

INTRAMOLEKULARE REAKTIONEN VON ALKOXYCARBONYLCARBENEN

W. Kirmse, H. Dietrich und H. W. Bücking

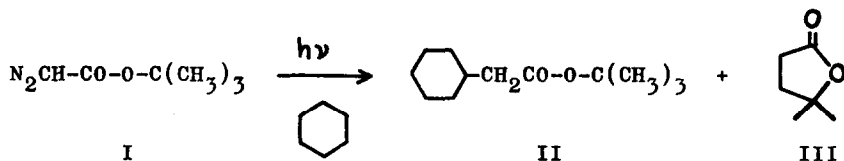
Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)

(Received 23 February 1967)

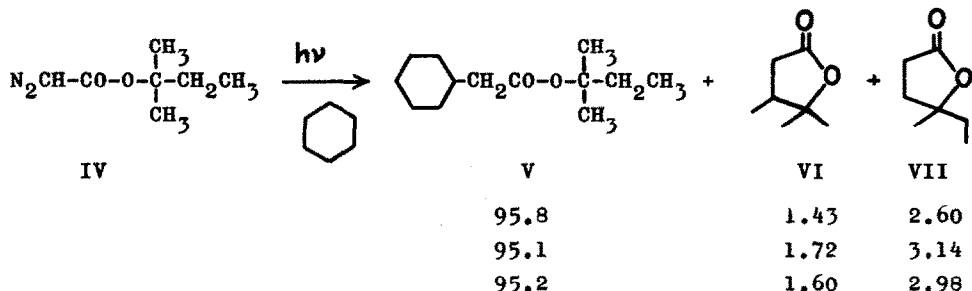
Alkylcarbene stabilisieren sich durch intramolekulare Einschlebung zu Olefinen und Cyclopropanen (1). Entferntere C-H-Bindungen reagieren nur dann, wenn sie aus konformativen Gründen dem Carben-Kohlenstoff nahe kommen, z.B. in mittleren Ringen (2)

Alkoxy-carbonyl-carbene besitzen keine β - und γ -C-H-Bindungen; dies sollte die Bildung größerer Ringe ($n > 3$) begünstigen. Bisher sind jedoch nur die glatt verlaufenden intermolekularen Einschleubungsreaktionen dieser Carbene beobachtet worden (3)

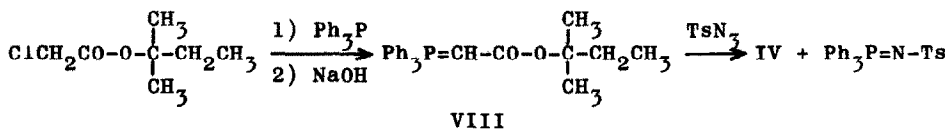
Bei der Photolyse von Diazoessigsäuremethylester und -äthylester konnten wir auch in der Gasphase keine Lactonbildung feststellen. Dagegen lieferte die Belichtung von Diazoessigsäure-tert.-butylester (I) (3) in Cyclohexan neben 90.5% Cyclohexylessigsäure-tert.-butylester (II) (Sdp. $102-3^{\circ}/12$ mm) 9.5% γ,γ -Dimethylbutyrolacton (III) (4) als Produkt einer intramolekularen Einschlebung (Gesamtausbeute 48%).



Die analoge Umsetzung von Diazoessigsäure-tert.-amylester (IV) ergab in drei Versuchen folgende Resultate:



IV (Sdp. 35°/0.3 mm) wurde aus dem Ylid VIII durch Umsetzung mit Tosylazid nach Harvey (5) in 55% Ausbeute erhalten. Die Reaktionsprodukte V (Sdp. 122°/15 mm), VI (6) und VII (7) wurden durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert.



Bei tert.-Alkoxy-carbonyl-carbenen konkurrieren demnach intramolekulare Reaktionen in bescheidenem Umfang mit der Einschlebung in C-H-Bindungen des Lösungsmittels. Die auf jeweils eine C-H-Bindung bezogene Selektivität sekundär/primär = 1,63 liegt etwas niedriger als bei der intermolekularen Einschlebung des Methoxycarbonyl-carbens (sekundär/primär = 2,6) (8). Tert.-Butoxycarbonylazen (aus Azidoameisensäure-tert.-butylester) reagiert dagegen ausschließlich intramolekular zu einem Oxazolidon (9).

LITERATUR

1. W.Kirmse, Carbene Chemistry, Academic Press Inc., New York 1964
2. L.Friedman und H.Shechter, J.Am.Chem.Soc. 83, 3159 (1961)
3. E.Müller und H.Huber-Emden, Liebigs Ann.Chem. 660, 54 (1962)
4. R.T.Arnold, J.S.Buckley, Jr., und J.Richter, J.Am.Chem.Soc. 69, 2323 (1947)
5. G.R.Harvey, J.org.Chemistry, 31, 1587 (1966)
6. J.W.Huffman und T.W.Bethea, J.org.Chemistry 30, 2956 (1965)
7. D.Varech, C.Ouannes und J.Jaques, Bull.Soc.Chim.France 1965, 1662
8. W.v.E.Doering und L.H.Knox, J.Am.Chem.Soc. 83, 1989 (1961)
9. R.Kreher und D.Kühling, Angew.Chem. 77, 42 (1965)