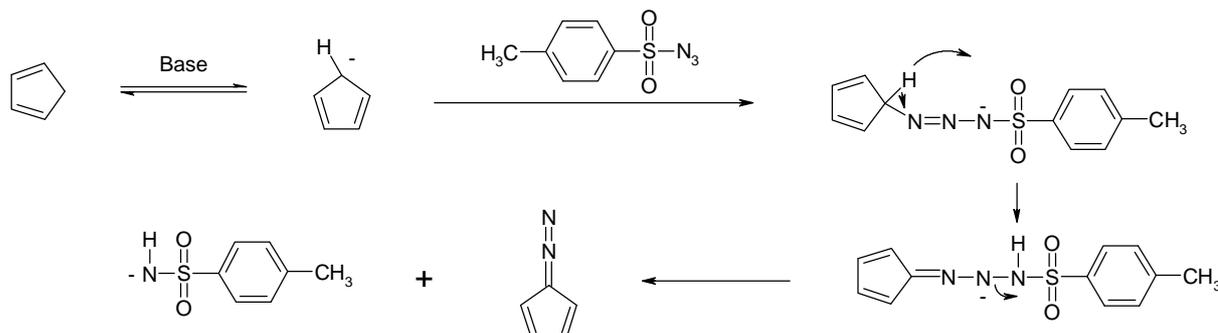


DARSTELLUNG VON DIAZOMALONSÄUREDIETHYLESTER

1. Einführung

Für die Übertragung von Diazogruppen auf aktive Methylenverbindungen eignet sich die Reaktion mit Tosylazid.



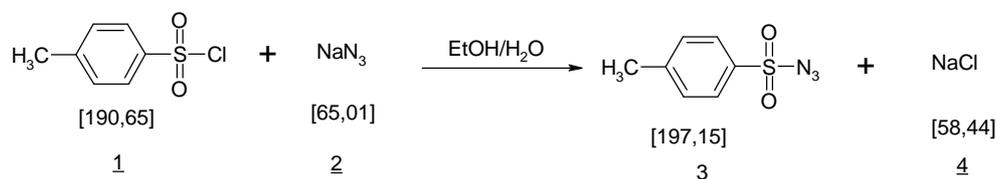
Die Azidgruppe greift, den durch Baseneinwirkung entstandenen nucleophilen Kohlenstoff an. Anschließend geht das Tosylamid- Anion als Abgangsgruppe ab. Das verwendete Tosylazid wird aus den erhältlichen Edukten NaN_3 und Tosylchlorid durch $\text{S}_{\text{N}}2$ - Reaktion vorher hergestellt.

W. von E. Doering und C. H. De Puy, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5955 (1953)

M. Regitz, Chem. Ber. **99**, 3128 (1966)

2. Ansatz

1. Stufe:



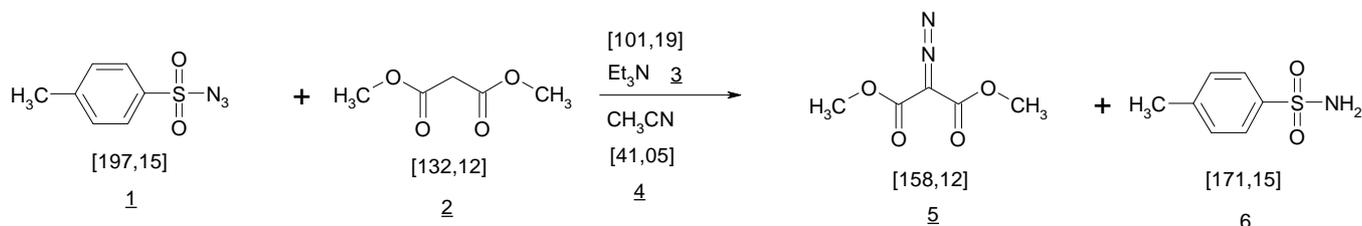
1 30g 157 mmol
2 11,7g 180 mmol

2 wird in 40 ml H_2O gelöst. Bei Zugabe von 50 ml EtOH fällt wieder NaN_3 aus. Es werden 10 Tropfen H_2O erneut hinzugefügt wobei der weiße NS wieder in Lösung geht. 1 nimmt man in 200ml EtOH auf und tropft es langsam der wäßrigen Lösung zu, die durch ein Wasserbad gekühlt wird. Nach einiger Zeit ist eine leichte Gelbfärbung der Lösung zu erkennen. Die

Lösung wird nach vollständiger Einbringung des TsCl für ca. 1 Stunde gerührt. Nach Zugabe von 500ml H₂O fällt ein weißer NS aus, von dem sich, nach Überführen in den Scheidetrichter eine gelbe ölige Flüssigkeit absetzt.

Das Produkt wird entfernt und über Na₂SO₄ im Kühlschrank 1 1/2 Tage getrocknet. Es werden **8,05g** Produkt erhalten, was **40,8 mmol** entspricht. Ausbeute: **26%**.

2. Stufe



<u>1</u>	8,05g	40 mmol
<u>2</u>	5,28g	40 mmol
<u>3</u>	4,08g	40 mmol
<u>4</u>	68ml	1,24mol

1 wird zu 2+3 in 4 gegeben, wobei eine sofortige Gelbfärbung zu erkennen ist. Während der gesamte Ansatz für 22h gerührt wird, ändert sich die Färbung der Lösung nur geringfügig. Das Acetonitril wird bei 25°C und 100mbar entfernt und der gelbe ölige Rückstand in Ether aufgenommen. Mit KOH- Lösung (2,4g auf 55ml) wird die organische Phase zweimal ausgeschüttelt. Nach Trocknung über Na₂SO₄ wird der Ether entfernt und ein NMR-Spektrum aufgenommen.

Das Ergebnis der Messung zeigt Reste von Tosylamid, Acetonitril und Et₂O. Zur Reinigung des Produktes wird eine Chromatographie über Kieselgel durchgeführt. Als Laufmittel verwendet man ein Gemisch von Ethylacetat und Hexan im Verhältnis von 1:2. Gegen Ende wird das Produkt mit einem Mischungsverhältnis von 1:1 von der Säule gewaschen. Nach Entfernen der Lösungsmittel wird erneut ein Spektrum aufgenommen, welches keine Verunreinigungen mehr erkennen läßt.

m(Produkt) = 4,50g n = 28,45 mmol Ausbeute von der 1. Stufe aus = 18,12%
 Ausbeute von der 2. Stufe aus = 71,12%

¹H-NMR (CDCl₃, 60MHz) δ = 3,8ppm (s, 6 H)