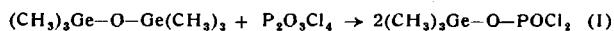
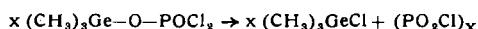


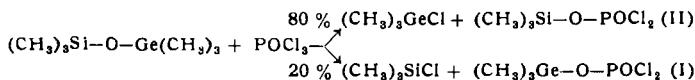
Wird $P_2O_3Cl_4$ mit Hexamethyl-digermoxan umgesetzt, so entsteht I in hohen Ausbeuten.



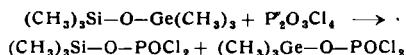
Die Substitution eines weiteren Chlor-Atoms der Dichlorphosphorsäure durch Germoxy-Gruppen wurde bis 80 °C nicht beobachtet. Über 100 °C zerfällt I rasch in Trimethylchlorgerman und polymeres Phosphordioxychlorid.



Spaltungsreaktionen am Hexamethylgermanosiloxan²⁾ verlaufen weniger einheitlich und liefern bei prinzipiell gleichem Reaktionsverlauf mehrere Produkte. Die Einwirkung von $POCl_2$ 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)³⁾ 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]

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

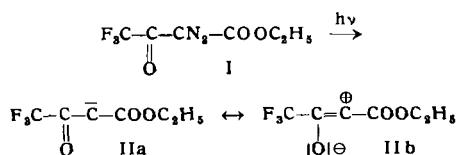
Reaktionen des Trifluoracetyl-carbäthoxy-carbens

II. Mitteilung¹⁾

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

Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule
München

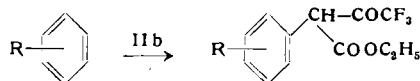
Das bei Belichtung von Trifluoracetyl-diazo-essigester (I) durch Stickstoffabspaltung entstehende Trifluoracetyl-carbäthoxy-carben (IIa → IIb) geht keine Wolffsche Umlagerung ein¹⁾. Es greift vielmehr alle untersuchten Lösungsmittel an.



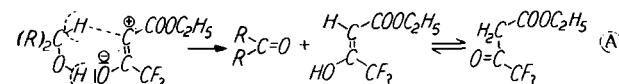
Alkane und Cycloalkane werden zu 2-Alkyl- bzw. 2-Cycloalkyl-4,4,4-trifluoracetessigestern substituiert¹⁾. Mit Cyclohexen reagiert II zu den beiden sterisch möglichen 1-Carbäthoxy-1-trifluoracetyl-norcaranen, die in cis- und trans-Norcarancarbonsäuren verwandelt werden können. Daneben wird Cyclohexen 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 liefert²⁾. 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-Chlorphenyll-essigsäure bzw. o- und p-Tolyl-essigsäure gesichert. Toluol und p-Xylol werden nur im Kern substituiert. Bei der Belichtung von I

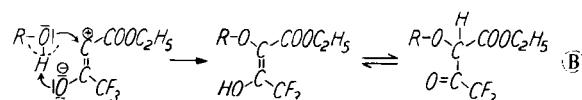
in Chlorbenzol oder Brombenzol entsteht außerdem eine Verbindung, die alkalisch verseifbares Halogen enthält. Ihre Konstitution ist unbekannt.



Ebenfalls aus der mesomeren Form IIb heraus ist die Dehydrierung von Alkoholen¹⁾ zu verstehen, die vermutlich über einen cyclischen, synchronen Mechanismus (1,3-dipolare Dehydrierung) abläuft:

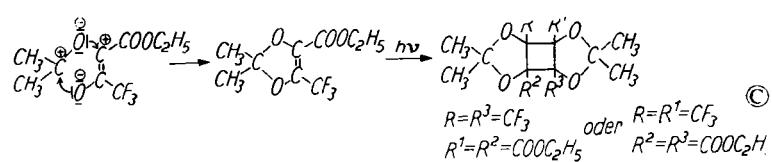


Daneben bildet sich 2-Alkoxy-4,4,4-trifluoracetessiger, der im Falle der Reaktion mit Methanol isoliert wurde:



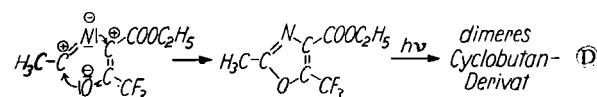
Die Bildung von 1,3-Dioxolen und von Oxazolen stellen dipolare 1,3:1',2'-Additionen von IIb dar³⁾, denen im Licht eine Dimerisierung durch 1,2:1,2-Addition zu Cyclobutanen folgt.

Während bei der Zersetzung von Diazoessigester in siedendem Aceton mit Kupferpulver mehrere Produkte gebildet werden⁴⁾, entsteht aus I in Aceton unter gleichen Bedingungen (Ausbeute 60–70 %) oder bei Belichtung vorzugsweise (Ausbeute 50 %) das Dioxol-Derivat ($K_{p,0,1} = 38$ °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 Dinitro-phenylhydrazone 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 %, $K_p = 81$ °C) und sein Dimeres (Ausbeute 10 %, Fp = 123 °C).



Der Abbau des Oxazols mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin⁵⁾ 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-trifluoracetessigerester durch Schmelzen mit Acetamid dargestellt werden⁶⁾. 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]

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