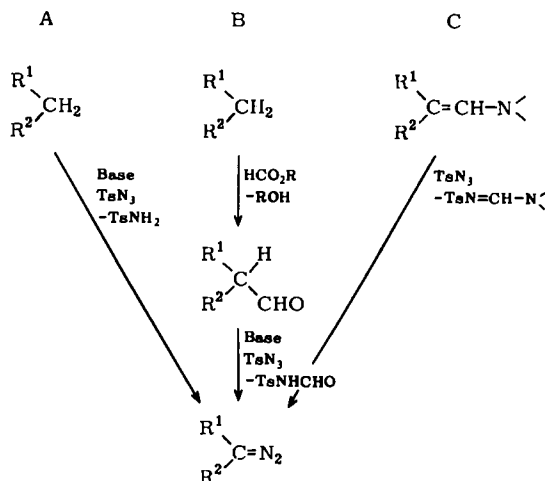


Neues über Synthese und Reaktivität von Diazoverbindungen

Von Manfred Regitz^[*]

Aliphatische Diazoverbindungen sind durch drei sich ergänzende Varianten der Diazogruppen-Übertragung mit Tosylazid zugänglich. Diacylmethane reagieren direkt mit dem N₂-Überträger (Weg A)^[1], Monoacylmethane dagegen erst nach vorheriger Formylierung (Weg B)^[1]. Diazomethan und nicht acylierte Derivate sind nur über geeignet konstituierte Enamine zugänglich (Weg C).



Weg A: R¹ und R² = Acyl

Weg B: R¹ oder R² = Acyl

Weg C: R¹ und R² = H oder Alkyl

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

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 (CDCl₃, δ = 5.7–6.3 ppm, 4 olefinische Protonen; δ = 3.5 bis 4.0 ppm, 2 Cyclopropan-Protonen).

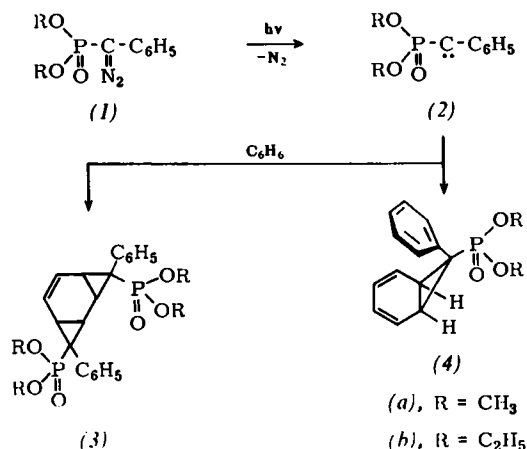
[*] Doz. Dr. M. Regitz
Institut für Organische Chemie der Universität
66 Saarbrücken 11

[1] M. Regitz, Angew. Chem. 79, 786 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 733 (1967).

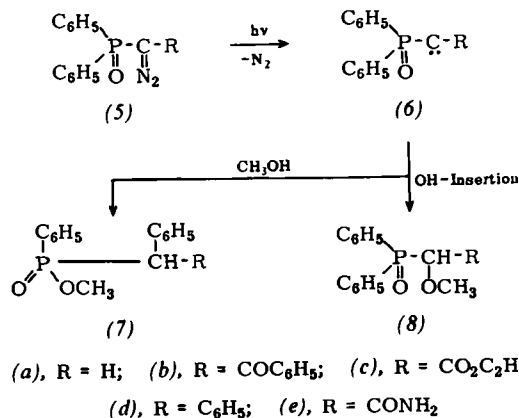
[2] M. Regitz, W. Anschütz u. A. Liedhegener, Chem. Ber. 101, 3734 (1968).

[3] M. Regitz u. W. Anschütz, Chem. Ber. 102, 2216 (1969).

[4] 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 (CDCl₃): δ(OCH₃) = 3.6–3.7 ppm, Dublett, J_{POCH} ≈ 11 Hz].



Die analog erzeugten Carbene (6d) und (6e) bevorzugten dagegen die OH-Insertion zu den Phosphinoxiden (8d) bzw. (8e) [100 bzw. 81%; NMR (CDCl₃): δ(OCH₃) = 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)^[5].

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

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