

2-Cyclopropen-1-carbonsäuren aus Trimethylsilyl-acetylenen

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

Wir haben die thermische, katalysierte Umsetzung von Trimethylsilyl-acetylenen (1) mit Alkyl-diazoacetaten (2) untersucht. Gibt man eine Lösung von (2), $R^1 = \text{CH}_3$, in der gleichen Gewichtsmenge von (1) in Gegenwart von $6 \cdot 10^{-4}$ mol CuSO_4 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].

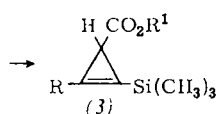
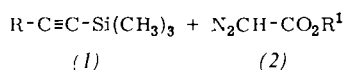
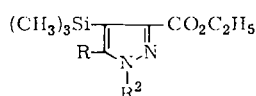


Tabelle 1. Eigenschaften der Cyclopropencarbonsäureester (3), $R^1 = \text{CH}_3$.

R	Ausb. (%)	Kp (°C/Torr)	d_4^{20}	n_D^{20}	IR (cm^{-1}) $\nu_{\text{C}=\text{C}}$
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ [4]	5–8	85–87/10	0.9020	1.4500	1900
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$ [4]	10	76.5–77.0/8	0.8892	1.4435	1820
CH_3	54	67–69/10	0.9280	1.4460	1830
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	50	118/15	0.9074	1.4490	1820
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	35	151–151.5/7	0.8901	1.4538	1830

Unter den gleichen Bedingungen erhält man dagegen aus (1), $R = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$, und dem Äthylester (2), $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$, mit einer Gesamtausbeute von etwa 60% die Pyrazole (4a) [Fp = 138.5°C, aus $\text{CH}_3\text{OH}/n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ (5:1)^[1]] und (4b) [Fp = 70.8 bis 70.9°C, aus $\text{CH}_3\text{OH}/n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ (5:1)^[2]].



(4a), $R = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$, $R^2 = \text{H}$

(4b), $R = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$, $R^2 = \text{CH}_2-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

(4c), $R = (\text{CH}_3)_3\text{C}$, $R^2 = \text{CH}_2-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

Ähnlich entsteht aus (2), $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$, mit überschüssigem (1), $R = (\text{CH}_3)_3\text{C}$, das Pyrazol (4c) [Fp = 73 bis 74°C, aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ^[3], Ausbeute: 5%] neben einer kleinen Menge von (3), $R = (\text{CH}_3)_3\text{C}$, $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$.

Der Unterschied im Verhalten von (2), $R^1 = \text{CH}_3$, und (2), $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$, dürfte auf die geringere thermische Stabilität des Methylesters zurückzuführen sein, die die Bildung von Methoxycarbonyl-carben und damit von (3) begünstigt.

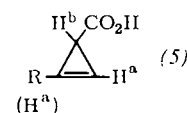
[*] Prof. Dr. O. M. Nefedov, Dr. I. E. Dolgij, Dipl.-Chem. G. P. Okonnishnikova u. Dipl.-Chem. I. B. Schwedova N. D. Zelinsky-Institut für Organische Chemie, Akademie der Wissenschaften der UdSSR Moskau, B-334, Leninsky Prospekt 47 (UdSSR)

Die Einwirkung verdünnter wässriger oder wässrig-alkoholischer Lösungen von NaOH, KOH, Na_2CO_3 , K_2CO_3 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)	
		$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	H^a	H^b
H [4]	147–148 (aus $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	—	—	—	—
CH_3	42.5–43.0 (aus Hexan)	1820	1690	6.23	2.00
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$ [4]	41.5 (aus C_6H_6)	1790	1700	6.08	2.06
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	Öl n_D^{20} 1.4610, d_4^{20} 0.9783	1815	1690	6.02	2.00
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	Öl n_D^{20} 1.4676, d_4^{20} 0.9596	1805	1690	6.02	2.00

freien Carbonsäuren (5) [Tabelle 2]. Diese, besonders bei $R = \text{H}$, 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 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) und 3150 cm^{-1} ($\nu_{\text{N}-\text{H}}$).

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

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

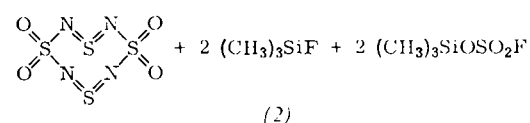
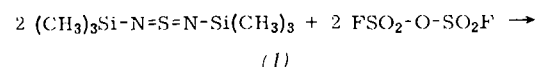
[4] I. E. Dolgij, G. P. Okonnishnikova u. O. M. Nefedov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1970, 197.

Darstellung des ersten Oxids von Tetraschwefeltetranitrid

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

Kürzlich berichteten wir über die Synthese von $\text{S}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}$, des S,S,S' -Trioxides eines sechsgliedrigen Schwefel-Stickstoff-Ringes^[1]. Es ist uns jetzt gelungen, erstmalig ein Oxid des S_4N_4 -Ringes zu isolieren.

N,N' -Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid (1)^[2] reagiert mit dem Anhydrid der Fluorschwefelsäure unter Abspaltung von Trimethylfluorsilan und Trimethylsilylfluorsulfat zu $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_4$ (2).



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