

Alle Versuche, (10), das eine Verbindung vom Typ (3) ist, zum „Tetrahydro-adamantan“ (11) zu isomerisieren, blieben erfolglos. Bis 550 °C ist (10) thermisch stabil. Oberhalb 550 °C lagert es sich in ein Olefin, vermutlich (13), um. Bestrahlt man (10) 200 Std. unter den gleichen Bedingungen wie (6), so bleibt es unverändert. Wir versuchen jetzt, Derivate von (10) zu isomerisieren, die durch Substituenten aktiviert sind.

Da sich (10) nicht zu (11) und (14) nicht zu (15)^[3] isomerisieren lassen, ist auch die Umwandlung (11) \rightleftharpoons (12) unwahrscheinlich. Alle diese Reaktionen sind Valenzisomerisierungen vom Typ (3) \rightleftharpoons (4) und damit nach den Regeln von Woodward und Hoffmann^[2] nicht begünstigt.

Eingegangen am 10. April und 10. Mai 1967 [Z 513]

[*] Dr. E. Wiskott und Prof. Dr. P.v. R. Schleyer
Department of Chemistry, Princeton University
Princeton, New Jersey 08540 (USA)

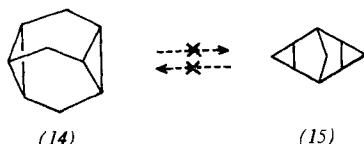
[1a] H. Prinzbach, W. Eberbach u. G.v. Veh, Angew. Chem. 77, 454 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 436 (1965); P. K. Freeman, D. G. Kuper u. V. N. M. Rao, Tetrahedron Letters 1965, 3301; H. Prinzbach, W. Eberbach, M. Klaus, G. v. Veh u. U. Scheidegger, ibid. 1966, 1681; R. Askani, Chem. Ber. 98, 3618 (1965); C. F. Huebner, E. Donoghue, L. Dorfman, E. Wenkert, W. E. Streth u. S. W. Doneley, Chem. Commun. 1966, 419.

[1b] W.v. E. Doering u. W. Grimmel, unveröffentlicht; W.v. E. Doering u. W. R. Roth, Angew. Chem. 75, 27 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 115 (1963).

[1c] A. T. Balaban u. D. Fărăsu, J. Amer. chem. Soc. 89, 1958 (1967).

[2] R. Hoffmann, persönliche Mitteilung.

[3] endo-exo- und exo-exo-Isomere des Tetracyclonans (15) isomerisieren beim Erhitzen nicht zum Triasteran (14) (W.v. E. Doering, persönliche Mitteilung). — Auch die umgekehrte Reaktion (14) \rightarrow (15) gelingt nicht (H. Musso, persönliche Mitteilung).



[4] R. A. Baylouny, 149th Meeting Amer. chem. Soc., (1965), Abstracts of Papers 24 P.

[5] H. Prinzbach u. D. Hunkler, Angew. Chem. 79, 232 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 247 (1967).

[6] H.-D. Scharf u. G. Weisgerber, Tetrahedron Letters 1967, 1567.

[7] L. G. Cannell, Tetrahedron Letters 1966, 5967.

[8] J. D. Slee, M.S.Thesis, Michigan State University, 1966; E. LeGoff, persönliche Mitteilung.

[9] G. N. Schrauzer u. S. Eichler, Chem. Ber. 95, 2765 (1962).

[10] A. Nickon, H. Kwasnik, T. Swartz, R. O. Williams u. J. B. Di Giorgio, J. Amer. chem. Soc. 87, 1615 (1965). Wir danken Prof. Nickon für eine Kopie des Brendan-Spektrums.

[11] Kürzlich gelang uns die Synthese dieser Verbindung auf einem anderen Weg (P.v. R. Schleyer u. E. Wiskott, Tetrahedron Letters 1967, 2845).

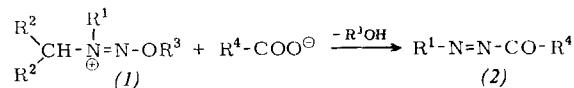
[12] H. Musso u. U. Biethan, Chem. Ber. 100, 119 (1967).

[13] Reaktionsbedingungen: S. Winstein u. J. Sonnenberg, J. Amer. chem. Soc. 83, 3235 (1961).

Synthese von Carbonylazo-Verbindungen durch Reaktion von Alkoxy-diazenium-Salzen mit Carboxylaten^[1]

Von Th. Eicher, S. Hünig und H. Hansen^[*]

Alkoxy-diazenium-Salze sind durch Alkylierung von Nitrosaminen mit Trialkyloxonium-Salzen oder $\text{AgClO}_4/\text{Alkylhalogenid}$ leicht zugänglich^[2]. Setzt man Alkoxy-diazenium-Kationen (1), in denen R^1 ein aromatischer oder tertiärer aliphatischer Rest ist, mit Carboxylaten um^[3], so werden — meist mit hoher Ausbeute — Carbonylazo-Verbindungen (2) und äquivalente Mengen Carbonylverbindung (3) gebildet^[4].

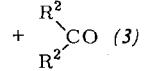


$\text{R}^1 = \text{Aryl, tert.-Butyl}$

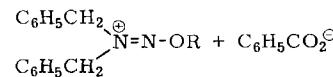
$\text{R}^2 = \text{H, CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$

$\text{R}^3 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$

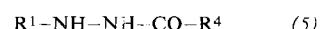
$\text{R}^4 = \text{Aryl, Alkyl}$



Aus Kationen (1), in denen R^1 ein Rest mit α -Wasserstoffatomen ist (z.B. $\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), erhält man nicht die Carbonylazo-Verbindungen, sondern durch Protonenwanderung die isomeren Acylhydrazone (4)^[5].



Die Carbonylazo-Verbindungen (2) isoliert man nach der üblichen Aufarbeitung durch Chromatographie oder Kristallisation als rote Substanzen. In schwierigen Fällen werden die rohen Verbindungen (2) mit Natriumdithionit zu den stabilen Hydraziden (5) reduziert, die leicht rein zu erhalten sind.



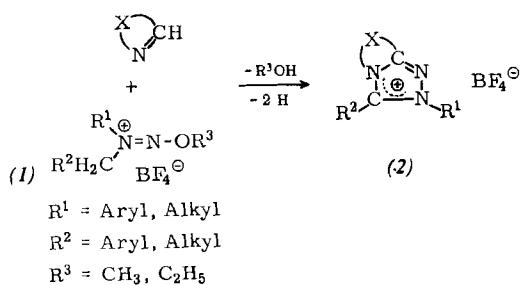
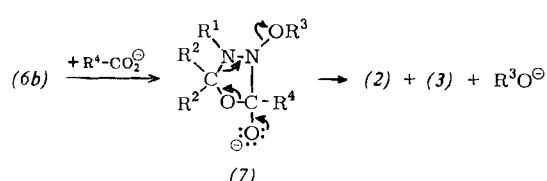
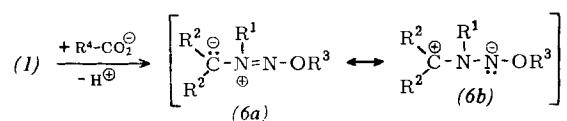
R^1	R^4	(2)		(5)	
		Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C)
C_6H_5	C_6H_5			93	163–165 [a]
$p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	C_6H_5	90	68–69	84	138–139 [b]
$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$	C_6H_5	98	73–74	96	156–157
$p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	$p\text{-O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$	84	148–150		
$p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	CH_3			50	133–134 [c]
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	C_6H_5			75	94–96

[a] E. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 190, 126 (1878).

[b] S. Goldschmidt u. J. Bader, Liebigs Ann. Chem. 473, 125 (1929).

[c] J. Altschul, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 1842 (1892).

Obwohl die Untersuchungen zum Chemismus der Reaktion noch nicht abgeschlossen sind, kann folgendes Schema die Bildung von (2) und (3) aus (1) plausibel machen:



Durch Deprotonierung von (1) wird zunächst das dipolare Teilchen (6) gebildet, an dessen Grundzustand die Struktur (6b) infolge der Elektronegativitätsunterschiede der beteiligten Zentren wesentlichen Anteil haben dürfte. (6) alkaliert dann unter gleichzeitigem N-C-Ringschluß das Carboxylat-Anion zu (7), das durch cyclische Fragmentierung über sieben Zentren zu (2) und (3) reagiert.

Eingegangen am 12. Mai 1967 [Z 529a]

[*] Dr. Th. Eicher, Prof. Dr. S. Hünig, Dipl.-Chem. H. Hansen
 Institut für Organische Chemie der Universität
 87 Würzburg, Röntgenring 11

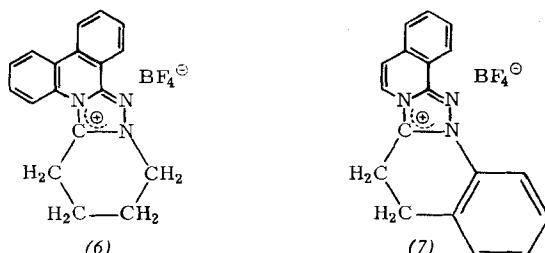
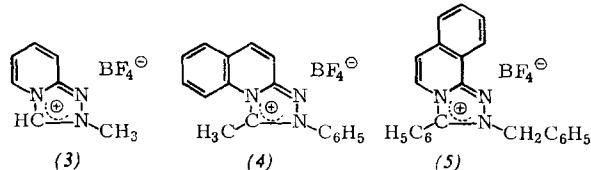
[1] I. Mitteilung über Reaktionen von Alkoxy-diazenium-Salzen.

[2] S. Hünig, L. Geldern u. E. Lücke, Angew. Chem. 75, 476 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 327 (1963); Revue de Chimie (Roumaine) 7, 935 (1962).

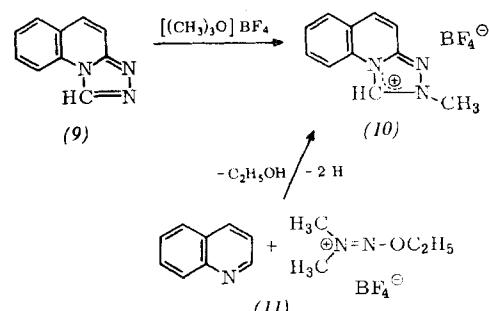
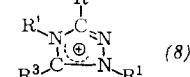
[3] Die Na-Salze werden in Acetonitril oder Wasser/Methylenchlorid (1:1 v/v) mit (1) umgesetzt. Reaktionsdauer: 1–3 Std. Temperatur: 0 °C, Molverhältnis (1):Carboxylat = 1:1 bis 1:10.

[4] Siehe dazu E. Fahr u. H. Lindt, Angew. Chem. 78, 376 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 372 (1966).

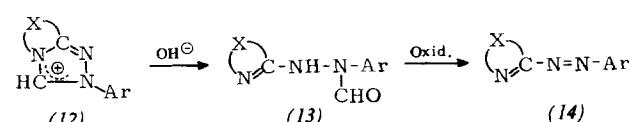
[5] Unveröffentlichte Versuche mit L. Geldern, 1962.



	Fp (°C)	Ausb. (%)
(3)	157–158	67
(4)	275–277	30
(5)	241–242	76
(6)	289–291	32
(7)	319–320	46



(12) nachgewiesen ist. Die Reaktionsfolge Heterocyclus + (1) → (12) → (14) ist gleichzeitig ein neuer Weg zur direkten Einführung von Azoarylresten in Heterocyclen.



Die Bildung von (2) verläuft wahrscheinlich ebenfalls über den Dipol (15) [4].

