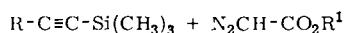


2-Cyclopropen-1-carbonsäuren aus Trimethylsilyl-acetylenen

Von Oleg M. Nefedov, Igor E. Dolgij, Galina P. Okonnischnikova und Inna B. Schwedova^[1]

Wir haben die thermische, katalysierte Umsetzung von Trimethylsilyl-acetylenen (*1*) mit Alkyl-diazoacetaten (*2*) untersucht. Gibt man eine Lösung von (*2*), $R^1=CH_3$, in der gleichen Gewichtsmenge von (*1*) in Gegenwart von $6 \cdot 10^{-4}$ mol CuSO₄ pro mol (*2*) bei 100 bis 110°C tropfenweise zum Überschuß von (*1*) [gesamtes Molverhältnis (*1*):(*2*) = 6:1 bis 10:1], so bilden sich – je nach Art von R in (*1*) – die 2-substituierten 3-Trimethylsilyl-2-cyclopropen-1-carbonsäureester (*3*) [Ausbeuten und Eigenschaften siehe Tabelle 1].



(*1*) (*2*)

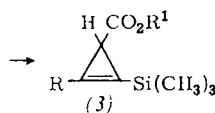
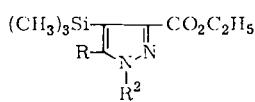


Tabelle 1. Eigenschaften der Cyclopropencarbonsäureester (*3*).
 $R^1=CH_3$.

| R | Ausb. (%) | Kp (°C Torr) | d_4^{20} | n_p^{20} | IR (cm ⁻¹) $\nu_{C=C}$ |
|--|--------------|--------------|------------|------------|---------------------------------------|
| (CH ₃) ₃ Si [4] | 5–8 | 85 87.10 | 0.9020 | 1.4500 | 1900 |
| (CH ₃) ₃ C [4] | 10 | 76.5 77.0 8 | 0.8892 | 1.4435 | 1820 |
| CH ₃ | 54 | 67–69 10 | 0.9280 | 1.4460 | 1830 |
| n-C ₈ H ₁₁ | 50 | 118/15 | 0.9074 | 1.4490 | 1820 |
| n-C ₈ H ₁₇ | 35 | 151 151.5/7 | 0.8901 | 1.4538 | 1830 |

Unter den gleichen Bedingungen erhält man dagegen aus (*1*), $R=(CH_3)_3Si$, und dem Äthylester (*2*), $R^1=C_2H_5$, mit einer Gesamtausbeute von etwa 60% die Pyrazole (*4a*) [$F_p=138.5^\circ C$, aus CH₃OH/n-C₇H₁₆ (5:1)^[1]] und (*4b*) [$F_p=70.8$ bis $70.9^\circ C$, aus CH₃OH/n-C₇H₁₆ (5:1)^[2]].



(*4a*), $R=(CH_3)_3Si$, $R^2=H$

(*4b*), $R=(CH_3)_3Si$, $R^2=CH_2-CO_2C_2H_5$

(*4c*), $R=(CH_3)_3C$, $R^2=CH_2-CO_2C_2H_5$

Ähnlich entsteht aus (*2*), $R^1=C_2H_5$, mit überschüssigem (*1*), $R=(CH_3)_3C$, das Pyrazol (*4c*) [$F_p=73$ bis $74^\circ C$, aus C₂H₅OH]^[3]. Ausbeute: 5% neben einer kleinen Menge von (*3*), $R=(CH_3)_3C$, $R^1=C_2H_5$.

Der Unterschied im Verhalten von (*2*), $R^1=CH_3$, und (*2*), $R^1=C_2H_5$, dürfte auf die geringere thermische Stabilität des Methylesters zurückzuführen sein, die die Bildung von Methoxycarbonyl-carben und damit von (*3*) begünstigt.

[*] Prof. Dr. O. M. Nefedov, Dr. I. E. Dolgij,

Dipl.-Chem. G. P. Okonnischnikova u.

Dipl.-Chem. I. B. Schwedova

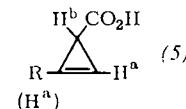
N. D. Zelinsky-Institut für Organische Chemie, Akademie der Wissenschaften der UdSSR
Moskau, B-334, Leninsky Prospekt 47 (UdSSR)

Die Einwirkung verdünnter wässriger oder wässrig-alkoholischer Lösungen von NaOH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃ oder anderer Basen bei 20°C oder höherer Temperatur auf (*3*) führt nacheinander zur hydrolytischen Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppe und zur Verseifung der Estergruppe unter quantitativer Bildung der

Tabelle 2. Eigenschaften der Cyclopropencarbonsäuren (*5*).

| R | Fp (°C) | IR (cm ⁻¹) | NMR (CCl ₄) δ (ppm) | | |
|---------------------------------------|--|------------------------|---------------------------------|-------------|----------------|
| | | | $\nu_{C=C}$ | $\nu_{C=O}$ | H ^a |
| H [4] | 147–148 (aus C ₆ H ₆ /C ₂ H ₅ OH) | — | — | — | — |
| CH ₃ | 42.5–43.0 (aus Hexan) | 1820 | 1690 | 6.23 | 2.00 |
| (CH ₃) ₃ C [4] | 41.5 (aus C ₆ H ₆) | 1790 | 1700 | 6.08 | 2.06 |
| n-C ₅ H ₁₁ | Öl n_p^{20} 1.4610, d_4^{20} 0.9783 | 1815 | 1690 | 6.02 | 2.00 |
| n-C ₈ H ₁₇ | Öl n_p^{20} 1.4676, d_4^{20} 0.9596 | 1805 | 1690 | 6.02 | 2.00 |

freien Carbonsäuren (*5*) [Tabelle 2]. Diese, besonders bei $R=H$, verwandeln sich oberhalb 50°C in polymere Produkte, die in organischen Lösungsmitteln schlecht löslich sind.



Eingegangen am 28. Juni 1972 [Z 681]

[1] IR-Spektrum in KBr: 1730 ($\nu_{C=C}$) und 3150 cm⁻¹ (ν_{N-H}).

[2] IR-Spektrum in KBr: 1725 und 1755 cm⁻¹ (beide $\nu_{C=O}$).

[3] IR-Spektrum in KBr: 1718 und 1750 cm⁻¹ (beide $\nu_{C=O}$).

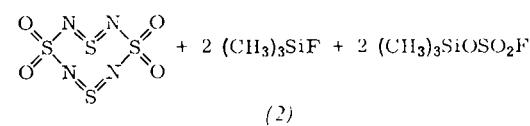
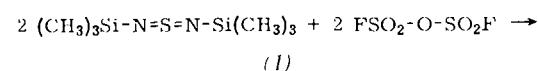
[4] I. E. Dolgij, G. P. Okonnischnikova u. O. M. Nefedov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1970, 197.

Darstellung des ersten Oxids von Tetraschwefeltetranitrid

Von Herbert W. Roesky und Olaf Petersen^[1]

Kürzlich berichteten wir über die Synthese von S₃N₃O₃Cl, des S,S,S'-Trioxides eines sechsgliedrigen Schwefel-Stickstoff-Ringes^[1]. Es ist uns jetzt gelungen, erstmalig ein Oxid des S₄N₄-Ringes zu isolieren.

N,N'-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid (*1*)^[2] reagiert mit dem Anhydrid der Fluoroschwefelsäure unter Abspaltung von Trimethylfluorsilan und Trimethylsilylfluorosulfat zu S₄N₄O₄ (*2*).



[*] Prof. Dr. H. W. Roesky und Dipl.-Chem. O. Petersen
Anorganisch-chemisches Institut I der Universität
6 Frankfurt, Robert-Mayer-Straße 7–9