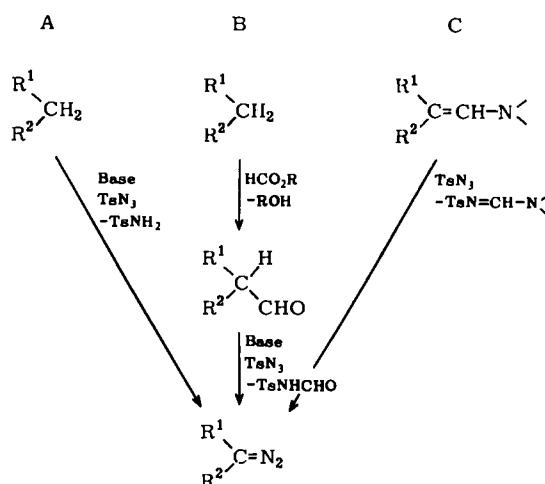


Neues über Synthese und Reaktivität von Diazoverbindungen

Von *Manfred Regitz* [<sup>1</sup>]

Aliphatische Diazoverbindungen sind durch drei sich ergänzende Varianten der Diazogruppen-Übertragung mit Tosylazid zugänglich. Diacylmethane reagieren direkt mit dem N<sub>2</sub>-Überträger (Weg A) [<sup>11</sup>], Monoacylmethane dagegen erst nach vorheriger Formylierung (Weg B) [<sup>11</sup>]. Diazomethan und nicht acylierte Derivate sind nur über geeignete konstituierte Enamine zugänglich (Weg C).



Weg A: R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> = Acyl

Weg B: R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> = Acyl

Weg C: R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> = H oder Alkyl

Als Modellbeispiele für die Wege A und B dienen die Synthesen von Diäthylphosphono- [<sup>2</sup>] bzw. Diphenylphosphinyl-diazomethanen [<sup>3</sup>] (1b) bzw. (5), und 2-Oxo-1-diazo-cycloalkanen [<sup>4</sup>].

Die photolytisch aus (1) erzeugten Carbene (2) addieren sich an Benzol zu 2 : 1-Addukten (3) und den stabilen Norcaradienen (4); eine zu (4) isomere Cycloheptatrien-Struktur wird durch das NMR-Spektrum weitgehend ausgeschlossen (CDCl<sub>3</sub>, δ = 5.7–6.3 ppm, 4 olefinische Protonen; δ = 3.5 bis 4.0 ppm, 2 Cyclopropan-Protonen).

[<sup>1</sup>] Doz. Dr. M. Regitz

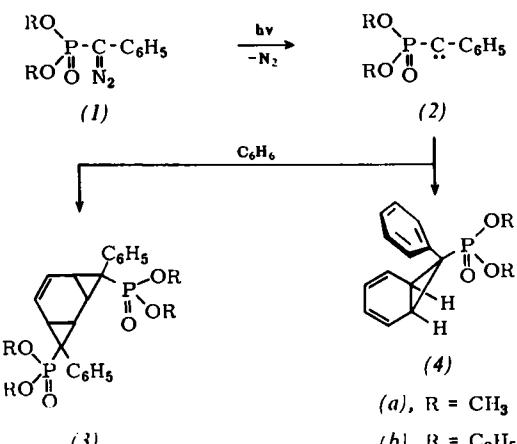
Institut für Organische Chemie der Universität  
66 Saarbrücken 11

[<sup>2</sup>] M. Regitz, Angew. Chem. 79, 786 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 733 (1967).

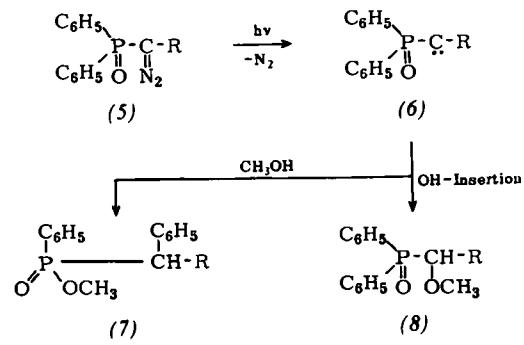
[<sup>3</sup>] M. Regitz, W. Anschütz u. A. Liedhegener, Chem. Ber. 101, 3734 (1968).

[<sup>4</sup>] M. Regitz u. W. Anschütz, Chem. Ber. 102, 2216 (1969).

[<sup>5</sup>] M. Regitz u. J. Rüter, Chem. Ber. 101, 1265 (1968).



Diphenylphosphinyl-carbene (6) wurden vor allem auf ihre Umlagerungsfähigkeit untersucht. So entstehen photolytisch aus (5a) und (5b) in Methanol durch Wolff-Umlagerung die Phosphinsäureester (7a) und (7b) [61 bzw. 77%; NMR (CDCl<sub>3</sub>) : δ(OCH<sub>3</sub>) = 3.6–3.7 ppm, Dublett, J<sub>POCH</sub> ≈ 11 Hz].



(a), R = H; (b), R = COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; (c), R = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;  
(d), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; (e), R = CONH<sub>2</sub>

Die analog erzeugten Carbene (6d) und (6e) bevorzugen dagegen die OH-Insertion zu den Phosphinoxiden (8d) bzw. (8e) [100 bzw. 81%; NMR (CDCl<sub>3</sub>) : δ(OCH<sub>3</sub>) = 3.4–3.5 ppm, Singulett], während (6c) beide Wege beschreitet [61% (7c) und 22% (8c)].

Photolyse und Thermolyse der 2-Oxo-1-diazo-cycloalkane verlaufen in Abhängigkeit von der Ringgröße entweder unter Ringverengung, Hydridverschiebung (2-Cycloalken-1-one) oder transannularer Carben-Insertion (bicyclische Ketone) [<sup>5</sup>].

[GDCh-Ortsverband Leverkusen, am 11. Dezember 1969; Organisch-Chemisches Kolloquium der Universität Karlsruhe, am 13. Dezember 1969] [VB 227]

[<sup>5</sup>] M. Regitz u. J. Rüter, Chem. Ber. 102, 3877 (1969).