

ÜBER EINE TETRAMERISIERUNG DES CARBOMETHOXYCARBENS

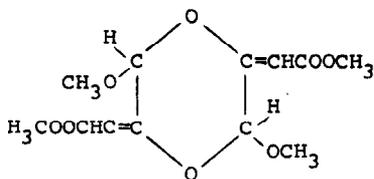
G.O.Schenck und A.Ritter

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie,
Mülheim-Ruhr

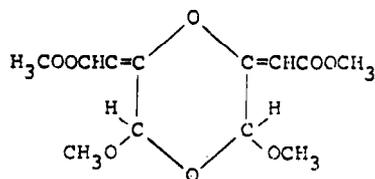
(Received in Germany 29 March 1968; received in UK for publication 9 April 1968)

Bei der Photolyse von Diazoessigsäuremethylester in Benzol¹⁾ entsteht neben den Buchnerschen Cycloheptatriencarbonsäureestern als schwer flüchtiges Hauptprodukt ein stickstoff-freies Öl (ca. 55 % d.Th., bezogen auf Diazoessigester), das die Zusammensetzung eines tetrameren Carbomethoxy-carbens $(\text{HCCOOCH}_3)_4$ aufweist. Hieraus konnten wir bislang durch präparative Dünnschichtchromatographie vier Isomere isolieren, die bei 86°, 111°, 128° bzw. 148° schmelzen (Kofler-Block) und mittels Raney-Nickel in Methanol jeweils 2 Mol H_2 aufnehmen.

Aufgrund der NMR-spektroskopischen Daten^{*)} werden alle vier Isomeren am besten durch Formel (1) beschrieben und wären demnach sämtlich Stereoisomere. Eine Struktur gemäß (2) kann jedoch derzeit nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.



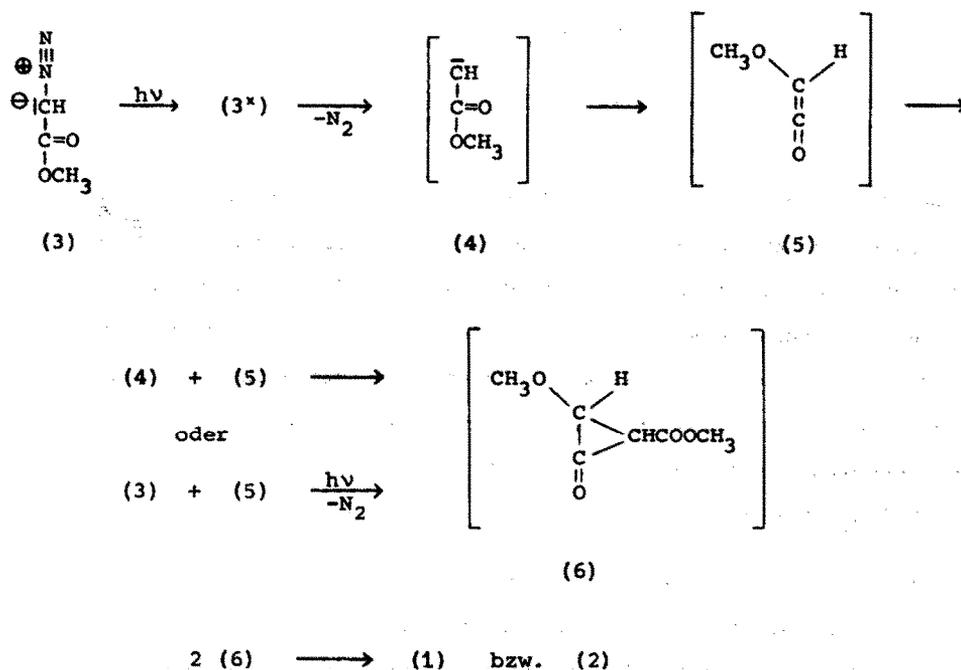
(1)



(2)

*) Herrn Dr. Leitich danken wir für die Diskussion der NMR-Spektren.

In jedem Falle erscheinen die Tetrameren als Produkte einer neuen Carbenreaktion, die bisher nur bei der Photolyse von Diazoessigester zu beobachten war. Für die Entstehung von (1) bzw. (2) ist eine Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts von zwei Carbomethoxycarbenen notwendig. Als Arbeitshypothese nehmen wir für die Bildung von (1) bzw. (2) folgende Einzelschritte an:



Inwieweit das vorstehende Ergebnis unsere früher über Carbenreaktionen^{2,3)} entwickelten Vorstellungen stützt, wird in einer ausführlichen Publikation erörtert werden. Über Versuche, die neuartigen Fragmente durch Abfangreaktionen zu sichern, berichten wir gesondert⁴⁾.

Literatur:

- 1) G.O.Schenck und H.Ziegler, Liebigs Ann. Chem. **584**, 221 (1953)
- 2) G.O.Schenck und R.Steinmetz, Liebigs Ann. Chem. **668**, 19 (1963),
Erratum *ibid.* **668**, 169 (1963)
- 3) G. von Büнау, P.Potzinger und G.O.Schenck, Tetrahedron **21**, 1293 (1965)
- 4) A.Ritter und T.C.Rees, Publikation in Vorbereitung