

ZUR STABILITÄT VON BROM- UND JOD-DIAZOESSIGSÄUREÄTHYLESTER UND ZUM VERHALTEN
VON BROM- UND JOD-ÄTHOXYCARBONYLCARBEN

U. Schöllkopf und M. Reetz

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Received in Germany 10 March 1969; received in UK for publication 21 March 1969)

Kürzlich berichteten wir über Synthese und Charakterisierung von Brom- und Jod-diazoessigsäureäthylester (Ia bzw. Ib) (1). Photolytisch lassen sich hieraus Brom- bzw. Jod-äthoxycarbonylcarben (IIa bzw. IIb) erzeugen. Damit bietet sich die Möglichkeit, den Einfluß eines Brom- bzw. Jodatoms auf die Stabilität der Diazoverbindung sowie auf die Reaktivität bzw. den Elektronenzustand eines Carbenkohlenstoffatoms zu studieren (2).



Zum Verhalten von Brom- und Jod-äthoxycarbonylcarben (IIa und IIb)

Mit Cyclohexan liefern IIa und IIb zu je 5-6 % die C-H-Einschiebungsprodukte IIIa und IIIb. An Olefine - nicht aber an Benzol - addieren sie sich zu 1-Halogen-1-äthoxycarbonyl-cyclopropane (IVa bzw. IVb) (Tab. 1). Wie Versuche mit cis- und trans-Buten-(2) ergaben, vollzieht sich die Addition cis-stereospezifisch.



Tab. 1: Durch Photolyse von Ia und Ib in Olefinen dargestellte Cyclopropanverbindungen IV a und IV b

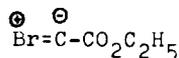
Olefin	IVa	Ausb. %	IVb	Ausb. %
Isobuten	1-Brom-1-äthoxycarbonyl-2.2-dimethyl-cyclopropan	34	1-Jod-1-äthoxycarbonyl-2.2-dimethyl-cyclopropan	40
cis-Buten-(2)	exo/endo-1-Brom-1-äthoxycarbonyl-cis-2.3-dimethyl-cyclopropan ^{b)}	45	exo/endo-1-Jod-1-äthoxycarbonyl-cis-2.3-dimethyl-cyclopropan ^{b)}	43
trans-Buten-(2)	1-Brom-1-äthoxycarbonyl-trans-2.3-dimethyl-cyclopropan	47	1-Jod-1-äthoxycarbonyl-trans-2.3-dimethyl-cyclopropan	45
Trimethyläthylen	exo/endo-1-Brom-1-äthoxycarbonyl-2.2.3-trimethyl-cyclopropan ^{b)}	51		
Tetramethyläthylen	1-Brom-1-äthoxycarbonyl-2.2.3-tetramethyl-cyclopropan	46		

a) Hanovia 450 Watt, Hochdrucklampe, Pyrexfilter, 0,4 Mol/l
b) Epimere nicht getrennt

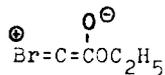
Tab. 2: Konkurrenzkonstanten der Addition IIa und IIc an einige Olefine

Olefine	IIa	k_{rel}	IIc
Isobuten	1,0		1,0
trans-Buten-(2)	0,8		0,9
cis-Buten-(2)	1,1		0,9
Trimethyläthylen	2,2		1,1
Tetramethyläthylen	3,4		1,1

In Tab. 2 sind die Konkurrenzkonstanten der Addition von IIa und IIc an einige Olefine unterschiedlicher Nucleophilie zusammengestellt. Bei ihrer Interpretation ist zu beachten, daß die Addition von IIa mit zunehmender Olefinverzweigung sterisch relativ stärker behindert wird als die von IIc. Wenn seine Konkurrenzkonstanten für z.B. Tri- oder Tetramethyläthylen dennoch größer sind, so wohl deshalb, weil das Teilchen stabiler, d.h. elektronisch selektiver ist als das halogenfreie Carben (IIc). Offenbar sind die Grenzstrukturen A und B merklich am Grundzustand von IIa beteiligt.



(A)



(B)

Die gegenüber IIc erhöhte Stabilität von IIa (und IIb) äußert sich auch in ihrer verringerten Tendenz zur C-H-Insertion - IIc liefert mit Cyclohexan unter gleichen Bedingungen zu ca. 43 % Einschleibungsprodukt (3) - und in ihrem Unvermögen zur Addition an die "Doppelbindung" des Benzols.

Bemerkenswerterweise addieren sich IIa und IIb stereospezifisch an die Doppelbindung und zwar auch bei hoher Verdünnung des Olefins mit einem inerten Lösungsmittel. Offenbar liegen beide Carbene im Augenblick der Reaktion im Singulett-Zustand vor (4). Da aber wegen des "Schweratomeffektes" (5) der Singulett-Triplett-Übergang hier relativ schnell erfolgen sollte, ist anzunehmen, daß IIa und IIb einen Singulett-Grundzustand besitzen.

Dies steht im Einklang mit MO-Betrachtungen, wonach Substituenten mit energetisch relativ hochliegenden gefüllten oder tief liegenden leeren Orbitalen die Entartung der p_x und p_y -Bännen am Carbenkohlenstoffatom aufheben können (6). Da die (aufeinander senkrecht stehenden) p-Bännen der Halogenatome nicht spezifisch mit einem der beiden Carben-p-Orbitale überlappen^{a)}, dürfte für die Aufhebung der Entartung der letzteren die Äthoxycarbonylgruppe verantwortlich sein (6), wie das auch bei IIc der Fall ist. Den Halogenatomen käme dann nur stabilisierende Wirkung zu (vgl. Grenzstruktur A).

Zur Stabilität von Brom- und Jod-diazoessigsäureäthylester (Ia und Ib)

Ia und Ib sind thermolabiler als die halogenfreie Verbindung Ic (1). Zur Prüfung der Frage, ob dies ausschließlich auf der gegenüber IIc erhöhten Stabilität von IIa und IIb beruht (vgl. oben) - also durch Stabilitätsunterschiede der Thermolyse-Übergangszustände bedingt ist - oder ob daneben eine verglichen mit Ic verminderte Grundzustandsstabilität von Ia und Ib eine Rolle spielt, ermittelten wir für die drei Diazoverbindungen die Geschwindigkeit der 1,3-dipolaren Addition an Fumarsäurediäthylester (Tab. 3). Bei dieser Reaktion sollen Geschwindigkeitsunterschiede hauptsächlich auf Unterschiede im Energieniveau der Grundzustände beruhen (7).

a) Dies gilt nur für ein lineares Carben. Denkbar ist aber auch, daß die Halogenatome eine gewinkelte Form des Carbens hervorrufen (6).

