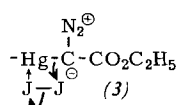
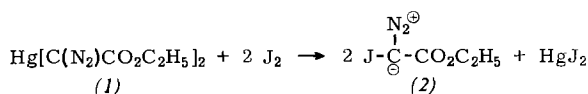


Joddiazoessigsäure-äthylester und seine Zersetzung zu Äthoxycarbonyl-jodcarben

Von F. Gerhart, U. Schöllkopf und H. Schumacher^[*]

Halogendiazomethane verdienen als Vorstufe für Halogen-carbene und als präparative Reagentien^[1] Interesse. Wir erhielten Joddiazoessigsäure-äthylester (2), das erste charakterisierte Halogendiazoalkan^[2], mit etwa 80 % Ausbeute, indem wir Quecksilber-bis(diazoessigsäure-äthylester) (1)^[3] in Äther mit etwas weniger als 2 Äquivalenten Jod umsetzten. Das Filtrat wurde eingengt (Wasserstrahlpumpe, Raumtemperatur, Rotationsverdampfer) und der Rückstand zur Entfernung der letzten Reste Quecksilberjodid mit Petroläther (Kp = 40 °C) digeriert. Die Verbindung (2) ist ein rotes, bei 0–5 °C tagelang stabiles Öl mit IR-Banden bei 2080 und 1680 cm⁻¹. Triphenylphosphazin-Derivat. Fp = 109 bis 112 °C (Zers., aus Benzol mit Petroläther gefällt).



Die Spaltung der Kohlenstoff-Quecksilber-Bindung durch Jod möchten wir als S_{Ei}-Prozeß gemäß (3) formulieren^[4]. Da sie auch mit anderen Reagentien gelingen dürfte, sollten sich aus (1) weitere heterosubstituierte Diazo-essigsäureester bereiten lassen^[5].



Die Photolyse von (2) (450-W-Hanovia-Lampe, Pyrexfilter) führt zum Jod-äthoxycarbonyl-carben (4), denn wir erhielten mit 40 % Ausbeute 1-Äthoxycarbonyl-1-jod-2,2-dimethylcyclopropan (5) (Kp = 45 °C/0,4 Torr, NMR-Signale der Cyclopropanprotonen: AB-Spektrum bei $\tau = 8,7$, $J_{AB} \approx 6$ Hz) als wir in Isobuten bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung bestrahlten. Produkte der Einschlebung in C–H-Bindungen ließen sich nicht nachweisen^[6]. Mit Vorbehalt möchten wir daraus schließen, daß (4) selektiver ist als Äthoxycarbonyl-carben.

Eingegangen am 11. November 1966 [Z 372]

[*] Dipl.-Chem. F. Gerhart
Prof. Dr. U. Schöllkopf
Dr. H. Schumacher
Organisch-chemisches Institut der Universität Göttingen
34 Göttingen
Windausweg 2

[1] Zur Chemie der Diazoalkane siehe R. Huisgen, Angew. Chem. 67, 439 (1955); W. Ried u. H. Mengler, Fortschr. chem. Forsch. 5, 1 (1965).

[2] Chlor- und Bromdiazomethan wurden kürzlich in situ hergestellt; sie sind nur unterhalb –40 °C stabil. E. L. Closs u. J. J. Coyle, J. Amer. chem. Soc. 87, 4270 (1965).

[3] E. Buchner, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 215 (1895).

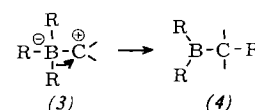
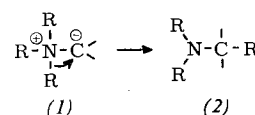
[4] Zum Mechanismus der C–Hg-Spaltung mit Jod vgl. S. Winston u. T. G. Traylor, J. Amer. chem. Soc. 78, 2597 (1956).

[5] Vgl. U. Schöllkopf u. P. Markus, Tetrahedron Letters 1966, 6199.

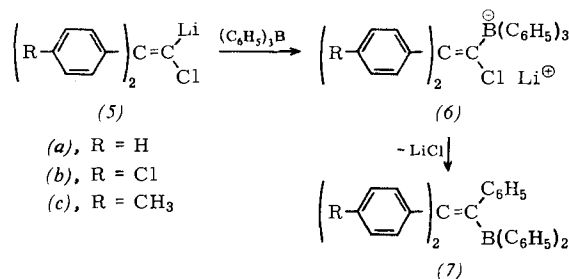
[6] Möglicherweise zersetzen sie sich unter den Bedingungen der Photolyse.

Borat-Komplexe aus Lithium-Carbenoiden – Chemismus der „inversen Stevens-Umlagerung“^[1]Von G. Köbrich und H. R. Merkle^[*]

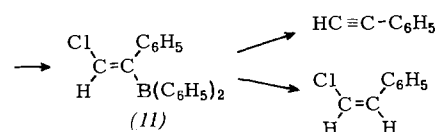
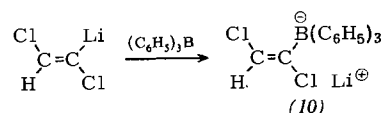
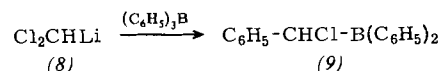
Den Stickstoff-Yliden mit ihrer Befähigung zur kationotropen Stevens-Umlagerung (1) → (2) stellten Jäger und Hesse^[2] die Bor-Ylide (3) gegenüber, mit denen sich wegen der zu (1) inversen Ladungsanordnung zahlreiche anionotrope Umlagerungen von at-Komplexen des Bors deuten lassen. Bislang ist es jedoch offen, ob für diese „inverse Stevens-Umlagerung“ tatsächlich eine Bor-Ylid-Zwischenstufe verantwortlich ist.



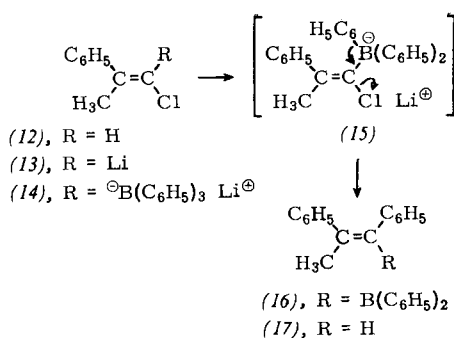
Wir beobachteten inverse Stevens-Umlagerungen, als wir stabile Lithium-Carbenoide (5)^[3] mit Triphenylbor umsetzten. Es entstehen langsam at-Komplexe (6), die sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur oder in siedendem Tetrahydrofuran unter Eliminierung von Lithiumchlorid in Borane (7) umlagern.



Aus Dichlormethylithium (8) bildet sich entsprechend das Phenylchloromethyl-diphenylboran (9). Der aus *trans*-Dichlorvinylithium entstehende at-Komplex (10) zerfällt schon bei –100 °C zu reinem *cis*-Styrylchlorid und Phenylacetylen (Molverhältnis etwa 1:3). Vermutlich bildet sich zunächst das Boran (11).



Der aus *trans*-Methylstyrylchlorid (12) über das *trans*-Carbenoid (13)^[4] gebildete at-Komplex (14) liefert nach der Umlagerung und sauren Hydrolyse zu 99 % reines *cis*- α -Methylstilben (17) [Ausbeute 65 %, bezogen auf (12)]. Aus der (12) entsprechenden *cis*-Verbindung erhält man zu 98 % reines *trans*- α -Methylstilben (Ausbeute 71 %). Das



schließt eine beiden Isomeren gemeinsame Bor-Ylid-Zwischenstufe aus. Die Teilschritte (12) → (13) → (14) u. (16) → (17) verlaufen als elektrophile Reaktionen am Olefinkohlenstoff unter Erhaltung der Konfiguration. Daraus folgt, daß sich der Umlagerungsschritt (14) → (16) unter Inversion durch rückwärtigen Angriff (15) der Phenylgruppe auf das chlorbindende Kohlenstoffatom vollzieht.

Eingegangen am 4. November 1966 [Z 368]

[*] Doz. Dr. G. Köbrich
Dipl.-Chem. H. R. Merkle
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg
69 Heidelberg
Tiergartenstraße

[1] XXII. Mitteilung über stabile Carbenoide. — XXI. Mitteilung: G. Köbrich, H. Heinemann u. W. Zündorf, *Tetrahedron* 22, (1966). — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Wirtschaftsministerium des Landes Baden-Württemberg und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

[2] H. Jäger u. G. Hesse, *Chem. Ber.* 95, 345 (1962).

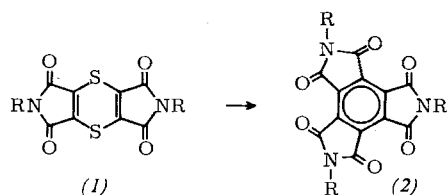
[3] Übersicht: G. Köbrich et al., *Angew. Chem.*, im Druck; vgl. G. Köbrich u. W. Drischel, *Tetrahedron* 22, 2621 (1966).

[4] K. Flory, unveröffentlichte Versuche (1963); F. Ansari, Dissertation, Universität Heidelberg, 1966.

Hinweis auf das intermediäre Auftreten von Acetylendicarbonyl-imid

Von W. Draber[*]

Erhitzt man 1,4-Dithiintetracarbonsäure-diimide (1) in Pyridin auf 120 °C, so erhält man neben Schwefel und braunen, nicht identifizierten Produkten mit Ausbeuten bis zu 50 % Mellitsäurediimide (2). Auch bei der Darstellung der Dithiine (1) aus Dichlormaleinimiden und H₂S in Gegenwart eines säurebindenden Mittels wie CaCO₃^[1] werden gelegentlich kleine Mengen Mellitsäurediimid isoliert. Erhitzen der Dithiine ohne Pyridin oder in inerten Lösungsmitteln wie Xylol oder Alkohol führt nicht zur Bildung von (2).

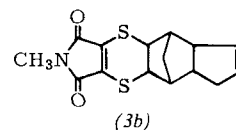
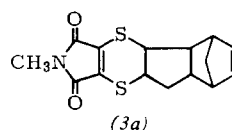


R = H, CH₃, C₆H₅-CH₂

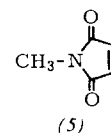
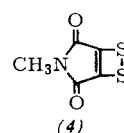
Einen Hinweis auf den Verlauf der Reaktion (1) → (2) lieferte eine gelbe Verbindung vom Fp = 137,5–138 °C, die sich neben den Mono- und Bis-Addukten von Cyclopentadien an (1) sowie 24 % (2) mit 7 % Ausbeute chromatographisch isolieren ließ, nachdem (1) 16 Std. mit überschüssigem Dicyclopentadien und Pyridin unter N₂ auf 110 °C erhitzt worden war. Zusammensetzung und Molekulargewicht entsprechen einem Addukt aus 2 mol Cyclopentadien, einem mol

Maleinimid und 2 Atomen Schwefel. IR-Spektrum in KBr: 1765, 1715, 1700 cm⁻¹ (Imid-CO); 1600 (C=C); 1550 (Imid-C=C); UV-Spektrum in Äthanol: 240 mμ (log ε = 3,38), 267 (3,85), 424 (3,34).

Daraus läßt sich auf eine Dimercaptomaleinimid-Gruppierung schließen. Das NMR-Spektrum bei 90 MHz in CDCl₃ [τ = 4,34 (2 olefinische Protonen), 6,97 (N-CH₃), 8,42 (1 H), schlecht aufgelöstes Multiplett bei τ = 6,4 bis 7,9 (9 H)] ermöglicht keine sichere Entscheidung zwischen den Strukturen (3a) und (3b).



Die Bildung von (3a) oder (3b) spricht für einen unsymmetrischen Zerfall von (1) in (4)^[2] und Acetylendicarbonyl-imid (5), aus dem dann (2) entsteht. Das bisher nicht beschriebene Diels-Alder-Addukt von Cyclopentadien an (5) dürfte unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil sein.



Versuche, aus dem Addukt von Cyclopentadien an Acetylendicarbonylsäure das entsprechende Anhydrid darzustellen, ergaben eine bereits bei Raumtemperatur rasch polymerisierende Substanz.

Eingegangen am 15. November 1966 [Z 377]

[*] Dr. W. Draber
Shell Grundlagenforschung GmbH,
Schloß Birlinghoven/Siegburg
jetzt: Farbenfabriken Bayer,
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
509 Leverkusen-Bayerwerk

[1] W. Draber, unveröffentlicht.

[2] Es ist bekannt, daß sich Verbindungen mit der 1,2-Dithiet-Struktur leicht an reaktionsfähige Doppelbindungen unter Bildung von 1,4-Dithiinen addieren: H. E. Simmons, D. C. Blomstrom u. R. D. Vest, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 4782 (1962).

Anisotropieeffekte in heterocyclischen Nitrosaminen

Von Y. L. Chow[*]

Von symmetrischen Aminen abgeleitete Nitrosamine zeigen infolge der beschränkten Drehbarkeit um die partielle N–N-Doppelbindung der Nitrosamingruppe im NMR-Spektrum unterschiedliche chemische Verschiebungen für die Signale der *cis*- und *trans*-α-Methylenprotonen^[*1]. Bei einem heterocyclischen Nitrosamin mit „eingefrorener“ Konformation sollte sich der abschirmende Effekt der Nitrosamingruppe direkt beobachten lassen, sofern die Inversion der Konfiguration am Aminostickstoff genügend langsam ist.

In den NMR-Spektren der 4-substituierten N-Nitrosopiperidine (1b) und (1c) findet man für die vier α-Protonen vier gut voneinander getrennte Signale (Tabelle). Diese wurde auf Grund ihrer Aufspaltung, ihrer Kopplungskonstanten^[1] und auf Grund von Entkopplungsversuchen bei 100 MHz zugeordnet. Die Signale der äquatorialen Protonen H_e und H'_e, die mit der Ebene C–N–N–O coplanar sind, liegen nicht weit voneinander entfernt bei niedrigerem Feld^[2], die der axialen Protonen H_a und H'_a bei höherem Feld. Da sich das Proton H_a im Bereich der halbkreisförmigen Abschirmungszone der Nitrosamingruppe befindet, tritt sein Signal