

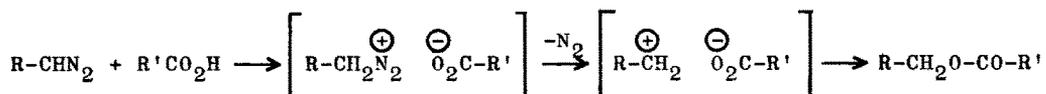
UMSETZUNG DES DIAZONEOPENTANS MIT SÄUREN

W. Kirmse und K. Horn

Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)

(Received 23 February 1967)

Aus Diazoalkanen und Carbonsäuren bilden sich Carbonsäureester. In unpolaren Lösungsmitteln (Äther, Kohlenwasserstoffe) erfolgt im allgemeinen keine Umlagerung des Alkylrests (1-3). Man erklärt dies durch Reaktion innerhalb eines Ionenpaars, das durch Protonenübertragung zwischen Carbonsäure und Diazoalkan entsteht (2-4).



Abweichend von der Regel erhielten Curtin und Gerber (2) bei der Umsetzung von Diazoneopentan mit 3,5-Dinitrobenzoesäure in Äther 41% 2-Methylbuten-2 und 2,2% eines Estergemischs, aus dem sie 1,2% tert.-Amylester und 0,28% Neopentylester isolieren konnten (5).

Wir prüften das Verhalten von Diazoneopentan (6) gegenüber Säuren unterschiedlicher Acidität in Kohlenwasserstoff-Lösungen. Nicht nur Carbonsäuren, sondern auch Methanol, Phenol und Thiophenol reagierten glatt mit Diazoneopentan (Tabelle 1). Methanol und Phenol lieferten überwiegend tert.-Amyl-äther, mit Thiophenol entstand dagegen ausschließlich Neopentyl-thiophenyl-äther. Dieser Unterschied läßt sich auf den stärker nucleophilen Charakter des Thiophenolat-Ions zurückführen (7). In Übereinstimmung damit war die Ausbeute an Eliminierungsprodukten mit Thiophenol sehr gering (8).

TABELLE 1

Umsetzung des Diazoneopentans mit Säuren^{a)} (10)

Säure	Lösungs- mittel	C ₅ H ₁₀ ^{b)}	C ₅ H ₁₁ X ^{c)}	
			Neopentyl	tert.-Amyl
CH ₃ OH	Methyl- cyclohexan	22	1.6	98.4
C ₆ H ₅ OH	Cyclohexan	51	2.8	97.2
CF ₃ CO ₂ H	n-Pentan	53	19.5	81.5
CH ₃ CO ₂ H	Cyclohexan	57	20.3	79.7
C ₆ H ₅ SH	Cyclohexan	2.8	>99.8	< 0.2

TABELLE 2

Umsetzung des Diazoneopentans mit Phenol-Thiophenol^{d)} (10)

Molverhältnis C ₆ H ₅ OH/C ₆ H ₅ SH	C ₅ H ₁₀ ^{b)}	C ₅ H ₁₁ OC ₆ H ₅ ^{c)}		C ₅ H ₁₁ SC ₆ H ₅ ^{c)}	
		Neopentyl	tert.-Amyl	Neopentyl	tert.-Amyl
0	2.8	-	-	> 99.8	< 0.2
0.12	22	0.4	4.1	94.8	0.7
0.27	23	0.8	11.2	87.2	0.8
0.74	33	1.6	25.1	71.8	1.5
1.09	37	2.2	32.7	63.6	1.5
1.64	36	1.8	39.6	57.0	1.6
4.4	44	2.8	68.7	27.3	1.2
∞	51	4.6	95.4	-	-

a) Ca. 20 mMol Diazoneopentan und 40 mMol Säure in 30 ml Lösungsmittel

b) Gesamtausbeute in %, bezogen auf Diazoneopentan. Zusammensetzung: 2-Methylbuten-1 + 2-Methylbuten-2 (ca. 1:1) + Spuren 1,1-Dimethylcyclopropan.

c) Relative Zusammensetzung von C₅H₁₁X. Gesamtausbeute von C₅H₁₁X ≈ 100 - C₅H₁₀.

d) Ca. 20 mMol Diazoneopentan und 50 mMol Phenol + Thiophenol in 12 ml Cyclohexan.

Unsere Umsetzungen mit Carbonsäuren (Tabelle 1) ergaben eine ähnliche Zusammensetzung der Ester wie sie von Curtin und Gerber (2) gefunden wurde. Wir erhielten jedoch ein viel höheres Verhältnis von Substitution zu Eliminierung (5). Durch den Vergleich mit Methanol und Phenol wird das ungewöhnliche Verhalten der Carbonsäuren deutlich. Letztere ergeben wesentlich höhere Ausbeuten an Neopentylderivaten, obwohl Methylat- und Phenolat-Ionen viel stärker nucleophil sind als Carboxylat-Ionen. Wir vermuten daher bei den Carbonsäuren einen speziellen Reaktionsmechanismus (etwa einen Angriff des Carbonylsauerstoffs synchron mit der Protonenübertragung) und bemühen uns um dessen weitere Klärung.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

1. D.W.Adamson und J.Kenner, J.Chem.Soc. (London) 286 (1935)
2. D.Y.Curtin und S.M.Gerber, J.Am.Chem.Soc. 74, 4052 (1952)
3. R.Huisgen und C.Rüchardt, Liebigs Ann.Chem. 601, 1 (1956)
4. J.D.Roberts, W.Watanabe und R.E.McMahon, J.Am.Chem.Soc. 73, 2521 (1951)
5. Diazoneopentan wurde bei Curtin und Gerber durch alkalische Spaltung von N-Nitroso-N-neopentyl-urethan dargestellt; die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes Nitroso-urethan. Wahrscheinlich entstand ein Teil des Olefins bereits bei der Spaltung der Nitrosoverbindung.
6. Dargestellt durch Pyrolyse des Pivalaldehydtosylhydrazon-lithiumsalzes nach G.M.Kaufman, J.A.Smith, G.G.Van der Strouw und H.Shechter, J.Am.Chem.Soc. 87, 935 (1965)
7. J.F.Bunnett und W.D.Merritt, Jr., J.Am.Chem.Soc. 79, 5967 (1957) und dort zitierte Literatur
8. Bei der Umsetzung mit Thiophenol entstehen nur die Olefine (maximal 2.8%) durch Umlagerung; Phenol liefert 95.4% Umlagerungsprodukte. Hieraus ergibt sich ein Reaktivitätsverhältnis Thiophenolat/Phenolat ≈ 1500 gegenüber der Neopentylspezies (Diazonium-Ion oder Kation). Ähnlich hohe Werte wurden in Einzelfällen schon früher beobachtet (7).
9. Für die Substitutionsprodukte gilt $C_5H_{11}SC_6H_5/C_5H_{11}OC_6H_5 \approx 2 (C_6H_5SH/C_6H_5OH)$. Jedoch ist zu berücksichtigen, daß die Olefine überwiegend aus der Reaktion zwischen Diazoneopentan und Phenol stammen.

10. Alle Reaktionsprodukte wurden durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert. Die Carbonsäureester und Methyläther erhielten wir durch Acylierung und Alkylierung der Alkohole bzw. Alkoholate. Die Phenyläther wurden durch Umsetzung der Kaliumalkoholate mit Brombenzol in Dimethylsulfoxid nach M.Sahyun und D.J.Cram, Org.Syn. 45, 89 (1965) dargestellt. Die Phenylthioäther gewannen wir aus Phenylsulfenylchlorid und Alkylmagnesiumhalogeniden.

Die Struktur der Vergleichspräparate wurde durch die NMR-Spektren gesichert: Neopentyl-derivate zeigten zwei Singulettts im Intensitätsverhältnis 9:2, tert.-Amylderivate je ein Singulett, Triplett und Quadruplett (letztere mit zusätzlicher Aufspaltung) im Intensitätsverhältnis 6:3:2.

Neopentyl- und tert.-Amylderivate aus den Reaktionen des Diazoneopentans konnten präparativ im allgemeinen nicht getrennt werden. Die isolierten Gemische zeigten jedoch NMR-Spektren, die sich additiv aus denen der Komponenten zusammensetzten. Aus den NMR-Spektren erhaltene Mengenverhältnisse stimmten mit den gaschromatographisch bestimmten befriedigend überein.

Die Menge des eingesetzten Diazoneopentans wurde durch Titration mit Jod bestimmt. Gaschromatographische Analyse der austitrierten Lösungen zeigte nur 1-3% Olefine (maximale Verunreinigung; zum Teil können die Olefine während der Titration entstanden sein). Die C_5H_{10} -Ausbeuten wurden gaschromatographisch mit 2,3-Dimethylbutan als innerem Standard ermittelt. Bei unabhängiger Bestimmung der $C_5H_{11}X$ -Ausbeuten mit einem zweiten inneren Standard ergab $C_5H_{10} + C_5H_{11}X = 95-100\%$.