

UMSETZUNGEN VON ALIPHATISCHEN DIAZOVERBINDUNGEN MIT ACETALEN,
 ORTHO-CARBONSÄUREESTERN UND IHREN SCHWEFEL-ANALOGA UNTER
 LEWIS-SÄUREN-KATALYSE

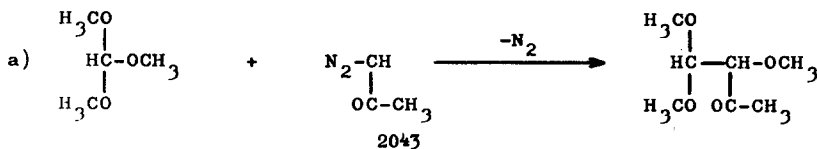
A. Schönberg und K. Praefcke

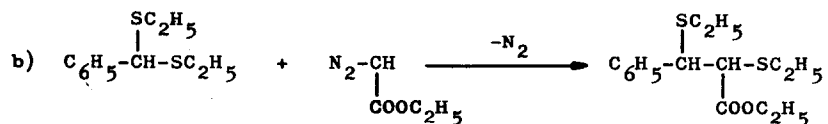
Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der
 Technischen Universität Berlin

(Received 10 June 1964)

Wir haben gefunden, daß aliphatische Diazoverbindungen wie
 z. B. Diazoessigsäure-äthylester (I) und Diazoaceton (II) ohne
 Bestrahlung mit den im Titel genannten Verbindungen in Gegen-
 wart katalytischer Mengen Bortrifluorid-Ätherat exotherm un-
 ter Stickstoffentwicklung reagieren.

In eine offenbar durch Ionisation ¹⁾ gespaltene $\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-XR}$ -Bindung
 [X = O oder S] der Lewis-Säure-Additionsverbindung der Aceta-
 le (III und IV), Mercaptale (V), Ortho-carbon- und Ortho-tri-
 thio-carbonsäureester (VI, VII, VIII, IX bzw. X) findet bei
 dieser Umsetzung eine Einschlebung des Carbäthoxy- bzw. Acetyl-
 methylens im Sinne $\text{RX}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-XR} \longrightarrow \text{RX}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-CH(R')-XR}$ statt [R =
 Alkyl; R' = COOC₂H₅ bzw. CH₃-CO], wie folgende typische Bei-
 spiele zeigen:





Bei den Umsetzungen wird so verfahren, daß die Diazoverbindungen (I) oder (II) in Diäthyläther oder Tetrahydrofuran gelöst zu dem jeweiligen Reaktionspartner (z. B. VI) getropft werden. Diese Reaktionspartner, die im Überschuß verwendet werden, enthalten den Katalysator.

Die in guten Ausbeuten [s. TABELLE 1] entstehenden, größtenteils neuen Verbindungen werden durch fraktionierte Destillation der Rohprodukte erhalten.

TABELLE 1

Ausgangsstoffe	Mol (I) bzw. (II) p. Ansatz	Reaktionstemperatur °C	Reaktionszeit Minuten	Reaktionsprodukt	Reinausbeute in %
I + III	0.3	55	105	XI ²⁾ , x)	36.8
I + IV	0.3	55	165	XII x)	79.2
I + V	0.25	48	180	XIII x)	87.1
I + VI	0.3	36	90	XIV	63.5
I + VII	0.15	37	170	XV ³⁾	68.5
I + VIII	0.3	55	175	XVI	49.8
I + IX	0.3	50	120	XVII	46.0
I + X	0.4	40	315	XVIII	99.4 ^{xx)}
II + VI	0.15	40	240	XIX ⁴⁾	61.1

x) Gemische von Stereoisomeren

xx) Rohausbeute

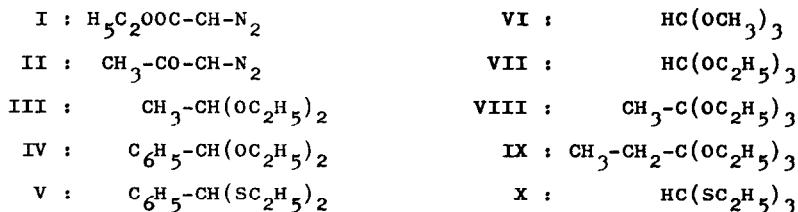


TABELLE 2

[R = C_2H_5 ; R" = CH_3]

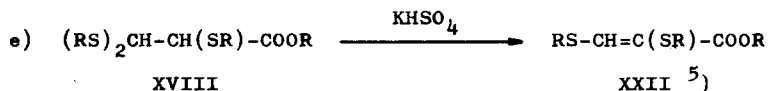
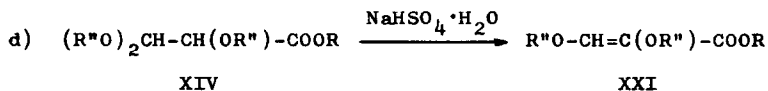
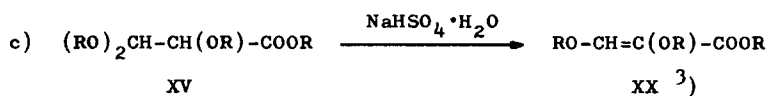
Umsetzungsprodukte		physikalische Daten		
Bezeichnung	Konstitution	Sdp. °C	Torr	n_D^{25}
XI ²⁾	$\text{CH}_3\text{-CH(OR)-CH(OR)-COOR}$	86	11	1.4140
XII	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH(OR)-CH(OR)-COOR}$	157	11	1.4845
XIII	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH(SR)-CH(SR)-COOR}$	161	0.2	1.5452
XIV	$(\text{R}^{\circ})_2\text{CH-CH(OR}^{\circ})\text{-COOR}$	100	12	1.4154
XV ³⁾	$(\text{RO})_2\text{CH-CH(OR)-COOR}$	112.5	11	1.4141
XVI	$\text{CH}_3\text{-C(OR)}_2\text{-CH(OR)-COOR}$	112	11	1.4210
XVII	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(OR)}_2\text{-CH(OR)-COOR}$	115.8	11	1.4256
XVIII	$(\text{RS})_2\text{CH-CH(SR)-COOR}$	xxx)		
XIX ⁴⁾	$(\text{R}^{\circ})_2\text{CH-CH(OR}^{\circ})\text{-COCH}_3$	81.2	12	1.4167

Die Konstitutionen der Umsetzungsprodukte [s. TABELLE 2] stützen sich auf folgendes:

- 1) von allen Verbindungen wurden befriedigende Analysen- und, soweit bestimmt, auch richtige MG-Werte erhalten. Entsprechendes gilt auch für Analysen von Derivaten.

xxx) XVIII wurde nicht rein erhalten, da während der Destillation Zersetzung unter Äthylmercaptan-Abspaltung stattfand.

- 2) Die Verbindungen XI ²⁾, XV ³⁾ und XIX ⁴⁾ sind schon nach anderen Methoden hergestellt worden. Die Identitäten ergaben sich aus der Übereinstimmung der physikalischen Daten [Siedepunkte, Brechungsindices und IR-Spektren].
- 3) Die Konstitutionen der Verbindungen XII, XIII, XIV, XVI, XVII und XVIII ergaben sich aus der Analogie der Darstellungen, den IR-Spektren und betreffs XIV und XVIII aus den Folgereaktionen d) und e), welche analog dem bekannten ³⁾ Umsatz c) [R = C₂H₅; R" = CH₃] verliefen:



Die Konstitution des Acrylsäurederivates XXI [Ausbeute : 88.8 %] wurde u. a. durch das IR-Spektrum gestützt. XX und XXII sind schon auf andere Weisen erhalten worden und konnten daher leicht identifiziert werden.

XV wurde auch in 24.7-proz. Ausbeute aus 0.2 Mol I und 0.3 Mol VII in Gegenwart von 0.05 Mol sublimiertem Aluminiumtrichlorid [Reaktionstemperatur: 40 bis 45° C; -dauer: 110 Minuten] erhalten.

Die Verbindung XIX wurde von uns sauer hydrolysiert. Das Hydrolysenprodukt zeigte die für Redukton-2-äther charakteristi-

sche Farbreaktion ⁶⁾, in methanolischer Eisentrichlorid-Lösung: blau-violett; nach Zugabe von Natriumacetat: Farbumschlag nach blutrot.

Einzelheiten dieser Arbeit sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden. Das Studium dieser Reaktion wird in verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

LITERATUR

- 1) H. Meerwein, *Angew. Chem.* 67, 374 [1955]
- 2) K. Praefcke, *Dissertation*,
Technische Universität Berlin, Seite 55 [1963]
- 3) H. Baganz und K. Praefcke, *Chem. Ber.* 96, 2666 [1963]
- 4) R. Müller und H. Plieninger, *Chem. Ber.* 92, 3013 [1959]
- 5) J. Bonnema und J. F. Arens,
Recueil Trav. chim. Pays-Bas 79, 1144 [1960]
- 6) B. Eistert und F. Haupter, *Chem. Ber.* 92, 1924 [1959];
vergl.: H. Baganz und K. Praefcke,
Chem. Ber. 96, 2661 [1963]