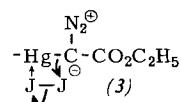
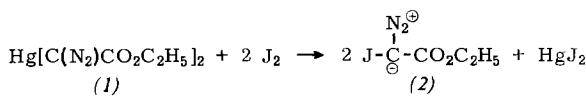


Joddiazoessigsäure-äthylester und seine Zersetzung zu Äthoxycarbonyl-jodcarben

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

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



Die Spaltung der Kohlenstoff-Quecksilber-Bindung durch Jod möchten wir als Sei-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) ($K_p = 45^\circ\text{C}/0,4$ 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 Einschiebung 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. Winstein u. T. G. Taylor, J. Amer. chem. Soc.* 78, 2597 (1956).

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

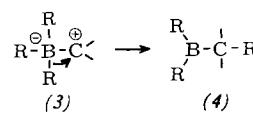
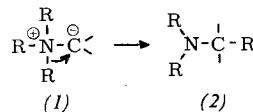
[6] Möglicherweise zersetzen sie sich unter den Bedingungen der Photozersetzung.

Photolyse.

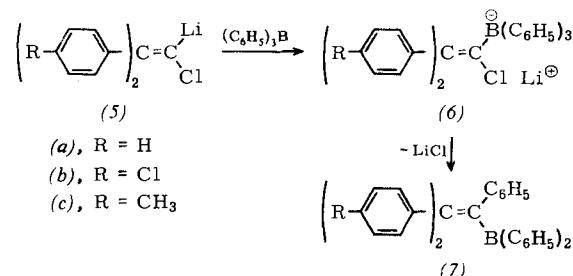
Borat-Komplexe aus Lithium-Carbenoiden – Chemismus der „inversen Stevens-Umlagerung“^[1]

Von *G. Köbrich* und *H. R. Merkle* [*]

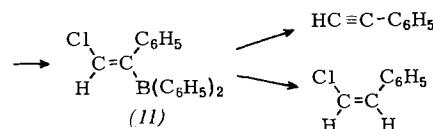
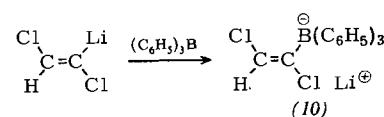
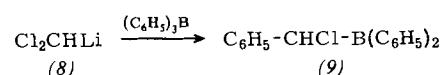
Den Stickstoff-Yliden mit ihrer Befähigung zur kationotropen Stevens-Umlagerung (1) \rightarrow (2) stellten Jäger und Hesse^[2] die Bor-Ylide (3) gegenüber, mit denen sich wegen der zu (1) inversen Ladungsanordnung zahlreiche anionotrope Umlagerungen von at-Komplexen des Bors deuten lassen. Bislang 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 umsetzen. 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 Dichlormethylolithium (8) bildet sich entsprechend das Phenylchlormethyl-diphenylboran (9). Der aus *trans*-Di-chlorvinyllithium 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