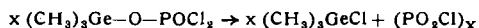


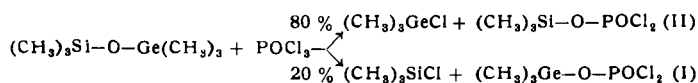
Wird  $P_2O_3Cl_4$  mit Hexamethyl-digermoxan umgesetzt, so entsteht I in hohen Ausbeuten.



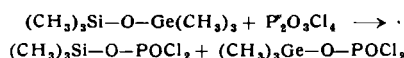
Die Substitution eines weiteren Chlor-Atoms der Dichlorphosphorsäure durch Germoxy-Gruppen wurde bis 80 °C nicht beobachtet. Über 100 °C zerfällt I rasch in Trimethylchlorgerman und polymeres Phosphordioxychlorid.



Spaltungsreaktionen am Hexamethylgermanosiloxan<sup>2)</sup> verlaufen weniger einheitlich und liefern bei prinzipiell gleichem Reaktionsverlauf mehrere Produkte. Die Einwirkung von  $POCl_3$  auf  $(CH_3)_3SiOGe(CH_3)_3$  führt nicht nur zur heterolytischen Spaltung der Ge-O-Bindung, sondern auch der Si-O-Bindung. Auf diese Weise entstehen neben Trimethylgermanyl- auch Trimethylsilyldichlorphosphat (II)<sup>3)</sup> und die korrespondierenden Mengen an Trimethylchlorsilan bzw. Trimethylchlorgerman:



Die exotherme Reaktion von Hexamethylgermanosiloxan mit  $P_2O_3Cl_4$  liefert äquimolare Mengen I und II.



I bildet farblose Kristalle vom Fp 61 °C, die bei 50 bis 65 °C/1 Torr sublimieren. Sie sind in organischen Lösungsmitteln gut löslich, werden von Wasser aber rasch hydrolysiert.

Eingegangen am 27. März 1961 [Z 72]

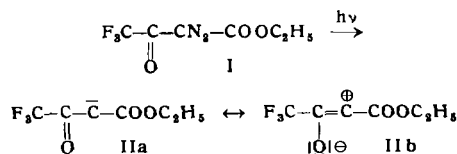
<sup>1)</sup> VIII. Mitt. über Silanol- und Germanolester anorganischer Säuren. VII. Mitt.: M. Schmidt u. I. Ruidisch, Angew. Chem., vorstehend. — <sup>2)</sup> H. Schmidbauer u. M. Schmidt, Chem. Ber., im Druck. — <sup>3)</sup> M. Schmidt, H. Schmidbauer u. A. Binger, Chem. Ber. 93, 872 [1960].

## Reaktionen des Trifluoracetyl-carbäthoxy-carbens II. Mitteilung<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. F. WEYGAND, Dipl.-Chem. H. DWORSCHAK, Dipl.-Chem. K. KOCH und Dr. ST. KONSTAS

Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule München

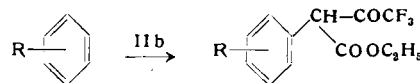
Das bei Belichtung von Trifluoracetyl-diazo-essigester (I) durch Stickstoffabspaltung entstehende Trifluoracetyl-carbäthoxy-carben (IIa  $\rightarrow$  IIb) geht keine Wolffsche Umlagerung ein<sup>1)</sup>. Es greift vielmehr alle untersuchten Lösungsmittel an.



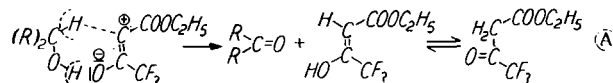
Alkane und Cycloalkane werden zu 2-Alkyl- bzw. 2-Cycloalkyl-4.4.4-trifluoracetessigestern substituiert<sup>1)</sup>. Mit Cyclohexen reagiert II zu den beiden stereisomeren 1-Carbäthoxy-1-trifluoracetylnorcaranen, die in cis- und trans-Norcarancarbonsäuren verwandelt werden können. Daneben wird Cyclohexen in der Allylstellung substituiert. Das Carben aus Diazoessigester gibt analoge Reaktionen.

Aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Chlor- und Brombenzol werden durch IIb elektrophil substituiert im Gegensatz zur Reaktion mit Carbäthoxy-carben, die Norcaradien-Derivate liefert<sup>2)</sup>. In den Rohprodukten (Ausbeute etwa 60 %, beim Brombenzol 35 %) konnte mit Brom keine ungesättigte Verbindung nachgewiesen werden, wodurch das Auftreten von Norcaradien- oder Cycloheptatrien-Derivaten ausgeschlossen wird. Chlorbenzol oder Toluol werden nur in o- und p-Stellung substituiert; m-Verbindung läßt sich IR-spektroskopisch nicht nachweisen. Die Konstitution der Produkte wurde durch Überführung in o- und p-Chlorphenyl-essigsäure bzw. o- und p-Tolyl-essigsäure gesichert. Toluol und p-Xylol werden nur im Kern substituiert. Bei der Belichtung von I

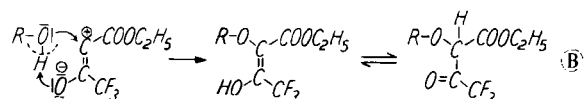
in Chlorbenzol oder Brombenzol entsteht außerdem eine Verbindung, die alkalisch verseifbares Halogen enthält. Ihre Konstitution ist unbekannt.



Ebenfalls aus der mesomeren Form IIb heraus ist die Dehydrierung von Alkoholen<sup>1)</sup> zu verstehen, die vermutlich über einen cyclischen, synchronen Mechanismus (1.3-dipolare Dehydrierung) abläuft:

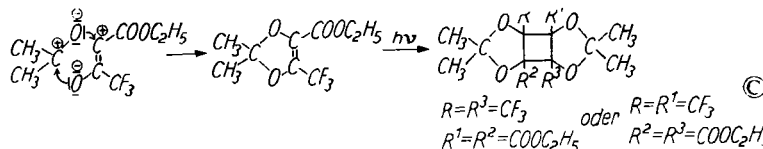


Daneben bildet sich 2-Alkoxy-4.4.4-trifluoracetessigester, der im Falle der Reaktion mit Methanol isoliert wurde:



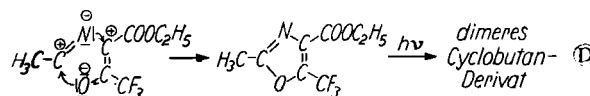
Die Bildung von 1.3-Dioxolen und von Oxazolen stellen dipolare 1.3:1'-Additionen von IIb dar<sup>3)</sup>, denen im Licht eine Dimerisierung durch 1.2:1.2-Addition zu Cyclobutanen folgt.

Während bei der Zersetzung von Diazoessigester in siedendem Aceton mit Kupferpulver mehrere Produkte gebildet werden<sup>4)</sup>, entsteht aus I in Aceton unter gleichen Bedingungen (Ausbeute 60–70 %) oder bei Belichtung vorzugsweise (Ausbeute 50 %) das Dioxol-Derivat (Kp<sub>0,1</sub> = 38 °C), das im Licht zum Cyclobutan-Derivat (Fp = 112 °C) dimerisiert werden kann.



Das Dioxol nimmt bei der katalytischen Hydrierung 1 Mol  $H_2$  auf und liefert mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin in saurer Lösung neben dem Dinitrophenylhydrazon des Acetons das des Trifluormethylglyoxals (Osazon, Fp und Misch-Fp: 254 °C). Ferner wird es leicht durch Permanganat oxydiert; das Dimere ist gegen Permanganat beständig. Für das Dimere sind vier Cyclobutan-Formeln in Betracht zu ziehen, von denen zwei wegen räumlicher Behinderung bei der Zusammenlagerung der Dioxole ausscheiden dürften.

Bei der Belichtung von I in Acetonitril entstehen das flüssige 2-Methyl-4-carbäthoxy-5-trifluormethyl-oxazol (Ausbeute 50 %, Kp<sub>1</sub> = 81 °C) und sein Dimeres (Ausbeute 10 %, Fp = 123 °C).



Der Abbau des Oxazols mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin<sup>5)</sup> ergibt das Trifluormethylglyoxal-2.4-dinitrophenylosazon, bei der sauren Hydrolyse erhält man Glycin. Die Doppelbindung kann hydriert werden, worauf bei der Hydrolyse Trifluor-threonin entsteht. Außerdem kann das Oxazol aus 2-Brom-4.4.4-trifluoracetessigester durch Schmelzen mit Acetamid dargestellt werden<sup>6)</sup>. Das Dimere ist im Gegensatz zum Monomeren gegen Permanganat beständig.

Eine noch interessantere Reaktion beobachtet man bei der Belichtung von Trichloracetyl-diazo-essigester. Über diese wird demnächst berichtet.

Eingegangen am 8. Mai 1961 [Z 86]

<sup>1)</sup> I. Mitteilung: F. Weygand, W. Schwenke u. H. J. Bestmann, Angew. Chem. 70, 506 [1958]. — <sup>2)</sup> G. O. Schenck u. H. Ziegler, Liebigs Ann. Chem. 584, 221 [1953]. — <sup>3)</sup> R. Huisgen in: 10 Jahre Fonds der Chemischen Industrie, Düsseldorf 1960, S. 97. — <sup>4)</sup> M. S. Kharasch, T. Rudy, W. Nudenberg u. G. Büchi, J. org. Chemistry 18, 1030 [1953]. — <sup>5)</sup> H. Brederick, R. Gompper, F. Reich u. U. Gotsmann, Chem. Ber. 93, 2010 [1960]. — <sup>6)</sup> G. Theilig, Chem. Ber. 86, 96 [1953].