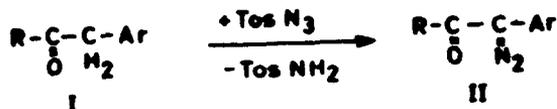


SYNTHESE VON α -DIAZO-CARBONYLVERBINDUNGEN DURCH
ENTFORMYLIERENDE DIAZOGRUPPENÜBERTRAGUNG (1)

Manfred Regitz, Felix Menz und Jörn Rüter
Institut für Organische Chemie der Universität des
Saarlandes, Saarbrücken (Deutschland)

(Received 15 December 1966)

Die Synthese von α -Diazo-carbonylverbindungen (II) durch Diazogruppen-
übertragung (I \rightarrow II) (2) mit p-Tosylazid war bisher nur möglich, wenn
die Protonaktivität der Methylenkomponente (I) noch durch einen aromati-
schen Rest erhöht war (3).

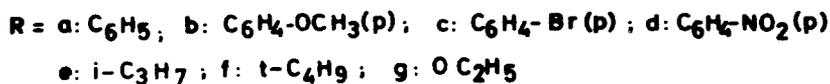
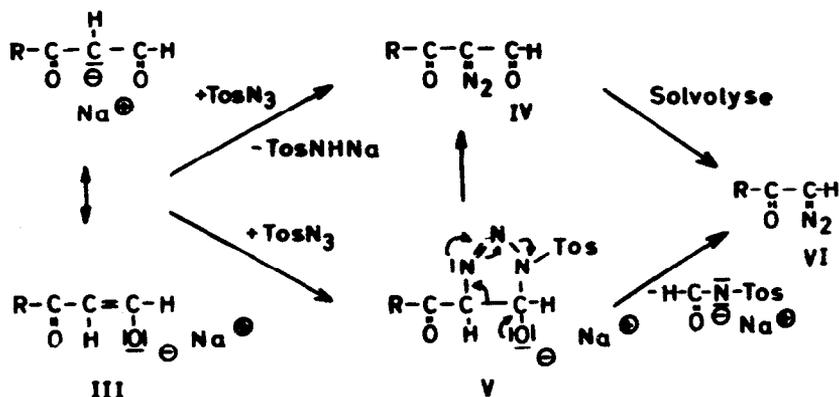


Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich nun mit der entscheidenden Erwei-
terung der Methode im Hinblick auf die Synthese von Diazomethyl- und
Diazoalkyl-carbonylverbindungen (II, H bzw. Alkyl statt Ar).

Diazomethyl-carbonylverbindungen

Methyl-carbonylverbindungen werden mit Ameisensäureestern zu den Natrium-
salzen entsprechender β -Keto-aldehyde (III) kondensiert. Diese lässt man
in Äthanol bei Raumtemperatur mit p-Tosylazid reagieren, entfernt das
Lösungsmittel (nach 3 Stdn.), nimmt in wässr. Natronlauge auf und extra-
hiiert mit Äther. Aus der Ätherphase gewinnt man in hoher Ausbeute die α -
Diazo-carbonylverbindungen (VI), während die Alkaliphase beim Ansäuern
ein Gemisch von p-Tosylamid und Form-p-tosylamid liefert. Dieses Verfah-

ren, das u.a. zur Synthese von Diazo-acetophenonen und Diazoessigsäure-äthylester geeignet ist (s. Tabelle 1), wird als entformylierende Diazo-gruppenübertragung bezeichnet.



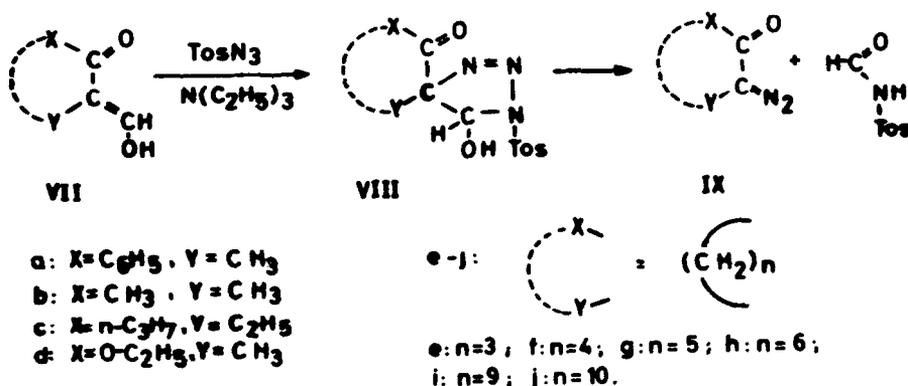
Das Auftreten von Form-p-tosylamid zeigt, dass die Übertragungsreaktion zumindest teilweise über das Triazolinsalz V verläuft, das durch Cycloaddition von p-Tosylazid an die Enolat-Doppelbindung von III entsteht. p-Tosylamid würde beim Übergang von V in den β -Keto-aldehyd IV gebildet, der auch nach einem linearen Übertragungsmechanismus gebildet werden kann (4). Die Formylspaltung von IV führt dann ebenfalls zu VI.

Tabelle 1: Diazomethyl-carbonylverbindungen

| Diazoverbindung | Ausbeute [%] (reine Produkte) | Schmelz- bzw. Siedepunkt | IR: Diazobande [cm^{-1}] |
|-----------------|----------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|
| IV a | 73 | Fp = 48-49° | 2105 (KBr) |
| IV b | 75 | Fp = 90-91° | 2179, 2105 (KBr) |
| VI c | 78 | Fp = 125-126° | 2179, 2105 (KBr) |
| VI d | 58 | Fp = 114-115 | 2165, 2110 (KBr) |
| VI e | 52 | Kp ₁₉ = 72-73° | 2198, 2105 (Film) |
| VI f | 83 | Kp ₁₅ = 69° | 2227, 2110 (Film) |
| VI g | 69 | Kp ₁₂ = 45° | 2114 (Film) |

Diazoalkyl-carbonylverbindungen

α -Alkyl- β -keto-aldehyde bzw. deren Tautomere (VII) liefern mit p-Tosylazid in Methylenchlorid und Triäthylamin bei ähnlicher Aufarbeitung Diazoalkyl-carbonylverbindungen (IX) und Form-p-tosylamid. Ein cyclischer Übertragungsmechanismus, der das Triazol in VII einschliesst, steht mit den beiden Zerfallsprodukten im Einklang.



Diese Reaktion ist nahe verwandt der Umsetzung von Keto-enaminen (VII, NR₁R₂ statt OH) mit Sulfonylaziden, die über ein Triazol in α -Diazo-ketonen und Formamidinen führt (5). Analog verläuft die Reaktion von α -Hydroxymethylen-cyclohexanon (VII f) mit p-Tosylazid in Äther/Diäthylamin, da der Triazolbildung noch die Kondensation von VII f mit Diäthylamin zum entsprechenden Enamin vorausgeht (6).

Obige Variante eignet sich nicht nur für offenkettige α -Diazo-ketone und -carbonester (IX a-d), sondern auch für die bis auf IX f unbekanntenen α -Diazo-cyclanone IX e-j (s. Tabelle 2). Letztere wurden - IX e ausgenommen - mit Anilin durch Wolff-Umlagerung in die um ein Ring-C-Atom härteren Cycloalkan-carbonsäureanilide umgewandelt.

Tabelle 2: Diazoalkyl-carbonylverbindungen

| Diazo- ver- bindung | Ausbeute [%] | Schmelz- bzw. Siedepunkt | IR: Diazobande [cm ⁻¹] |
|---------------------------|-----------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| IX a | 77 | + | 2169, 2075 (Film) |
| IX b | 60 | Kp ₂₅ = 56-59° | 2128, 2075 (Film) |
| IX c | 65 | Kp ₂₂ = 81-82° | 2075 (Film) |
| IX d | 87 | Kp ₄₁ = 68° | 2083 (Film) |
| IX e | 98 | _____ | 2086 (Film) |
| IX f | 80 | + | 2083 (Film) |
| IX g | 89 | _____ | 2079 (Film) |
| IX h | 87 | + | 2081 (Film) |
| IX i | 94 | _____ | 2070 (Film) |
| IX j | 40 | Schmp. 42-43° | 2070 (KBr) |

+ Die flüssigen Diazo-ketone wurden bei -75° aus Äther umkristallisiert.

Die Ausbaufähigkeit des Syntheseprinzips wird zur Zeit geprüft.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Sachbeihilfen, Herrn Prof. Dr. B. Eistert für sein Interesse und die Förderung dieser Arbeit.

Referenzen :

1. XVI. Mitteilung über Reaktionen CH-aktiver Verbindungen mit Aziden; XV. Mitteilung M. Regitz u. A. Liedhegener, Tetrahedron im Druck.
2. Zusammenfassung : M. Regitz, Angew.Chem. und Angew.Chem.Internat. Edit. im Druck.
3. M. Regitz, Chem.Ber. 98, 1210 (1965).
4. Mechanismus der Diazogruppenübertragung auf β -Dicarbonylverbindungen s. M. Regitz u. A. Liedhegener, Chem.Ber. 99, 3128 (1966) und M. Regitz, Angew.Chem. 78, 684 (1966).
5. R. Fusco, G. Bianchetti, D. Pocar u. R. Ugo, Chem.Ber. 96, 802 (1963).
6. M. Rosenberger, P. Yates, J.B. Hendrickson u. W.Wolf, Tetrahedron Letters 1964, 2285.