

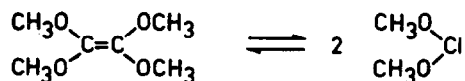
ÜBERTRAGUNG VON DIMETHOXY-CARBEN-RESTEN AUS
TETRAMETHOXY-ÄTHYLEN

Reinhard W. Hoffmann und Helmut Häuser

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Received 10 April 1964)

Seit Wanzlick's Entdeckung (1), daß das Bis-(1.3-diphenyl-imidazolidinyliden-2) reversibel in zwei Carben-Hälften dissoziiert, begann die Suche nach ähnlichem Verhalten anderer tetrasubstituierter Äthylen-Derivate (2). Auch am Tetramethoxy-äthylen (I) (3) erscheint eine derartige Dissoziation möglich.



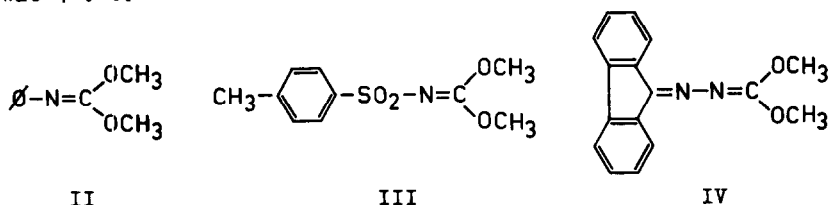
I

Das Verhalten nucleophiler Carbene (4) zeigt deutliche Analogie zu dem von Phosphinen, denn beide besitzen neben einem stark nucleophilen freien Elektronenpaar noch die Möglichkeit zur Elektronenaufnahme. Wie Phenylazid mit Triphenylphosphin

-
- (1) H.W.Wanzlick und E.Schikora, Angew.Chem. 72, 494 (1960).
 - (2) N.Wiberg und J.W.Buchler, J.Amer.chem.Soc. 85, 243 (1963),
H.W.Wanzlick und H.J.Kleiner, Angew.Chem. 75, 1204 (1963).
 - (3) R.W.Hoffmann und H.Häuser, Tetrahedron Letters, 1964, 197,
D.M.Lemal, E.P.Gosselink und A.Ault, ibid. 1964, 579.
 - (4) H.W.Wanzlick, Angew.Chem. 74, 129 (1962).

unter sofortiger Stickstoff-Abspaltung Triphenylphosphin-phenylimid bildet (5), führte die Umsetzung von I mit einem dreifachen Überschuß an Phenylazid bei 90°C in 39-proz. Ausbeute zum Phenylimido-kohlensäure-methylester (II) vom Kp 112 - 116°C/12 Torr (Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit einem authentischen Präparat (6)). II wurde durch vorsichtige Hydrolyse in N-Phenyl-methyl-urethan und mit Anilin in N,N'-Di-phenyl-harnstoff übergeführt.

Mit zwei Äquivalenten p-Toluol-sulfonyl-azid reagierte I in Substanz äußerst heftig. Selbst bei 5°C in Benzol ließ sich die Stickstoff-Entwicklung gut verfolgen. Man erhielt 77 % des Addukts III vom Fp 154 - 155° (7), IR: C=N 1590, -SO₂- 1360, 1160 cm⁻¹, NMR: A₂B₂ 2.5 τ, J = 8 cps, Singlett 6.14 τ wie 4 : 6.



Wiederum analog dem Triphenylphosphin reagieren nucleophile Carbene mit Diazo-Verbindungen unter Azin-Bildung (8). Die Umsetzung von Diazofluoren mit der dreifachen Menge I bei 60°C in Benzol erbrachte 42 % des gelben Azins IV vom

(5) H. Staudinger und J. Meyer, Helv. chim. Acta 2, 635 (1919).

(6) W. R. Smith, Amer. chem. J. 16, 392 (1894).

(7) Die Verbindung lieferte eine zufriedenstellende C, H, N-Analyse.

(8) H. W. Wanzlick, H. Ahrens, B. König und M. Riccius, Angew. Chem. 75, 685 (1963).

Fp 109° (7), IR: Imidoester C=N 1620 cm⁻¹, Hydrazone C=N 1560 cm⁻¹, NMR: breite Aromaten-Absorption bei 2 τ, zwei Singletts bei 5.82 und 5.96 τ, im Verhältnis 8 : 3 : 3.

Diese Ergebnisse lassen sich zwar nicht ausschließlich, aber doch am einfachsten über eine reversible Dissoziation des Tetramethoxy-äthylens (I) in Dimethoxy-carben erklären.

Herrn Professor Dr. Dr.h.c. G. W i t t i g danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit.