

EINE NEUE SYNTHESE FÜR α -DIAZO-CARBONYL-
VERBINDUNGEN (1)

Manfred Regitz

Institut für organische Chemie der Universität des Saarlan-
des, Saarbrücken

(Received 13 April 1964)

Die von W. v. E. Doering und C. H. De Puy (2) zur Darstellung des Diazo-
cyclopentadiens beschriebene Tosylazid-Reaktion ist verallgemeinerungsfähig
und lässt sich zur Synthese vieler aliphatischer Diazoverbindungen (3, 4, 5)
verwenden.

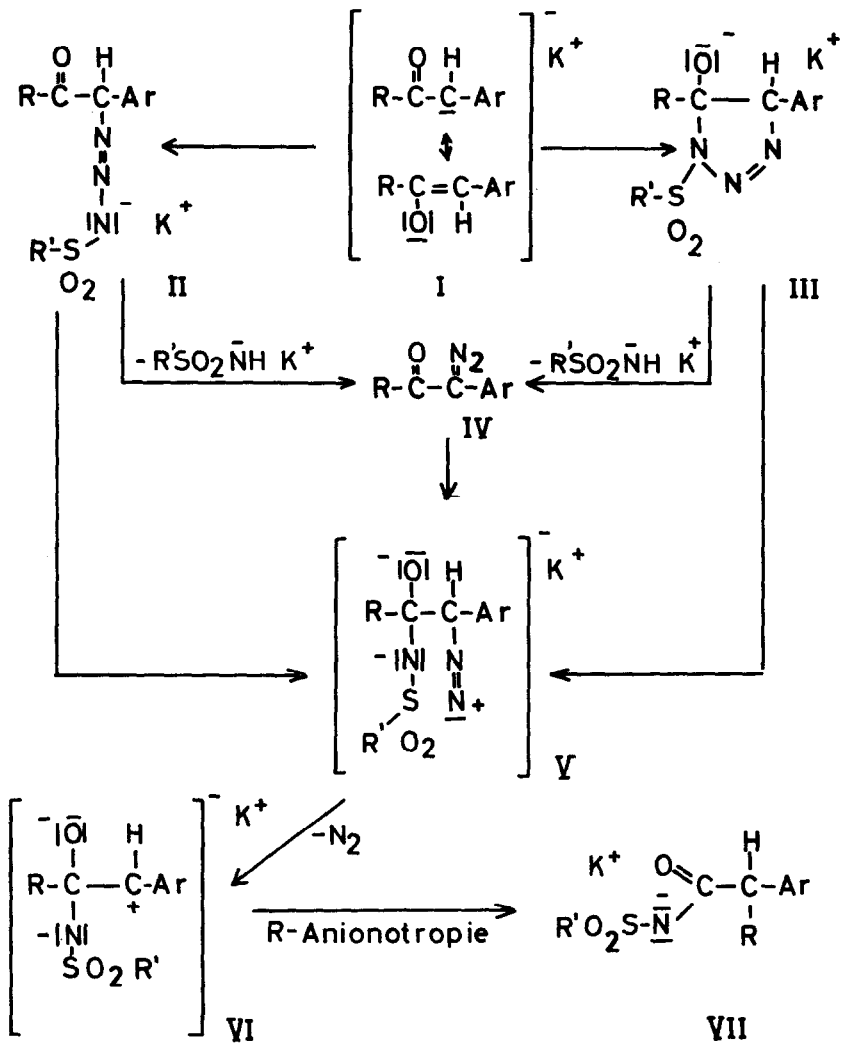
Es wurde nun gefunden, dass auch Carbonylverbindungen mit α -stän-
diger Methylengruppe genügende Protonbeweglichkeit zur Umsetzung mit Sulfonyl-
aziden besitzen, wenn die CH_2 -Gruppe noch gleichzeitig durch einen Arylrest
aktiviert wird: In Gegenwart von Kaliumäthylat reagieren deren mesomere Anio-
nen (I a - d) bei 0 bis + 5° mit Alkyl- oder Arylsulfonyl-aziden zu entsprechen-
den α -Diazo-ketonen (IV a - d; Ausb. ca. 50 - 80 % d. Th.) (siehe Tabelle)
und Sulfonylamiden. Als Nebenprodukte treten noch die aus den Diazoverbindun-
gen durch basenkatalysierte Zersetzung (6, 7) entstehenden Ketazine auf. Fer-
ner werden in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen disubstituierte Car-
bonsäure-sulfonylamide (VII a, c, d) in wechselnder Menge gebildet, die mit
60proz. Schwefelsäure zu den Carbonsäuren hydrolysiert werden können. Die
Sulfonylamide (VII a, c, d) sind formal die Endprodukte einer Wolff-Umlagerung
der α -Diazo-ketone mit den Kaliumsalzen der Sulfonylamide; so konnte auch
aus Azi-benzil durch nachträgliche Umsetzung mit dem Kaliumsalz des p-Tosyl-

TABELLE

Einige physikalische Daten der α -Diazo-carbonylverbindungen

Verbindung	Schmp ($^{\circ}$ C) Farbe	Diazobande (cm^{-1})	Carbonylbände (cm^{-1})	UV-Maxima (CH_3OH)	
				λ max (μ)	ϵ max
IV a	78 orange	2070	1626	257 312	15750 6300
IV b	92 - 93 orange	2075	1645	256 300	17450 4350
IV c	101 orange	2096	1621	252 319	28800 8340
IV d	Öl orange-braun	2058	1712	- -	- -
IV e	81 - 83 gelb-orange	2105	1704	272 335	7800 16300
IV f	142 - 144 gelb-orange	2110	1672	220 281 340	15250 7300 13450
IV g	137 - 138 gelb-orange	2096	1669	227 280 347	23600 8080 13050

amids neben Phenyl-benzoyl-azin das Diphenyl-essigsäure-p-tosylamid VII a erhalten werden. Dieses ist wahrscheinlich über ein Zwischenprodukt der Formel V a ($R' = p$ -Tolyl) entstanden, das nach N_2 -Abspaltung einer R-Anionotropie unterliegt ($V \rightarrow VI \rightarrow VII$). Das Auftreten einer Keten-Zwischenstufe ist also äusserst unwahrscheinlich. Gleichzeitig erklärt dieser Reaktionsablauf die un-



Die Substituenten R, Ar und R' können sein :

- a) Ar = Phenyl, R = Phenyl; b) Ar = Phenyl, R = Mesityl; c) Ar = Phenyl, R = β -Naphthyl; d) Ar = Phenyl, R = Methyl; e) Ar = p-Nitro-phenyl, R = Äthoxy; f) Ar = p-Nitrophenyl, R = Methylsulfonamino; g) Ar = p-Nitrophenyl, R = p-Tosylamino; R' = Methyl, Phenyl, p-Tolyl

-vergleichbar hohe Ausbeute an IV b, da die Bildung von V b durch die beiden o-ständigen Methylgruppen sterisch erschwert wird.

p-Nitro-phenyl-essigsäure-äthylester kann unter vergleichbaren Bedingungen in sein Diazo-derivat (IV e) umgewandelt werden; das bei der Reaktion gebildete Sulfonylamid verdrängt jedoch teilweise in einer nucleophilen Sekundärreaktion den Äthoxy-Rest der Estergruppe unter Bildung entsprechender Sulfonylamide (IV f, g).

Reaktionsablauf

Der erste Reaktionsschritt kann in einem elektrophilen Angriff des Sulfonylazids am mesomeren Anion (I) bestehen unter Bildung einer den Azo-kupplungsprodukten formal analogen Verbindung (II). Nicht ausgeschlossen ist die Addition des Sulfonylazids an die Enolat-Doppelbindung im Sinne einer 1,3-dipolaren Cycloaddition, die zu dem Triazolin-derivat III führen würde (8, 9). Beide (II u. III) können über V und VI in die von uns isolierten Reaktionsprodukte zerfallen (IV u. VII). In einigen Fällen wurden relativ unbeständige, Kalium enthaltende Verbindungen erhalten, deren Elementaranalyse auf Substanzen der Summenformel II oder III stimmt. Diese werden später an Hand von grösserem Versuchsmaterial an anderer Stelle zusammen mit weiteren Beispielen diskutiert.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. B. Eistert, danke ich für das grosse Interesse und die stetige Unterstützung meiner Arbeit.

REFERENZEN

1. 4. Mitteilung über Reaktionen aktiver Methylenverbindungen mit Aziden
2. W. von E. Doering u. C.H. De Puy, J. Amer. chem. Soc. 75, 5955 (1953)
3. F. Klages u. K. Bott, Chem. Ber. 97, 735 (1964) für α -Diazo- β -disulfone
4. M. Regitz, Liebigs Ann. Chem. im Druck (1964) und M. Regitz u. G. Heck, Chem. Ber. im Druck (1964) für α -Diazo- β -diketone
5. M. Regitz, Chem. Ber. im Druck (1964) für Diazo-cyclo-hexadiene
6. P. Yates u. B.L. Shapiro, J. Amer. chem. Soc. 81, 212 (1959) P. Yates u. D.G. Farnum, Tetrahedron Letters (London) Nr. 17, 22 (1960)
7. H. Reimlinger, Chem. Ber. 97, 339 (1964)
8. R. Fusco, G. Bianchetti, D. Pocar u. R. Ugo, Chem. Ber. 96, 802 (1963)
9. R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 617 ff. (1963)