

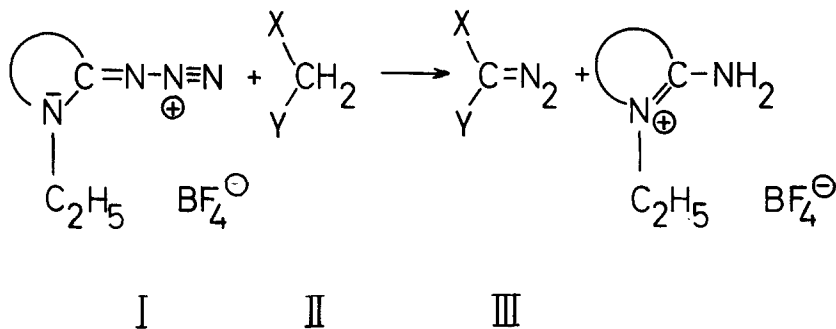
DIAZO-NITRO-ALKANE AUS REAKTIVEN NITROVERBINDUNGEN
DURCH DIAZOGRUPPENÜBERTRAGUNG MIT AZIDINIUMSALZEN

Heinz Balli und Richard Löw

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

(Received 16 September 1966)

Ein zweiter Syntheseweg zu Diazo-nitro-alkanen¹⁾ wurde in der folgenden Reaktion gefunden. Die Übertragung einer Diazogruppe aus Azidiniumsalzen I²⁾ auf reaktive Methylenverbindungen II³⁾ gelingt auch an durch Nitrogruppen aktivierten Substraten II, X = NO₂, wie erste Versuche an IIa, b, X = NO₂, Y = COOCH₃ bzw. CPh zeigten.



Man läßt bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 10 Min. äquimolare Mengen von Nitroessigsäuremethylester Iia, gelöst in 90%igem Methanol unter Zusatz von wäßriger Natriumacetatlösung zu dem Azidiniumsalz 2-Azido-3-äthylbenzthiazoliumfluoroborat Ia, gelöst in 90%igem Methanol, zutropfen. Nach Verdampfung des Methanols im Vakuum, Extraktion des Rückstandes mit Aether und Chromatographie des Extraktes in Chloroform an neutralem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe IV) erhält man in 18%iger Ausbeute Diazo-nitromethoxycarbonyl-methan IIIa in Form farbloser, explosiver Blättchen, Schmp.: 59-60°C (aus Petroläther/Äther 3:1),

UV (CH₃OH) : 290 (17200)

IR (CCl₄) : 2145, 1770, 1535 cm⁻¹

Ähnlich erhält man aus Benzoyl-nitro-methan IIb und Ia nach Chromatographie an Kieselgel in 23%iger Ausbeute Diazo-nitrobenzoyl-methan IIIb in Form gelblicher, explosiver Kristalle, Schmp.: 86-88°C (aus Petroläther/Äther 3:1),

UV (CH₃OH) : 260 (12000)

IR (CCl₄) : 2155, 2125, 1645, 1525 cm⁻¹

Der Einsatz von reaktiven Methylenverbindungen II mit

X = NO₂, Y = C₆H₅, p-NO₂C₆H₄, NO₂, CN, CONHR, SO₂Ar, COCH₃
ist in Bearbeitung.

1) vgl. U.Schöllkopf, H.Schäfer, Angew.Chem. 77, 379 (1965)

[I.E. 4, 358 (1965)]

2) H.Balli, F.Kersting, Liebigs Ann.Chem. 647, 11 (1961)

3) H.Balli, V.Müller, Angew.Chem. 76, 573 (1964)

[I.E. 3, 644 (19647)]