

WOLFGANG KIRMSE und HILMAR DIETRICH

Zerfallsreaktionen des Diazoessigsäure-allylesters

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 4. Juni 1965)

Zersetzung von Diazoessigsäure-allylester (1) mit Kupferkatalysatoren liefert das bicyclische Lacton 2 neben den „Dimeren“ 3 und 4. Die Addition an Cyclohexen konkurriert etwa gleichberechtigt mit der intramolekularen Addition zu 2. Photolyse von 1 führt ausschließlich zu Reaktionen mit dem Lösungsmittel (Cyclohexan, Benzol).

Intramolekulare Carben-Additionen erfolgen bei der Stickstoffabspaltung aus Diazoalkenen¹⁾ und ungesättigten Diazoketonen²⁾.

In einigen Beispielen^{1a-c, 2g)} führte Belichtung der Diazoverbindung zum Ziel; in anderen Fällen^{2a-f, h)} war die Anwendung von Kupfer(salz)-Katalysatoren erforderlich. Die erwähnten Arbeiten geben kein klares Bild von der Tendenz ungesättigter Carbene zu intramolekularer Addition. Oft wurden nur die gewünschten Bicyclen in mäßiger Ausbeute isoliert. Als Konkurrenzreaktion tritt bei Diazoalkenen Wasserstoff-Verschiebung auf^{1a, c)}, bei Diazoketonen ist mit Wolff-Umlagerung zu rechnen.

Von Alkoxy-carbonyl-carbenen sind bisher nur intermolekulare Reaktionen bekannt³⁾. Wir haben daher die Zerfallsreaktionen des Diazoessigsäure-allylesters (1) untersucht. 1 wurde durch Nitrosierung von Glycin-allylester-hydrochlorid in acetatgepufferter Lösung bei pH 3–4 mit 72% Ausbeute erhalten.

Katalytische Umsetzung von 1 mit Kupfer und verschiedenen Kupfersalzen in siedendem Cyclohexan ergab als Produkt intramolekularer Addition *cis*-1-Hydroxymethyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)-lacton (2) neben wechselnden Mengen Fumarsäure-diallylester (3) und Maleinsäure-diallylester (4) (Tab. 1). Die Reaktionsprodukte wurden durch Destillation und präparative Gaschromatographie getrennt. Die Identifizierung von 3 und 4 erfolgte durch Vergleich mit authentischen Proben, außerdem durch katalytische Hydrierung zu Bernsteinsäure-dipropylester.

Die Konstitution des Lactons 2 wurde folgendermaßen gesichert: Das IR-Spektrum zeigt u. a. eine Bande bei 1770/cm (Fünfring $\text{—}\overset{\textstyle |}{\text{C}}=\text{O}$) und eine Bande bei 1037/cm,

¹⁾ a) D. M. Lemal, F. Menger und G. W. Clark, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2529 (1963); b) G. Büchi und J. D. White, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2884 (1964); c) D. M. Lemal und K. S. Skim, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 3231; d) G. L. Closs und R. B. Larrabee, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 287.

²⁾ a) G. Stork und J. Ficini, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4678 (1961); b) W. v. E. Doering und W. R. Roth, Angew. Chem. **75**, 27 (1963); c) S. Masamune, J. Amer. chem. Soc. **86**, 735 (1964); d) A. Small, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2091 (1964); e) F. Medina und A. Manjarrez, Tetrahedron [London] **20**, 1807 (1964); f) W. v. E. Doering und M. Pomerantz, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 961; g) S. Masamune und N. T. Castellucci, Proc. chem. Soc. [London] **1964**, 298; h) S. Julia, M. Julia und G. Linstrumelle, Bull. Soc. chim. France **1964**, 2693.

³⁾ vgl. J. Hine, Divalent Carbon, Kap. 7, Ronald Press Co., New York 1964; W. Kirmse, Carbene Chemistry, Kap. 6, Academic Press Inc., New York 1964.

die dem Cyclopropanring zugeordnet werden kann⁴⁾. Das NMR-Spektrum zeigt vier Multipletts bei $\tau = 5.8$ (2H), 8.0 (2H), 8.75 (1H) und 9.25 (1H). Mit Sicherheit läßt sich das Multiplett bei $\tau = 5.8$ der $-\text{CH}_2-\text{O}-$ Gruppe im Fünfring zuordnen. Das Auftreten eines Signals bei $\tau > 9$ ist ein guter Hinweis für das Vorliegen eines Cyclopropanrings. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in natriumcarbonatalkalischer Lösung wurde **2** in *cis*-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) übergeführt. Reduktion von **2** mit Lithiumalanat ergab *cis*-1.2-Bis-hydroxymethyl-cyclopropan. Beide Produkte wurden mit authentischen Proben verglichen.

Tab. 1. Katalytische Zersetzung von Diazoessigsäure-allylester in siedendem Cyclohexan

Katalysator	% Gesamtausb.	2	3	4	Sonstige
CuSO_4	71 a)	52	21	26	1 c)
	46 b)	35	25	39	1 c)
CuCl_2	76 a)	45	10	9	36 d)
CuCl	56 a)	49.5	42	7.5	1 c)
$\text{Cu}^e)$	82 a)	46	40	13	1 c)
$\text{Cu}^f)$	76 a)	52	41	6	1 c)
	50 g)	42	45	12	1 c)

a) 5 g **1** in 250 ccm Cyclohexan.

b) 20 g **1** in 350 ccm Cyclohexan.

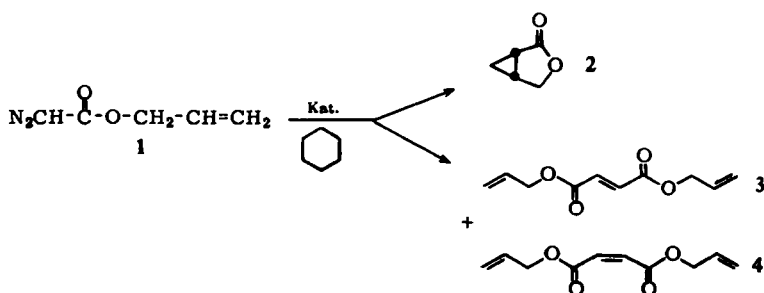
c) Nicht identifiziert.

d) Dichloressigsäure-allylester. CuCl_2 wird zu CuCl reduziert.

e) Cu-Pulver mit Essigsäure „aktiviert“.

f) Cu-Pulver mit Zn gefällt.

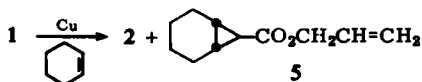
g) 10 g **1** in 350 ccm Cyclohexan.



Die Lacton-Ausbeuten der Tab. 1 waren nur bei hoher Verdünnung zu erzielen (vgl. Versuchsteil). Selbst unter diesen Bedingungen bilden sich durch eine intermolekulare Reaktion beträchtliche Mengen **3** und **4**. Es war daher interessant, eine intermolekulare Olefin-Addition mit der intramolekularen Addition zu vergleichen. Tab. 2 zeigt die Resultate derartiger Versuche mit Cyclohexen.

⁴⁾ a) U. Weitkamp, U. Hasslerodt und F. Korte, Chem. Ber. **95**, 2280 (1962); b) M. Hanack, H. Eggensperger und S. Kang, Chem. Ber. **96**, 2532 (1963); c) M. Hanack und H. Allmendinger, Chem. Ber. **97**, 1669 (1964).

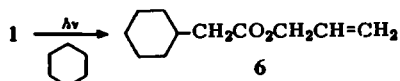
Wir erhielten überwiegend Norcaran-carbonsäure-(7)-allylester (**5**) neben wenig Lacton **2**. Die Konstitution von **5** ergab sich aus der Identität mit einem durch Veresterung von Norcaran-carbonsäure-(7) mit Allylalkohol erhaltenen Präparat.



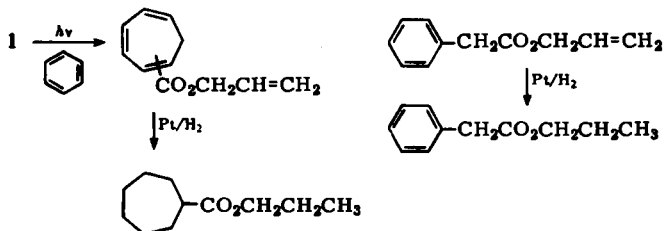
Tab. 2. Katalytische Zersetzung von Diazoessigsäure-allylester (**1**) in Gegenwart von Cyclohexen

Katalysator	Ansatz	% Gesamtausb.	2	5	Sonstige
Cu(Zn)	5 g 1 30 g Cyclohexen 250 ccm Cyclohexan	65	25	70	5
Cu(Zn)	5 g 1 20 g Cyclohexen 70 ccm Äther	76	10	88	2

Die intramolekulare Addition genießt demnach nicht den erwarteten Vorzug. Die Doppelbindung der Allylgruppe verhält sich nahezu wie ein unabhängiges Olefin. Daher überrascht es nicht, daß die *Belichtung* von **1** in Cyclohexan praktisch kein **2**, sondern mit 70% Gesamtausbeute Cyclohexylessigsäure-allylester (**6**) ergab. **6** ist das Ergebnis einer C—H-Einschiebung des Allyloxycarbonylcarbens und wurde durch Vergleich mit einem authentischen Präparat identifiziert.



Belichtung von **1** in Benzol lieferte ein komplexes Gemisch von Reaktionsprodukten (55% Ausb.). Durch katalytische Hydrierung wurden die isomeren Cycloheptatrien-carbonsäure-allylester (Additionsprodukte) in Cycloheptancarbonsäure-propylester (74%), Phenylessigsäure-allylester (Einschiebungsprodukt) in Phenylessigsäure-propylester (14%) umgewandelt und als solche identifiziert *).



*) Wegen möglicher Nebenreaktionen bei der Hydrierung können die Allylester in einem anderen Mengenverhältnis vorliegen.

Das Fehlen von **2** unter den Belichtungsprodukten könnte man in diesen Versuchen der raschen Reaktion mit dem Lösungsmittel zuschreiben. Die Photolyse von **1** in Dodecafluor-methylcyclohexan und in der Gasphase blieb jedoch ebenfalls ohne Ergebnis. Photochemisch erzeugtes Allyloxycarbonylcarben zeigt demnach sehr geringe Neigung zur intramolekularen Addition. Nur wenn das Carben durch einen Kupferkatalysator in noch unbekannter Weise „modifiziert“ wird, findet intramolekulare Addition in Konkurrenz mit intermolekularen Reaktionen statt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Max-Buchner-Forschungsstiftung danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Diazoessigsäure-allylester (1): In einem Becherglas wurden 300 ccm Tetrachlorkohlenstoff und eine Lösung von 52 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser auf 0° abgekühlt. Unter kräftigem Rühren mit einem Vibromischer ließ man hierzu eine Lösung von 100 g (0.66 Mol) *Glycinallylester-hydrochlorid*⁵⁾ und 60 g Natriumacetat in 200 ccm Wasser (pH 3–4) während 3–4 Stdn. zutropfen. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßr. Schicht nochmals mit Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge wurden mit 50 ccm 2*n* Na₂CO₃ gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel bei 30° im Rotationsverdampfer i. Vak. abgezogen und der rohe *Diazoester* i. Vak. unter N₂ über eine kleine Vigreux-Kolonne destilliert. Sdp.₅ 53°; Sdp.₃ 47°; *n*_D²⁰ 1.4745. Ausb. 60 g (72%).

IR: 2128 (–CH=N₂), 1695 (>C=O), 1652/cm (–CH=CH₂). **1** ist im Kühlschrank längere Zeit haltbar.

Katalytische Zersetzung von 1 in Cyclohexan: 5 g Kupfer(salz)-Katalysator (vgl. Tab. 1) und 100 ccm Cyclohexan wurden unter Rühren zum Sieden erhitzt. Abdestillierendes Cyclohexan wurde über einen Schlangenkühler in ein Mischgefäß kondensiert, in das eine Lösung von 5 g **1** in 150 ccm Cyclohexan während 9 Stdn. tropfte. Aus dem Mischgefäß floß die stark verdünnte Lösung kontinuierlich in das Reaktionsgefäß zurück. Ähnliche, nach dem Verdünnungsprinzip arbeitende Apparaturen sind in der Literatur⁶⁾ eingehend beschrieben.

Nach beendeter Reaktion wurde der Katalysator abfiltriert und mit warmem Cyclohexan gewaschen. Harzartige Reaktionsprodukte schlagen sich auf dem Katalysator nieder. Falls ein starkes Zusammenbacken während der Reaktion eintrat, wurde frischer Katalysator nachgegeben. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. bei 30° im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand zur Gaschromatographie verwendet. Destillation ist bei 55–120°/1 Torr möglich, führt aber zu Verlusten durch Verharzung. In der Fraktion 55–65°/1 Torr ist das Lacton **2** angereichert. Es wurde hieraus durch Umkristallisieren aus Äther bei –70° in gaschromatographisch reiner Form erhalten. Die Abtrennung kann auch durch präparative Gaschromatographie erfolgen (Säule 2 m × 2 cm, 15% Siliconöl auf Sterchamol, 180°). Ausb. ca. 1.2 g aus 5 g **1**.

cis-1-Hydroxymethyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)-lacton (2): Sdp.₁ 58–60°; *n*_D²⁰ = 1.4650; Spektren vgl. S. 4027.

C₃H₆O₂ (98.1) Ber. C 61.22 H 6.17 Gef. C 60.42 H 6.31

⁵⁾ Th. Curtius und F. Goebel, J. prakt. Chem. [2] 37, 150 (1888).

⁶⁾ H. Hunsdiecker und H. Erlbach, Chem. Ber. 80, 129 (1947).

Oxydation von 2: 0.5 g **2**, 0.5 g Natriumcarbonat, 1.5 g Kaliumpermanganat und 50 ccm Wasser wurden 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde mit 50-proz. Schwefelsäure angesäuert und das ausgeschiedene Mangandioxid durch tropfenweise Zugabe von Natriumhydrogensulfid gelöst. Nach gründlicher Extraktion mit Äther, Trocknen und Abdampfen der Ätherlösung erhielt man 0.36 g (55%) *cis*-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2).

Ein Vergleichspräparat, Schmp. 138°, wurde erhalten, indem man aus einem erhitzten Gemisch von *cis*- und *trans*-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)⁷⁾ das gebildete *cis*-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid heraussublimierte, aus Toluol umkristallisierte (Schmp. 57–58°) und durch Kochen mit Wasser hydrolysierte. Die beiden Präparate stimmten in Misch-Schmp. und IR-Spektrum überein.

Reduktion von 2: 0.5 g **2** wurden mit 0.3 g Lithiumalanat in 20 ccm Äther 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Ansäuern mit verd. Schwefelsäure wurde gründlich mit Äther extrahiert. Nach Trocknen und Entfernen des Äthers hinterblieben 0.3 g (60%) gaschromatographisch einheitliches Diol.

Ein Vergleichspräparat wurde durch Lithiumalanat-Reduktion des *cis*-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrids erhalten. Hier enthielt das Rohprodukt auf Grund der gaschromatographischen Analyse ca. 60% des *cis*-1.2-Bis-hydroxymethyl-cyclopropan.

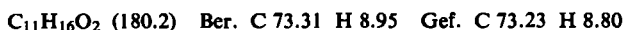
Das Produktgemisch der katalytischen Zersetzung von **1** enthielt außer **2** im wesentlichen noch zwei Verbindungen (vgl. Tab. 1), deren Retentionszeiten im Gaschromatogramm mit Fumarsäure-diallylester⁸⁾ und Maleinsäure-diallylester^{8,9)} übereinstimmten. Zur Bestätigung wurden sie zusammen abgetrennt und durch Hydrierung mit Adams-Katalysator in Essigester in Bernsteinsäure-dipropylester übergeführt. Ein Vergleichspräparat (Sdp. 251°, n_D^{20} 1.4245; dargestellt durch saure Veresterung von Bernsteinsäure mit Propanol) stimmte in Retentionszeit und IR-Spektrum mit dem Hydrierungsprodukt überein.

Bei Verwendung von Kupfer(II)-chlorid als Katalysator trat während der Reaktion Reduktion zu Kupfer(I)-chlorid ein. Das Produktgemisch enthielt eine zusätzliche Komponente, die anhand eines Vergleichspräparates als Dichloressigsäure-allylester identifiziert wurde.

Katalytische Zersetzung von 1 in Gegenwart von Cyclohexen: Ein Ansatz wurde analog der katalytischen Zersetzung in Cyclohexan ausgeführt; im Reaktionsgefäß wurden 100 ccm Cyclohexan und 30 g Cyclohexen eingesetzt. Bei einem zweiten Ansatz wurden 5 g **1** in 20 ccm Äther + 20 g Cyclohexen zu 5 g gefälltem Kupferpulver in 50 ccm siedendem Äther während 2 Stdn. ohne Verwendung einer Verdünnungsapparatur getropft.

Das Produktgemisch aus beiden Ansätzen enthielt außer **2** im wesentlichen eine weitere Komponente (**5**), die durch präparative Gaschromatographie abgetrennt wurde (vgl. Tab. 2) (Säule 2 m × 2 cm, 15% Siliconöl auf Sterchamol, 180°).

exo-Norcaran-carbonsäure-(7)-allylester (**5**) wurde durch saure Veresterung von *exo*-Norcaran-carbonsäure-(7)¹⁰⁾ mit Allylalkohol dargestellt und stimmte in Retentionszeit und IR-Spektrum mit dem Reaktionsprodukt überein. Sdp.₁₂ 118–119°; n_D^{20} 1.4821.



⁷⁾ L. L. McCoy, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6568 (1958).

⁸⁾ D. A. Kardashev, N. S. Leznov und V. P. Nuzhdina, Chem. Ind. **1945**, No. 2, 5, C. A. **40**, 4559 (1946).

⁹⁾ V. I. Isagulyants und E. L. Markosyan, J. angew. Chem. **35**, 2109 (1962); C. A. **58**, 5563 (1963).

¹⁰⁾ F. Ebel, R. Brunner und P. Mangelli, Helv. chim. Acta **12**, 19 (1929).

Photolyse von 1 in Cyclohexan: In der bereits beschriebenen¹¹⁾ Apparatur wurden 5 g 1 in 180 ccm *Cyclohexan* durch eine Tauchlampe mit Quarzmantel ca. 50 Stdn. bestrahlt. Die leicht gelbe Lösung hinterließ beim Abdampfen ein gaschromatographisch^{*)} einheitliches Produkt: *Cyclohexylessigsäure-allylester* (6), identifiziert durch Vergleich mit einer authent. Probe¹²⁾ (aus *Cyclohexylessigsäure* und *Allylkohol*; Sdp.₁₂ 106–107°, n_D^{20} 1.4578).

Photolyse von 1 in Benzol: 10 g 1 wurden in 180 ccm *Benzol* wie oben 48 Stdn. belichtet. Nach Befreien vom Lösungsmittel blieb ein dunkelbraunes, öliges Gemisch. Nach Hydrierung mit Adams-Katalysator in Essigester zeigte das Gaschromatogramm^{*)} im wesentlichen zwei Komponenten, die als *Cycloheptancarbonsäure-propylester* und *Phenylelessigsäure-propylester* identifiziert wurden.

Cycloheptancarbonsäure-propylester: Aus *Cycloheptancarbonsäure*¹³⁾ und *Propanol*, Sdp.₁₅ 112°, n_D^{20} 1.4525.

$C_{11}H_{20}O_2$ (184.2) Ber. C 71.68 H 10.95 Gef. C 71.81 H 10.77

Phenylelessigsäure-propylester: Sdp.₁₂ 117–118°, n_D^{20} 1.4920.

*) Fraktometer F 6 (Perkin-Elmer), Säule O (Siliconfett), 2 m, 180°, 80 ccm/Min. Wasserstoff.

¹¹⁾ W. Kirmse und L. Horner, Chem. Ber. **89**, 2762 (1956).

¹²⁾ A. Seldner, Amer. Perfumer essent. Oil Rev. **54**, 295 (1949), C. A. **44**, 3675 (1950).

¹³⁾ C. B. Payne und C. W. Smith, J. org. Chemistry **22**, 1680 (1957).

[265/65]