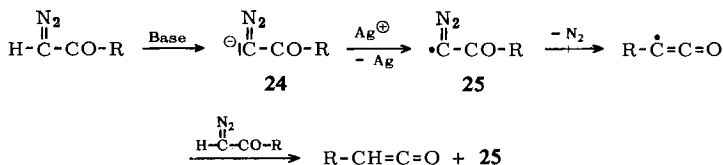
Diazoketon	Produkt	% Ausb.
Diazoacetone $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CHN}_2$ (16)	5-Oxo-4-diazo-hexen-(1) $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{C}(\text{N}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (17)	25
Diazoacetophenon $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CHN}_2$ (18)	5-Oxo-4-diazo-5-phenyl-penten-(1) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}(\text{N}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (19)	55
[2-Brom-propionyl]-diazomethan $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{Br})-\text{CO}-\text{CHN}_2$ (20)	6-Brom-5-oxo-4-diazo-hepten-(1) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{Br})-\text{CO}-\text{C}(\text{N}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (21)	40
Thenoyl-(2)-diazomethan  (22)	4-Diazo-4-(thenoyl-(2))-buten-(1)  (23)	52

Für die (in basischem Medium ablaufende) silberoxid-katalysierte Wolff-Schroeter-Umlagerung postulieren Newman und Beal¹⁰⁾ das Anion **24** als Zwischenstufe, das durch Silber-Ionen zum Radikal **25** oxydiert werden soll. Der weitere Verlauf ist im einzelnen noch unklar. Aufgrund unserer Ergebnisse nehmen wir statt des Anions **24** eine Zwischenstufe vom Typ **2** mit kovalenter Kohlenstoff-Silber-Bindung an, die beim Erwärmen Homolyse zu **25** erleidet.

⁸⁾ Th. Curtius und E. Müller, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 1261 (1904).

⁹⁾ E. Buchner, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 215 (1895).

¹⁰⁾ M. S. Newman und P. F. Beal, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5162 (1950), dort frühere Lit.; vgl. auch P. A. Smith in P. DeMayo, Molecular Rearrangements, I, S. 540f, Interscience Publishers, London-New York 1963. Zur präparativen Durchführung der Wolff-Schroeter-Umlagerung s. i. c.³⁾, dort S. 855 ff.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* für die gewährte Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

C-Alkylierung von Silber-diazoessigsäure-äthylester (1)

1: Zu 5.7 g (50 mMol) **5** fügte man unter Rühren bei 0° portionsweise (je 0.5 g) insgesamt 5.8 g (25 mMol) *Silber(1)-oxid*. Die braunschwarze Suspension wurde nach und nach mit insgesamt 60 ccm trockenem Äther verdünnt und noch 3 Stdn. bei 0° gerührt. Das so dargestellte **1** wurde zu den weiteren Umsetzungen verwandt.

Bei einem weiteren Versuch wurde filtriert und der Niederschlag auf der Fritte mit Äther gewaschen (0°), wobei ein braunes Pulver hinterblieb, das in trockenem Zustand explodierte. **1** löst sich teilweise in Tetrahydrofuran. Die Lösungen zeigen eine IR-Absorption bei 2140/cm (νN₂). Oberhalb 0° scheidet sich ein Silberspiegel ab.

Jod-diazo-essigsäure-äthylester (6): Zur Suspension von **1** tropfte man unter Rühren und Eiskühlung die Lösung von 11.5 g (10% Unterschub) *Jod* in 50 ccm trockenem Äther. Die Suspension färbte sich gelbrot. Man rührte noch 1 Stde. bei 0°, saugte ab, trocknete mit Natriumsulfat und zog das Solvens im Rotationsverdampfer (0°, Wasserstrahlvak.) ab. Man erhielt 8.4 g (80%, bez. auf eingesetztes Jod) **6**, dessen IR-Spektrum mit dem eines authent. Präparates⁷⁾ übereinstimmte.

Zur Umsetzung von **1** mit *Bromcyan* s. l. c.⁷⁾.

1 und Allyljodid: Zur Suspension von **1** tropfte man unter Rühren und Eiskühlung 12.6 g (0.075 Mol) *Allyljodid* und rührte 3 Stdn. bei 0°. Man saugte ab, trocknete über Natriumsulfat, engte im Rotationsverdampfer ein (40°, Wasserstrahlvak.), fraktionierte und erhielt 5.0 g (66%) *2-Diazo-penten-(4)-säure-äthylester (8)* mit Sdp.₁ 39–42°.

IR (Film): 2080 (νN₂), 1685/cm (νCO).

NMR (CCl₄): τ 8.75 (t); 7.0 (d, schwach aufgespalten); 5.8 (q); 4.85 (m); 4.3 (m).

Triphenylphosphazin: Schmp. 98° (aus Äther/Petroläther).

C₂₅H₂₅N₂O₂P (416.4) Ber. C 72.09 H 6.05 N 6.73 Gef. C 72.14 H 6.12 N 6.70

1 und Crotylbromid: Zur Suspension von **1** tropfte man bei 0° 10.1 g (75 mMol) *Crotylbromid* und rührte 5 Stdn. bei 20°. Aufgearbeitet wurde wie vorstehend. Man erhielt 4.3 g (51%) eines Gemisches aus *2-Diazo-hexen-(4)-säure-äthylester (9)* und *2-Diazo-3-methyl-penten-(4)-säure-äthylester (10)* mit Sdp._{0.1} 41° (**9**: **10** ~ 85:15, nach dem NMR-Spektrum).

IR (Film): 2080 (νN₂), 1680/cm (νCO).

NMR von **9** (CCl₄): τ 8.75 (t); 8.33 (d, schwach aufgespalten); 7.08 (d, schwach aufgespalten); 5.84 (q); 4.5 (m).

Triphenylphosphazin von 9: Schmp. 95–96° (aus Äther/Petroläther).

C₂₆H₂₇N₂O₂P (430.5) Ber. C 72.54 H 6.32 N 6.51 Gef. C 72.37 H 6.33 N 6.34

NMR von **10** (CCl₄): τ 8.75 (t); 8.76 (d); 6.7 (m); 5.84 (q); 5.0 (m); 5.8 (m); 4.3 (m).

1 und Benzylbromid: Wie vorstehend wurde **1** mit 12.8 g (75 mMol) Benzylbromid umgesetzt (12 Stdn. Rühren bei 20°) und aufgearbeitet. Nach Abziehen des Solvens bis 40° i. Wasserstrahlvak. und des Benzylbromids (Sdp._{0,1} 25°) blieben 6.0 g (59%) 2-Diazo-3-phenyl-propionsäure-äthylester (**11**) zurück.

IR (Film): 2080 (νN₂); 1685/cm (νCO).

NMR (CCl₄): τ 8.8 (t); 6.4 (s); 5.8 (q); 2.8 (s).

IR- und NMR-Spektrum stimmen überein mit denen eines authent. Präparates⁸⁾. Bei der Destillation (Sdp._{0,2} 85–95°) erhielt man ein Gemisch von **11** und dessen Zersetzungsprodukten, *cis*- und *trans*-Zimtsäure-äthylester (IR- und NMR-Vergleich mit authent. Verbindungen).

14 und Triphenylbrommethan: Zu 1.36 g (10 mMol) Quecksilber-bis-[diazoessigsäure-äthylester] (**14**)⁹⁾ in 10 ccm Methylenchlorid tropfte man unter Rühren bei 0° 6.46 g (20 mMol) Triphenylbrommethan, rührte noch 5 Stdn. bei 20°, filtrierte, engte das Filtrat im Rotationsverdampfer ein (30°, Wasserstrahlvak.) und kristallisierte aus Petroläther (50–60°). Ausb. 3.9 g (55%) 2-Diazo-3.3.3-triphenyl-propionsäure-äthylester (**15**) mit Schmp. 120–121°.

IR (KBr): 2095 (νN₂); 1705 und 1670/cm (νCO).

C₂₃H₂₀N₂O₂ (356.4) Ber. C 77.5 H 5.66 N 7.86 Gef. C 77.44 H 5.71 N 7.95

Die Suspension von **1** wird durch Triphenylbrommethan unter Stickstoffentwicklung zersetzt.

1 und Methyljodid, sek.-Butyljodid und Phenacylbromid: Als man die Suspension von **1** mit den Halogeniden bei 0° reagieren ließ, trat keine Reaktion ein. Bei längerer Reaktionszeit (~3 Tage) oder Temperaturen über 0° entstanden Zersetzungsprodukte von **1**.

C-Allylierung von Silber-diazoketonen mit Allyljodid

Silber-diazoacetone: Zu 4.2 g (50 mMol) Diazoacetone (**16**) fügte man bei –15° unter Rühren in 1.5 Stdn. in Portionen zu je 0.5 g insgesamt 5.8 g (25 mMol) Silberoxid und verdünnte dabei allmählich mit insgesamt 20 ccm trockenem Tetrahydrofuran. Nach 10stdg. Rühren bei –15° tropfte man in 30 Min. 12.6 g (75 mMol) Allyljodid zu und rührte weitere 10 Stdn. bei –15°. Man filtrierte, trocknete über Natriumsulfat, engte ein (30°, Wasserstrahlvak.), chromatographierte den Rückstand über 500 g Kieselgel (Laufmittel: Äther/Petroläther = 1 : 3) und isolierte 1.55 g (25%) 5-Oxo-4-diazo-hexen-(1) (**17**); Sdp.₁ 30°.

IR (Film): 2075 (νN₂); 1635/cm (νCO).

NMR (CCl₄): τ 7.83 (s); 6.96 (d, schwach aufgespalten); 4.85 (m); 4.3 (m).

Triphenylphosphazin: Schmp. 120.5–121.5° (aus Äther/Petroläther).

C₂₄H₂₃N₂OP (386.4) Ber. C 74.59 H 6.09 N 7.25 Gef. C 74.36 H 6.02 N 7.31

Silber-diazoacetophenone: Zu 7.3 g (50 mMol) Diazoacetophenone (**18**) in 8 ccm Tetrahydrofuran fügte man unter Rühren bei 0° in 1.5 Stdn. portionsweise (je 0.5 g) insgesamt 5.8 g (25 mMol) Silberoxid. Nach 6stdg. Rühren bei 0° tropfte man bei 0° 12.6 g (75 mMol) Allyljodid zu und rührte 5 Stdn. bei 0°. Aufarbeitung wie vorstehend (600 g Kieselgel) gab 5.1 g (55%) 5-Oxo-4-diazo-5-phenyl-penten-(1) (**19**).

IR (Film): 2080 (νN₂); 1610/cm (νCO).

NMR (CCl₄): τ 6.8 (d, schwach aufgespalten); 4.85 (m); 4.3 (m); 2.6 (m).

Triphenylphosphazin: Schmp. 141.5–142.5° (aus Äther/Petroläther).

C₂₉H₂₅N₂OP (448.5) Ber. C 77.65 H 5.62 N 6.25 Gef. C 77.44 H 5.71 N 6.14

Silber-[2-brom-propionyl]-diazomethan: Zu 1.77 g (10 mMol) [2-Brom-propionyl]-diazomethan (**20**) fügte man unter Rühren bei -5° 1.16 g (5 mMol) Silberoxid. Nach 2 und 3 Stdn. wurde mit je 1 ccm trockenem Äther verdünnt. Nach 10stdg. Rühren bei -5° tropfte man in 10 Min. 2.5 g (15 mMol) Allyljodid zu und rührte 10 Stdn. bei -5° . Aufarbeitung wie vorstehend (200 g Kieselgel): 0.87 g (40%) 6-Brom-5-oxo-4-diazo-hepten-(1) (**21**).

IR (Film): 2080 (ν_{N_2}); 1630/cm (ν_{CO}).

NMR (CCl_4): τ 8.3 (d); 6.9 (d, schwach aufgespalten); 5.4 (q); 4.85 (m); 4.3 (m).

Triphenylphosphazin: Schmp. 134° (aus Äther/Petroläther).

$C_{25}H_{24}BrN_2OP$ (479.4) Ber. C 62.63 H 5.05 N 5.85 Gef. C 62.62 H 5.14 N 5.83

Silber-thenoyl-(2)-diazomethan: Zu 0.76 g (5 mMol) Thenoyl-(2)-diazomethan (**22**) in 2 ccm Methylenchlorid fügte man unter Rühren bei 0° 0.58 g (2.5 mMol) Silberoxid. Nach 1- bzw. 2stdg. Rühren bei 0° verdünnte man mit je 1 ccm Methylenchlorid, tropfte nach 5stdg. Rühren bei 0° in 10 Min. unter Eiskühlung 1.25 g (7.5 mMol) Allyljodid zu und rührte 3 Stdn. bei 0° . Aufarbeitung wie vorstehend (100 g Kieselgel): 0.5 g (52%) 4-Diazo-4-[thenoyl-(2)]-buten-(1) (**23**).

IR (Film): 2075 (ν_{N_2}); 1600/cm (ν_{CO}).

NMR (CCl_4): τ 6.8 (d, schwach aufgespalten); 4.85 (m); 4.3 (m); 2.8 (m).

Triphenylphosphazin: Schmp. $156-158^{\circ}$ (aus Äther/Petroläther).

$C_{27}H_{23}N_2OPS$ (454.5) Ber. C 71.35 H 5.10 N 6.16 Gef. C 70.60 H 5.04 N 6.39

[308/68]