

SONDERDRUCK

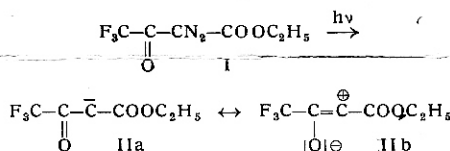
Reaktionen des Trifluoracetyl-carbäthoxy-carbens
II. Mitteilung¹⁾

Von Prof. Dr. F. WEYGAND, Dipl.-Chem. H. DWORSCHAK,
Dipl.-Chem. K. KOCH und Dr. ST. KONSTAS

Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule
München

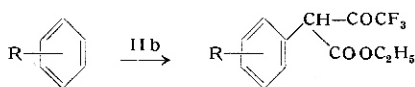
Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Egon Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet

Das bei Belichtung von Trifluoracetyl-diazo-essigester (I) durch Stickstoffabspaltung entstehende Trifluoracetyl-carbäthoxy-carben (IIa → IIb) geht keine Wolffsche Umlagerung ein¹⁾. Es greift vielmehr alle untersuchten Lösungsmittel an.

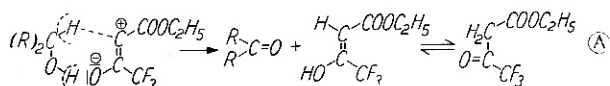


Alkane und Cycloalkane werden zu 2-Alkyl- bzw. 2-Cycloalkyl-4.4.4-trifluoracetessigestern substituiert¹⁾. Mit Cyclohexen reagiert II zu den beiden sterisch möglichen 1-Carbäthoxy-1-trifluoracetyl-norcaranen, die in cis- und trans-Norcaran-carbonsäuren verwandelt werden können. Daneben wird Cyclohexen in der Allylstellung substituiert. Das Carben aus Diazoessigester gibt analoge Reaktionen.

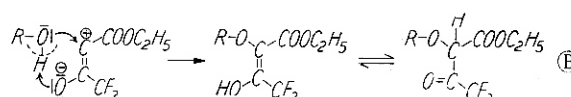
Aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Chlor- und Brombenzol werden durch IIb elektrophil substituiert im Gegensatz zur Reaktion mit Carbäthoxy-carben, die Norcaradien-Derivate liefert²⁾. In den Rohprodukten (Ausbeute etwa 60 %, beim Brombenzol 35 %) konnte mit Brom keine ungesättigte Verbindung nachgewiesen werden, wodurch das Auftreten von Norcaradien- oder Cycloheptatrien-Derivaten ausgeschlossen wird. Chlorbenzol oder Toluol werden nur in o- und p-Stellung substituiert; m-Verbindung läßt sich IR-spektroskopisch nicht nachweisen. Die Konstitution der Produkte wurde durch Überführung in o- und p-Chlorphenyl-essigsäure bzw. o- und p-Tolyl-essigsäure gesichert. Toluol und p-Xylol werden nur im Kern substituiert. Bei der Belichtung von I in Chlorbenzol oder Brombenzol entsteht außerdem eine Verbindung, die alkalisch verseifbares Halogen enthält. Ihre Konstitution ist unbekannt.



Ebenfalls aus der mesomeren Form IIb heraus ist die Dehydrierung von Alkoholen¹⁾ zu verstehen, die vermutlich über einen cyclischen, synchronen Mechanismus (1.3-dipolare Dehydrierung) abläuft:

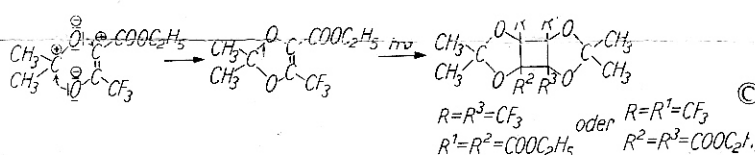


Daneben bildet sich 2-Alkoxy-4.4.4-trifluoracetessigester, der im Falle der Reaktion mit Methanol isoliert wurde:



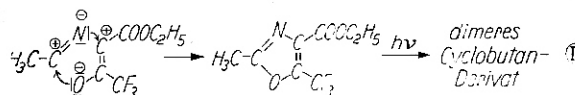
Die Bildung von 1.3-Dioxolen und von Oxazolen stellen dipolare 1.3:1'2'-Additionen von IIb dar³⁾, denen im Licht eine Dimerisierung durch 1.2:1.2-Addition zu Cyclobutanen folgt.

Während bei der Zersetzung von Diazoessigester in siedendem Aceton mit Kupferpulver mehrere Produkte gebildet werden⁴⁾, entsteht aus I in Aceton unter gleichen Bedingungen (Ausbeute 60-70 %) oder bei Belichtung vorzugsweise (Ausbeute 50 %) das Dioxol-Derivat (Kp_{0,1} = 38 °C), das im Licht zum Cyclobutan-Derivat (Fp = 112 °C) dimerisiert werden kann.



Das Dioxol nimmt bei der katalytischen Hydrierung 1 Mol H₂ auf und liefert mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin in saurer Lösung neben dem Dinitro-phenylhydrazon des Acetons das des Trifluormethylglyoxals (Osazon, Fp und Misch-Fp: 254 °C). Ferner wird es leicht durch Permanganat oxydiert; das Dimere ist gegen Permanganat beständig. Für das Dimere sind vier Cyclobutan-Formeln in Betracht zu ziehen, von denen zwei wegen räumlicher Behinderung bei der Zusammenlagerung der Dioxole ausscheiden dürften.

Bei der Belichtung von I in Acetonitril entstehen das flüssige 2-Methyl-4-carbäthoxy-5-trifluormethyl-oxazol (Ausbeute 50 %, Kp₁ = 81 °C) und sein Dimeres (Ausbeute 10 %, Fp = 123 °C).



Der Abbau des Oxazols mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin⁵⁾ ergibt das Trifluormethylglyoxal-2.4-dinitrophenylosazon. bei der sauren Hydrolyse erhält man Glycerin. Die Doppelbindung kann hydriert werden, worauf bei der Hydrolyse Trifluor-threonin entsteht. Außerdem kann das Oxazol aus 2-Brom-4.4.4-trifluoracetessigester durch Schmelzen mit Acetamid dargestellt werden⁶⁾. Das Dimere ist im Gegensatz zum Monomeren gegen Permanganat beständig.

Eine noch interessantere Reaktion beobachtet man bei der Belichtung von Trichloracetyl-diazo-essigester. Über diese wird demnächst berichtet.

Eingegangen am 8. Mai 1961 [Z 86]

1) I. Mitteilung: F. Weygand, W. Schwenke u. H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* 70, 506 [1958]. — 2) G. O. Schenck u. H. Ziegler, *Liebigs Ann. Chem.* 584, 221 [1953]. — 3) R. Huisgen in: 10 Jahre Fonds der Chemischen Industrie. Düsseldorf 1960, S. 97. — 4) M. S. Kharasch, T. Rudy, W. Nudenberg u. G. Büchi, *J. org. Chemistry* 18, 1030 [1953]. — 5) H. Brederick, R. Gompper, F. Reich u. U. Goismann, *Chem. Ber.* 93, 210 [1960]. — 6) G. Theilig, *Chem. Ber.* 86, 96 [1953].