

Wilfried Bartz und Manfred Regitz

(unter Mitarbeit von Annemarie Liedhegener)

Umlagerungsreaktionen, V<sup>1)</sup>

## Eine kinetische Studie zum Mechanismus der Wolff-Umlagerung

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Saarbrücken

(Eingegangen am 5. August 1969) \*)

Für die thermische Wolff-Umlagerung in Gegenwart von Nucleophilen (Alkohole, Amine) wird die Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Nucleophil-Konzentration gemessen. Bei Triphenylacetyl-diazomethan (7) sowie Diacyl-diazomethanen wird kein Einfluß von Benzylalkohol oder Anilin auf die Zersetzungskonstanten beobachtet, bei Phenyl-benzoyl-diazomethan, 2-Oxo-1-diazo-cyclohexan und -dodecan dagegen ein linearer Anstieg mit der Nucleophil-Konzentration. Benzylalkohol, Anilin und *N*-Methylanilin sind wirksamer als Pyridin, Benzylamin oder rein polare Zusätze wie Nitro- und Brombenzol. Diese Beschleunigung ist offenbar eine Folge der Protonaktivität der Nucleophile und nicht einer Einlagerung gemäß  $2 \rightarrow 3$ . Sie tritt auch bei Diazoverbindungen auf, die zur Wolff-Umlagerung nicht befähigt sind.

Rearrangement Reactions, V<sup>1)</sup>

### A Kinetic Study on the Mechanism of the Wolff-Rearrangement

For the thermal Wolff-rearrangement in the presence of nucleophiles such as alcohols or amines, the nitrogen evolution is measured as a function of the nucleophile concentration. With triphenylacetyldiazomethane and diacyldiazomethanes no influence of benzyl alcohol or aniline on the decomposition constants was found, whereas with phenylbenzoyldiazomethane, 2-oxo-1-diazocyclohexane and -dodecane a linear increase with the nucleophile concentration is observed. Benzyl alcohol, aniline and *N*-methylaniline are more active than pyridine, benzylamine or polar compounds such as nitrobenzene or bromobenzene. This acceleration is evidently a consequence of proton activity of the nucleophiles and not of an addition according to  $2 \rightarrow 3$ . The same effect is also observed with diazo compounds which cannot undergo the Wolff-rearrangement.

Photochemische oder thermische Wolff-Umlagerung von  $\alpha$ -Diazo-carbonyl-Verbindungen (2) in Anwesenheit von Nucleophilen wie Wasser, Alkoholen oder Aminen liefert die Carbonsäurederivate 5<sup>2-5)</sup>. Sie gewann größere präparative Bedeutung als Teilstück der *Arndt-*

\*) Ergänzte Fassung eingegangen am 22. Januar 1970.

<sup>1)</sup> IV. Mittel.: M. Regitz und H. Scherer, Chem. Ber. **102**, 417 (1969).

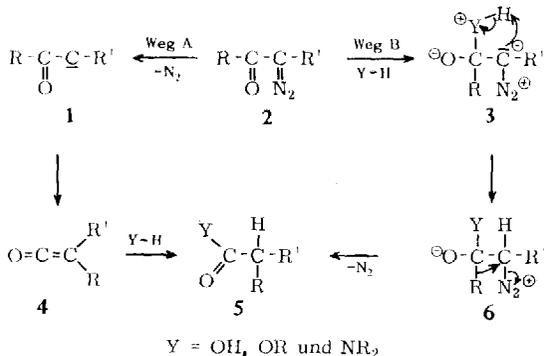
<sup>2)</sup> R. Huisgen, Angew. Chem. **67**, 439 (1955).

<sup>3)</sup> V. Franzen, Chemiker-Ztg. **81**, 359 (1957).

<sup>4)</sup> B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 855, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

<sup>5)</sup> W. Kirmse, Carbene, Carbenoide und Carbenanalogue, 1. Aufl., S. 166, Verlag Chemie, Weinheim 1969.

Eistert-Synthese bei der Homologisierung von Carbonsäuren<sup>6-8)</sup>. Für ihren Ablauf sieht man einen Ketocarbon/Keten-Mechanismus ( $2 \rightarrow 1 \rightarrow 4 \rightarrow 5$ , Weg A) als plausibel an: So gelang es z. B., das bei der thermischen Zersetzung von Benzoyl-diazomethan entstehende Benzoyl-carben (**1**,  $R = C_6H_5$ ,  $R' = H$ ) durch Cycloaddition an Benzonitril abzufangen<sup>9)</sup>. Ketenbildung wurde sowohl bei der thermischen<sup>10)</sup> als auch der photolytischen<sup>11)</sup> Wolff-Umlagerung von Phenyl-benzoyl-diazomethan in aprotischem Medium beobachtet. Beides schließt allerdings nicht aus, daß die Umlagerung in Gegenwart von Nucleophilen einen anderen Verlauf nehmen kann.



Eistert<sup>12)</sup> diskutierte bereits 1935 eine Beteiligung des Nucleophils vor der Stickstoffabspaltung ( $2 \rightarrow 3 \rightarrow 6 \rightarrow 5$ , Weg B). Diesen Einlagerungs-Protonierungsmechanismus griffen Wilds und Mitarbeiter<sup>13)</sup> auf, um den ungewöhnlichen Thermolyseverlauf von Triphenylacetyl-diazomethan (**7**) und 9-Phenyl-9-diazoacetyl-fluoren in hochsiedenden Alkoholen zu erklären (s. S. 1465).

Prinzipiell sollte kinetisch zwischen den Wegen A und B durch Messung der  $N_2$ -Abspaltungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration zugesetzter Nucleophile HY zu unterscheiden sein.

### Kinetische Behandlung

Nach Weg A sollte die Zersetzungsgeschwindigkeit unabhängig vom zugesetzten Nucleophil sein, wenn man von einer Polaritätsänderung des Reaktionsmediums (Mesitylen) absieht (Reaktion 1. Ordnung). Die  $N_2$ -Abspaltung gemäß Weg B sollte nach 2. Ordnung verlaufen; zu berücksichtigen ist allerdings die Konkurrenz mit der Thermolyse nach Weg A. Der Reaktionsanteil 2. Ordnung wird pseudoerster Ordnung, wenn man das Nucleophil in großem Überschuß ( $c_N^0$ ) einsetzt. Hierfür gilt:

$$\ln \Delta V = -(k_1 + k_2 c_N^0) t + \text{const} = -k^* t + \text{const}$$

<sup>6)</sup> W. E. Bachman und W. S. Struve, *Org. Reactions* 1, 38 (1942).

<sup>7)</sup> B. Eistert in *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie*, Bd. I, S. 384, Verlag Chemie, Weinheim 1944.

<sup>8)</sup> H. Henecke in *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. VIII, S. 456, 556 und 668, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.

<sup>9)</sup> R. Huisgen, H. König, G. Binsch und H. J. Sturm, *Angew. Chem.* 73, 368 (1961); s. a. R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75, 604 (1963).

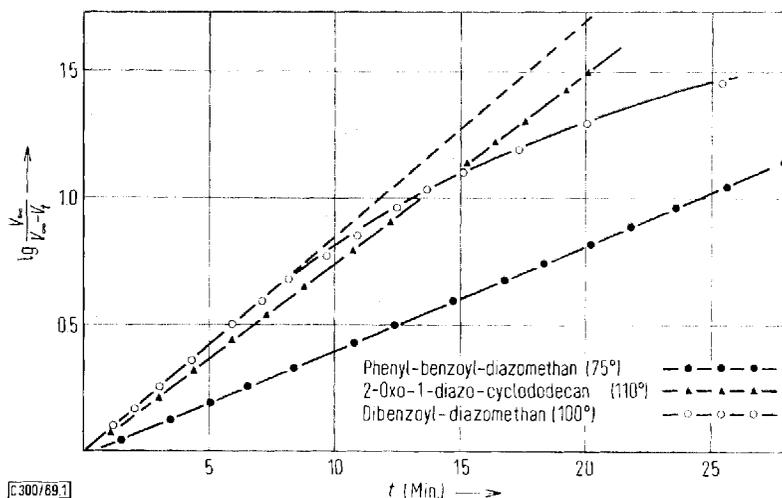
<sup>10)</sup> G. Schroeter, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 42, 2336 (1909).

<sup>11)</sup> L. Horner, E. Spietschka und A. Gross, *Liebigs Ann. Chem.* 573, 17 (1951).

<sup>12)</sup> B. Eistert, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 68, 208 (1935).

<sup>13)</sup> A. L. Wilds, N. F. Woolsey, J. Van Den Berghe und C. H. Winestock, *Tetrahedron Letters* [London] 1965, 4841.

Man bestimmt zunächst die Geschwindigkeitskonstante (*RGK*)  $k_1$  der thermischen Zersetzung in Mesitylen, setzt dann bei den folgenden Messungen das Nucleophil in definierten Überschuß-Konzentrationen zu und mißt die neue *RGK*  $k^*$ ; aus obiger Gleichung läßt sich dann  $k_2$  ermitteln. Als störend bei der  $N_2$ -Messung ist die Ketazinbildung in Betracht zu ziehen; die hohen  $N_2$ -Ausbeuten bei allen Versuchen (90 bis 100%) schließen sie weitgehend aus (s. auch S. 1471). Sieht man von Anfangs- und Endphase der Zersetzungsreaktionen ab, so erfüllen die untersuchten Diazoverbindungen die Linearität der Auftragung  $\lg V_{\infty}/V_{\infty} - V_t$  gegen die Zeit, wie man Abbild. 1 für die Thermolysen von 2-Oxo-1-diazo-cyclododecan und Phenyl-benzoyl-diazomethan entnimmt.



Abbild. 1. Zeitlicher Verlauf der  $N_2$ -Abspaltung beim thermischen Zerfall von 2-Oxo-1-diazo-cyclododecan (110°), Phenyl-benzoyl-diazomethan (75°) und Dibenzoyl-diazomethan (100°)

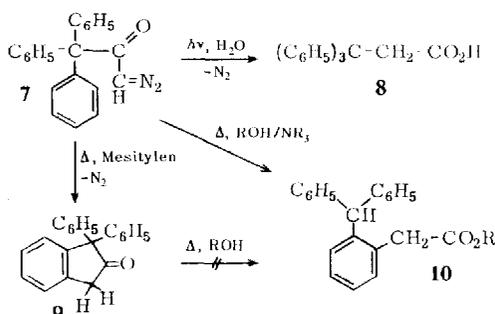
Als Ausnahme gilt die Zersetzung von Dibenzoyl-diazomethan; sie ist nur begrenzt auswertbar (s. Abbild. 1), da neben Stickstoff noch Kohlendioxid abgespalten wird<sup>14)</sup>, auf dessen Abtrennung wir verzichteten.

### Untersuchung von Triphenylacetyl-diazomethan (7)

Die bereits eingangs erwähnte ungewöhnliche thermische Zersetzung von **7** in einem hochsiedenden Alkohol in Gegenwart eines tertiärenamins führt zu Triphenylmethan-*o*-essigsäureester (**10**), während die Photolyse der gleichen Diazoverbindung in Tetrahydrofuran/Wasser unter Wolff-Umlagerung 3.3.3-Triphenylpropionsäure (**8**) liefert<sup>13)</sup>. Die Autoren nehmen zur Deutung der anomalen Reaktion **7** → **10** einen

<sup>14)</sup> Dieses wird mit Barytwasser nachgewiesen; möglicherweise enthält das Thermolyse-Gas noch Spuren Kohlenmonoxid, da eine Lösung von Palladium(II)-chlorid und Natriumacetat in wäbr. Essigsäure getrübt wird. Beim Acetyl-benzoyl-diazomethan beobachtet man in geringem Maße ebenfalls Sekundärgas-Entwicklung. In beiden Fällen wurden nur Messungen bei 90° oder tieferer Temperatur ausgewertet. S. hierzu auch E. Fahr, K.-H. Keil, H. Lind und F. Scheckenbach, Z. Naturforsch. **20b**, 526 (1965).

Einlagerungs-Protonierungsmechanismus an mit einer zu **6** analogen Zwischenstufe, die eine günstige sterische Anordnung für die Kernsubstitution haben soll.



Diese Annahme wurde dadurch gestützt, daß bei der Thermolyse von **7** in Collidin ohne Alkoholzusatz kein Angriff auf den Benzolkern erfolgt, der zu 2-Oxo-1.1-diphenyl-indan (**9**) führen müßte. Das Indanon **9** konnte als Zwischenstufe für die Bildung von **10** aus **7** ausgeschlossen werden. Unsere kinetischen Messungen an **7** in Mesitylen zeigen keinen Einfluß von Nucleophilen (s. Tab. 1) auf die  $N_2$ -Abspaltung ( $k_1 \approx k^*$ ).

Tab. 1. Zersetzungsconstanten von Triphenylacetyl-diazomethan (**7**)<sup>a)</sup> in Mesitylen ohne und mit Nucleophil-Zusatz

Temperatur [°C]	$k_1$ bzw. $k^* \cdot 10^2$ [min <sup>-1</sup> ]	Nucleophil, $c_N^0$	[Mol/l]
149.3	25.7	---	---
149.3	26.3	Benzylalkohol	2.0
144.1	13.9	---	---
144.1	14.6	Benzylalkohol	2.0
144.1	13.1	Anilin	1.0
144.1	14.2	<i>N,N</i> -Dimethyl- anilin/Benzylalkohol	0.5/1.0

<sup>a)</sup> Die Anfangskonzentration an **7** war stets kleiner als 0.06 Mol/l.

Ferner entsteht bei der Thermolyse von **7** in reinem Mesitylen zu 60% das Indanon **9**, das man aus dem gleichen Diazoketon bisher mit Bortrifluoridätherat<sup>15)</sup> oder wäßriger Schwefelsäure<sup>16)</sup> erhielt. Hiermit entfällt die dem Alkohol in der **6** analogen Zwischenstufe zugeordnete Funktion bei der Bildung von **10**<sup>13)</sup>; er greift erst nach erfolgter  $N_2$ -Abspaltung in den Reaktionsablauf ein.

### Thermische Wolff-Umlagerung von Diacyl-diazomethanen

Geht man von der leichten solvolytischen Deacylierbarkeit der Diacyl-diazomethane mit starken Basen aus<sup>17)</sup>, die sicherlich durch nucleophilen Angriff am Carbonylkohlenstoff eingeleitet wird, so sollte man gerade hier die Beteiligung zugesetzter

<sup>15)</sup> A. L. Wilds, J. Van Den Berghe, C. H. Winestock, R. L. von Trebra und N. F. Woolsey, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1503 (1962).

<sup>16)</sup> H. Schubert und J. Bleichert, Z. Chem. **3**, 350 (1963).

<sup>17)</sup> Zur Acylspaltung von 2-Diazo-1.3-dioxo-Verbindungen s. z. B. M. Regitz, J. Hocker und A. Liedhegener, Org. Syntheses **48**, 36 (1968), und Organic Preparations and Procedures **1**, 99 (1969).

Nucleophile an der  $N_2$ -Abspaltung erwarten. An Modellsbstanzten wurden Di-benzoyl-, Acetyl-benzoyl- und Acetyl-[4-nitro-benzoyl]-diazomethan untersucht (s. hierzu S. 1465). Berücksichtigt man die Fehlergrenze der Messungen und die durch Nucleophil-Zusatz bedingte Polaritätsänderung des Zersetzungsmediums, so läßt sich in keinem Falle eine deutliche Erhöhung der *RGK*  $k^*$  gegenüber  $k_1$  nachweisen (s. Tab. 2).

Tab. 2. Zersetzungskonstanten von Diacyl-diazomethanen in Mesitylen ohne und mit Nucleophil-Zusatz

$R - \overset{\text{O}}{\parallel}{C} - \overset{\text{N}_2}{\parallel}{C} - \overset{\text{O}}{\parallel}{C} - R'$	Temperatur [°C]	$k_1$ bzw. $k^* \cdot 10^2$ [min <sup>-1</sup> ]	Nucleophil, $c_N^0$	[Mol/l]
$R = R' = C_6H_5$	75	1.1	—	—
	75	1.1	Anilin	1.68
	75	1.2	Benzylalkohol	2.47
	90	6.0	—	—
	90	6.9	Anilin	1.67
	90	6.8	Benzylalkohol	2.47
$R = C_6H_5, R' = CH_3$	90	2.6	—	—
	90	2.5	Anilin	1.82
	90	2.9	Benzylalkohol	2.70
$R = C_6H_4-NO_2(p),$ $R' = CH_3$	90	2.1	—	—
	90	2.0	Anilin	1.82

### Untersuchung von Phenyl-benzoyl-diazomethan, 2-Oxo-1-diazo-cyclohexan und -dodecan

Überraschenderweise steigt die Zersetzungsgeschwindigkeit von Phenyl-benzoyl-diazomethan in Mesitylen bei 75° linear mit der Konzentration nucleophiler Zusätze wie Benzylamin, Pyridin<sup>18)</sup>, *N*-Methyl-anilin, Anilin und Benzylalkohol an (s. Tab. 3 und Abbild. 2). Die Wirksamkeit der Nucleophile steigt, wie aus  $k_2$  ersichtlich (s. Tab. 3), in der gleichen Reihenfolge, d. h. das in dieser Reihe stärkste Nucleophil Benzylamin zeigt im Widerspruch zum Einlagerungs-Protonierungsmechanismus den geringsten Effekt.

Er ist vergleichbar dem reiner polarer Zusätze wie Brombenzol oder Nitrobenzol; auch für diese ergibt sich im Bereich nicht zu hoher Konzentrationen — Nitrobenzol zeigt > 3 Mol/l Sättigungerscheinungen — eine lineare Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von der Zusatz-Konzentration (s. Tab. 3 und Abbild. 2), so daß gilt:

$$\bar{k}_1 = k_1 + f \cdot c_p \quad \bar{k}_1 = \text{RGK in der Mischung}$$

$$k_1 = \text{RGK in Mesitylen}$$

$$c_p = \text{Konzentration an polarem Zusatz}$$

Der Proportionalitätsfaktor  $f$  ist als Maß für die Geschwindigkeitssteigerung durch den polaren Zusatz direkt vergleichbar mit  $k_2$  aus der Gleichung auf S. 1464 (s. Tab. 3).

<sup>18)</sup> Dieses kann als Nucleophil wirken, wenn auch der von Weg B geforderte 2. Reaktionsschritt der Protonierung des Diazokohlenstoffs nicht möglich ist.

Tab. 3. Zersetzungskonstanten von Phenyl-benzoyl-diazomethan in Mesitylen ohne und mit polaren bzw. nucleophilen Zusätzen bei 75°

Zusatz	$c_N^0$ bzw. $c_P$ [Mol/l]	$x_N$ bzw. $x_P$ a)	$k_1$ bzw. $k^* \cdot 10^2$ [min <sup>-1</sup> ]	$k_2$ bzw. $f$ [l·Mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]
—	—	—	9.5	—
Brombenzol	0.498	0.057	9.6	
	1.50	0.198	10.3	0.004
	3.22	0.405	10.7	± 0.002
	6.08	0.702	11.7	
		1.000	12.7	
Benzylamin	0.934	0.127	10.3	
	1.87	0.247	11.0	0.008
	3.69	0.464	12.5	± 0.003
Nitrobenzol	0.814	0.110	10.1	
	1.63	0.214	11.0	
	2.44	0.312	11.9	0.011
	3.25	0.406	12.4	± 0.004
	5.69	0.657	12.5	
	6.50	0.733	13.2	
	1.000	13.0		
Pyridin	0.761	0.101	10.1	
	1.64	0.209	11.3	
	2.78	0.334	12.7	0.012
	3.43	0.398	13.6	± 0.002
	3.75	0.429	13.3	
	3.79	0.432	15.0	
N-Methyl-anilin	0.934	0.127	11.4	
	1.87	0.247	13.7	0.023
	2.80	0.362	16.1	± 0.004
	4.67	0.570	20.3	
Anilin	0.335	0.046	10.9	
	0.838	0.112	12.8	0.042
	1.01	0.134	13.3	± 0.009
	1.33	0.174	14.8	
	1.68	0.215	16.6	
Benzylalkohol	0.154	0.021	11.4	
	0.301	0.042	12.9	0.123
	0.508	0.069	15.6	± 0.013
	0.800	0.108	18.7	
	0.833	0.112	20.4	

a) Molenbruch des nucleophilen bzw. polaren Zusatzes.

Ein ähnliches Bild mit linearer Abhängigkeit der Zersetzungskonstanten von der Benzylalkohol-Konzentration und geringerer Reaktionsbeschleunigung durch Anilin ergibt der thermische Zerfall von 2-Oxo-1-diazo-cyclohexan und -dodecan (s. Tab. 4 und Abbild. 3).

Nucleophile Zusätze führen also dann zu einer merklichen Steigerung der Zersetzungsgeschwindigkeit, wenn es sich um schwach basische Amine oder Benzylalkohol handelt. Da sie deren Nucleophilie nicht parallel läuft, liegt die Vermutung nahe, daß NH- und OH-Gruppen nicht sekundär nach Weg B (3 → 6), sondern primär an der Reaktionsbeschleunigung beteiligt sind. Zu diskutieren wäre eine Wasserstoffbrücke zur Diazoverbindung (s. hierzu S. 1470).

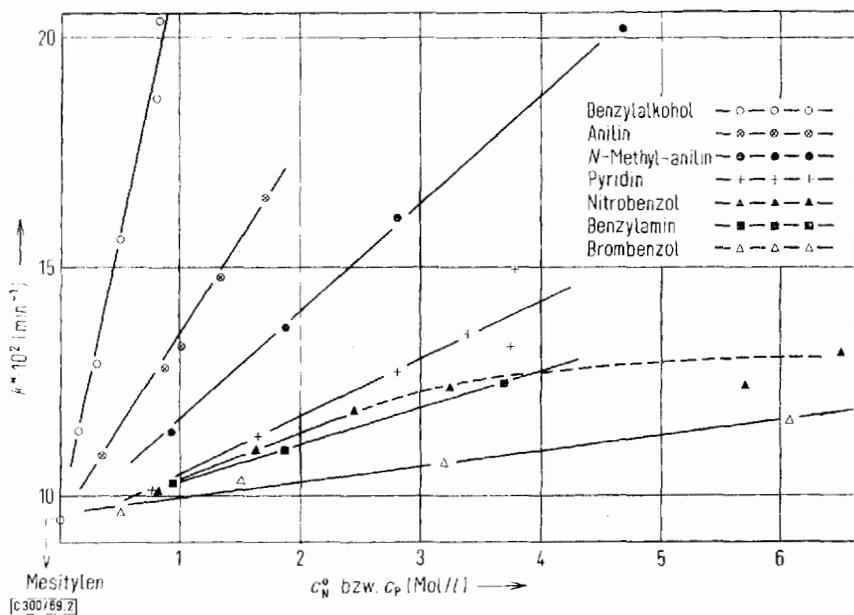


Abbildung 2. Abhängigkeit der Zersetzungskonstanten des Phenyl-benzoyl-diazomethans in Mesitylen bei 75° von der Konzentration polarer bzw. nucleophiler Zusätze

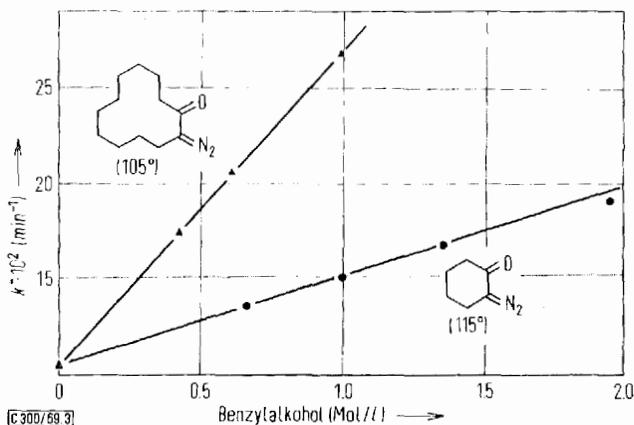


Abbildung 3. Einfluß von Benzylalkohol auf die Zersetzungskonstanten von 2-Oxo-1-diazocyclohexan und -dodecan in Mesitylen

Jüngst erschienen Beiträge von *Melzer* und *Jenny*<sup>19)</sup> bzw. *Jugelt* und *Schmidt*<sup>20)</sup> zum Mechanismus der thermischen Wolff-Umlagerung substituierter Phenyl-benzoyl-diazomethane, die beide zur Ablehnung des Einlagerungs-Protonierungsmechanismus führten.

<sup>19)</sup> *A. Melzer* und *E. F. Jenny*, *Tetrahedron Letters* [London] **1968**, 4503.

<sup>20)</sup> *W. Jugelt* und *D. Schmidt*, *Tetrahedron* [London] **1969**, 969.

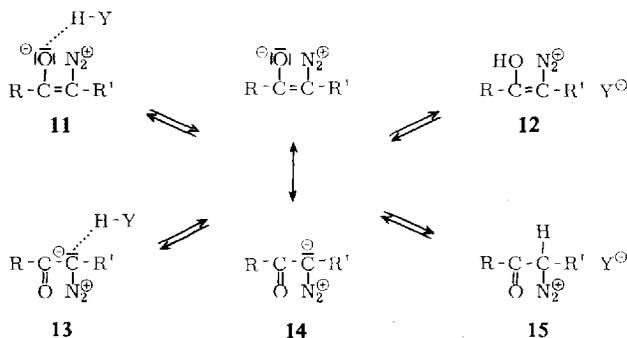
Eine geringe Beeinflussung der Zersetzungskonstanten in 1,2-Dichlor-äthan durch Äthanol<sup>19)</sup> bzw. Di-n-butyläther durch Anilin<sup>20)</sup> wird der Polaritätsänderung des Zersetzungsmediums zugeschrieben.

Tab. 4. Zersetzungskonstanten von 2-Oxo-1-diazo-cyclohexan und -dodecan in Mesitylen ohne und mit Nucleophil-Zusatz

Diazo-Verbindung (Zersetzungs- temperatur)	Zusatz	$c_N^L$ [Mol/l]	$k_1$ bzw. $k^* \cdot 10^2$ [min <sup>-1</sup> ]	$k_2$ [l · Mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]
2-Oxo-1-diazo- cyclohexan (115°)	—	—	10.7	—
	Benzylalkohol	0.666	13.4	—
		1.00	15.1	0.040
		1.36	16.7	+ 0.007
		1.98	18.7	—
	Anilin	2.17	12.2	0.007 ± 0.006
2-Oxo-1-diazo- cyclododecan (105°)	—	—	10.3	—
	Benzylalkohol	0.438	17.4	—
		0.605	20.2	0.17
		1.01	26.8	± 0.02

### Über die Wirkungsweise der Nucleophile bei der Wolff-Umlagerung

Unsere Ergebnisse legen die Vermutung nahe, daß nucleophile Zusätze mit beweglichem Wasserstoff als Donatoren für Wasserstoffbrücken in die Reaktion eingreifen. Es ist UV-spektroskopisch nachgewiesen, daß  $\alpha$ -Diazo-carbonyl-Verbindungen (**14**) in Mischsystemen aprotischer und protischer Lösungsmittel (z. B. Dioxan/Wasser) im Gleichgewicht mit einem Protonbrückenassoziat vermutlich gemäß **11** vorliegen<sup>21)</sup>. Die Messungen mit Phenyl-benzoyl-diazomethan in Cyclohexan/Methanol machen auch hier ein derartiges Gleichgewicht wahrscheinlich<sup>22)</sup>. Allerdings scheint uns das Diazo-C-Atom als Wasserstoffbrücken-Acceptor gemäß **13** ebenfalls möglich<sup>23)</sup>.



21) E. Fahr, Chem. Ber. **92**, 398 (1959); hier wird die Vorstellung über das Auftreten von Tautomeren der Diazo-Verbindungen im Mischsystem (F. A. Miller und W. B. White, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5974 (1957)) widerlegt.

22) Auf die Wiedergabe der Meßwerte wird verzichtet, da sie schlecht reproduzierbar sind; die Kurven verlaufen erwartungsgemäß durch einen isobestischen Punkt.

23) Zur Protonen-Übertragung durch Diazoalkane s. L. Capuano, H. Dürr und R. Zander, Liebigs Ann. Chem. **721**, 75 (1969); L. Capuano und H. Hartmann, ebenda **723**, 201 (1969).



wurde als Phenyl- $[\alpha$ -phenylimino-benzyl]-essigsäure-anilid (**21**) erkannt; seine Struktur ist durch saure Hydrolyse zu **19** gesichert<sup>26)</sup>. Für die Entstehung des  $\alpha$ -Anilino- $\beta$ -diketons **20** gilt sinngemäß das bereits für **17** Gesagte.

### Untersuchung von Diazoverbindungen ohne bzw. mit deaktivierter CO-Gruppe

Auch beim Fehlen einer  $\alpha$ -ständigen Carbonylgruppe besteht immer noch die Möglichkeit einer Wechselwirkung zwischen Nucleophil und Diazokohlenstoff. Sie wird vom Diazofluoren, wie die Zersetzungskonstanten zeigen, offenbar wahrgenommen (s. Tab. 5).

Tab. 5. Zersetzungskonstanten von Diazofluoren, Phenyl-äthoxycarbonyl-diazomethan und Diphenylphosphinyl-phenyl-diazomethan in Mesitylen mit und ohne Nucleophil-Zusatz

Diazoverbindung (Zersetzungs- temperatur)	Zusatz	$c_N^0$ [Mol/l]	$k_1$ bzw. $k^* \cdot 10^2$ [min <sup>-1</sup> ]	$k_2$ [l · Mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]
Diazofluoren (140°)	—	—	4.8	—
	Benzylalkohol	0.66	5.5	0.017
	Anilin	1.88	7.9	$\pm 0.003$
Phenyl-äthoxy- carbonyl- diazomethan (125°)	—	—	9.9	$\pm 0.002$
	Benzylalkohol	1.87	14.6	0.025
	Anilin	4.53	17.9	$\pm 0.008$
Diphenylphosphinyl- phenyl-diazomethan (117.7°)	—	—	8.1	$\pm 0.004$
	Benzylalkohol	0.749	10.8	0.036
				$\pm 0.015$

Beim Phenyl-äthoxycarbonyl-diazomethan, dessen Estercarbonyl-Gruppe gegen einen nucleophilen Angriff deaktiviert ist, erhöhen Benzylalkohol oder Anilin ebenfalls die Geschwindigkeit der N<sub>2</sub>-Abspaltung (s. Tab. 5). Diphenylphosphinyl-phenyl-diazomethan schließlich, das, verglichen mit seinem Carbonyl-Analogen, thermisch recht stabil<sup>27)</sup> und in geringem Maße der Wolff-Umlagerung zugänglich ist<sup>27)</sup>, wird bei seinem Zerfall von Brombenzol nicht beeinflusst ( $x_p = 0.305$ ,  $\bar{k}_1 = 7.8 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ); Benzylalkohol dagegen zeigt einen Effekt (s. Tab. 5), der mit der Polaritätsänderung des Reaktionsmediums allein nicht zu erklären wäre. Diese Ergebnisse stehen mit unserer Vorstellung über die Wirkungsweise nucleophiler Zusätze im Einklang.

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. B. Eistert für sein Interesse und die Förderung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung.

<sup>26)</sup> H. Schwall, V. Schmidt und B. Eistert, Chem. Ber. **102**, 1731 (1969), fanden analoge Reaktionsprodukte bei der thermischen Wolff-Umlagerung cyclischer 1,3-Dioxo-2-diazoketone in Anilin.

<sup>27)</sup> M. Regitz, W. Anschütz, W. Bartz und A. Liedhegener, Tetrahedron Letters [London] **1968**; 3171.

## Beschreibung der Versuche

*Meßanordnung:* Die Thermolysen werden in einem 100-ccm-Dreihalskolben ausgeführt; ein seitlicher Ansatz (NS 14.5) ist mit einer Siliconmembran oder einem Schliffstopfen verschlossen. Von dem mittleren Hals (NS 29), durch den ein Flügelrührer mit Hg-Verschluß führt (ca. 900–1000 U/Min.), ist ein weiterer Ansatz abgewinkelt, auf dem ein Schlangenkühler sitzt. Das gesamte Reaktionsgefäß taucht bis zu den Schliffen in einen Ölbadthermostaten ein. Vom Ende des Kühlers führt ein kapillares Rohr über einen Dreiwegehahn (H 1) zu einer thermostatisierten Gasbürette mit CO<sub>2</sub>-gesätt. Wasser als Sperrflüssigkeit; sie ist über den Hahn H 2 mit einem Niveaurrohr verbunden. Von dem kapillaren Rohr zweigt zwischen Kühler und Dreiwegehahn noch ein offenes U-Rohr (∅ ca. 5 mm) ab, das als Wassermanometer dient. Gasbürette und Schlangenkühler werden zugleich von einem Umlaufthermostaten versorgt, der ungefähr auf die gerade herrschende Raumtemperatur einreguliert ist. Die nicht thermostatisierten Teile der Messanordnung sind mit Asbestschnur umwickelt.

*Ausführung der Messungen:* Nach Einbringen der Reaktionslösung (ca. 50 ccm) in das Thermolysegefäß spült man die gesamte Apparatur gründlich mit Stickstoff durch. Nach Unterbrechung des Stickstoffstromes läßt man thermostatisieren und prüft die Dichtigkeit der Apparatur (ein Unterdruck von 4–6 cm Wassersäule muß über mindestens 10 Min. gehalten werden). Man stellt die Bürette auf die Nullmarke und sorgt mit H 1 bis zum Beginn der Zeitmessung für Druckausgleich (Innendruck = Außendruck). Nun bringt man 2–3.5 mMol *Diazoverbindung* in das Reaktionsgefäß: Flüssigkeiten werden mit einer Injektionspritze durch die Gummimembran eingespritzt, kristalline Substanzen werden unter kurzem Öffnen des Schliffstopfens, der für diesen Fall die Membran ersetzt, zugegeben. Danach werden Reaktionsgefäß und Gasbürette über H 1 miteinander verbunden und mit der Zeitmessung begonnen. Durch kurzes Öffnen von H 2 wird ein bestimmtes Volumen Wasser aus der Gasbürette in das Niveaugefäß abgelassen, wodurch ein Unterdruck in der Meßanordnung entsteht, der allmählich durch den abgespaltenen Stickstoff kompensiert wird. Bei Druckausgleich (Wassermanometer) wird die Zeit abgelesen. Erneutes Öffnen von H 2 usw. liefert die weiteren Meßwerte.

Durch das Einbringen der Diazoverbindung wird das thermische Gleichgewicht im Reaktionskolben kurzfristig gestört. Diese Induktionsperiode, einschließlich Lösen und Durchmischen, ist nach spätestens 4 Min. (kristalline, sich langsam lösende Substanzen) beendet. Zur Auswertung gelangen demnach nur die folgenden Meßpunkte. Die Zersetzungskonstanten 1. Ordnung wurden aus  $\ln \Delta V = -k_1 t + \text{const}$  bestimmt, wobei  $\Delta V = V_\infty - V_t$  gilt.

*Allgemeine Daten und Fehlerabschätzung:* Die Gasbürette ist in 0.2 ccm unterteilt; die Ablesegenauigkeit mit Ablesehilfe zur Vermeidung von Parallaxefehlern beträgt mindestens  $\pm 0.1$  ccm. Der Thermostat für Schlangenkühler und Gasbürette erreicht eine Genauigkeit von  $\pm 0.1^\circ$ . Die Ölbadtemperatur ist im angegebenen Temperaturbereich auf mindestens  $\pm 0.2^\circ$  konstant. Das Ablassen von 1.0 ccm Wasser aus der Gasbürette bewirkt einen Unterdruck von etwa 20 mm Wassersäule in der Meßanordnung; ablesbar ist 1 mm entsprechend 0.05 ccm. Bei einer N<sub>2</sub>-Entwicklung von 0.5 ccm/Min. bedeutet dies eine Genauigkeit von  $\pm 0.1$  Min. in der Zeitmessung. In dem zur Auswertung herangezogenen Meßbereich liegen die Verhältnisse meist noch günstiger.

Für  $k_1$  ist im Meßbereich der 2. und 3. Halbwertszeit (50–87.5% Umsatz) auf Grund der Unsicherheit in Volumen- und Zeitmessung mit einem maximalen Fehler von  $\pm 3.5\%$  zu rechnen. Hinzu kommt eine Toleranz von  $\pm 2.5\%$  durch Fehler bei der Thermostatisierung des Ölades. Die für  $k_2$  in den Tab. 3–5 angegebenen Fehler wurden nach der Methode der Fehlerrechtecke graphisch bestimmt.

*Lösungsmittel:* Mesitylen sowie alle Zusätze wurden nach üblichen Methoden entwässert und fraktioniert destilliert.

*Herstellung der Diazoverbindungen:* Triphenylacetyl-diazomethan (7)<sup>28)</sup>, Dibenzoyl-diazomethan<sup>29)</sup>, Acetyl-benzoyl-diazomethan<sup>29)</sup>, Acetyl-[4-nitro-benzoyl]-diazomethan<sup>29)</sup>, Phenyl-benzoyl-diazomethan<sup>30)</sup>, 2-Oxo-1-diazo-cyclohexan<sup>31)</sup>, 2-Oxo-1-diazo-cyclododecan<sup>31)</sup>, Diazofluoren<sup>32)</sup>, Diphenylphosphinyl-phenyl-diazomethan<sup>33)</sup>, Phenyl-äthoxycarbonyl-diazomethan<sup>34)</sup>.

#### *Produktanalysen*

Die Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät Beckman IR-4 aufgenommen, die Analysen nach der Ultramikroschnellmethode von Walisch<sup>35)</sup> durchgeführt.

*Thermolyse von Triphenylacetyl-diazomethan (7) zu 2-Oxo-1,1-diphenyl-indan (9):* Die Thermolyselösungen von 7 der kinetischen Messungen (reines Mesitylen) werden i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der blaßgelbe Rückstand aus Benzol/Petroläther (60–90°), dann aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält 60% 9 in farblosen Kristallen vom Schmp. 122 bis 123°. Identitätsnachweis mit authent. Probe<sup>16)</sup> durch Misch-Schmp., IR- und UV-Spektrum.

$C_{21}H_{16}O$  (284.3) Ber. C 88.70 H 5.67 Gef. C 88.40 H 5.67

*Thermolyse von Phenyl-benzoyl-diazomethan in Mesitylen/Anilin<sup>36)</sup>:* 6.7 g Phenyl-benzoyl-diazomethan in 450 ccm Mesitylen, das 0.335 bzw. 1.68 m an Anilin ist, werden 1 Stde. auf 75° erwärmt, wobei ca. 655 ccm (97%) Stickstoff entweichen. Beim Abkühlen im Eisbad fällt Diphenyllessigsäure-anilid (16) aus, das abgesaugt und mit Äther gewaschen wird. Aus Äthanol farblose Nadelchen vom Schmp. 181–182° (Lit.<sup>37)</sup>: 180°). IR-Vergleich mit authent. Probe<sup>37)</sup>. Das Filtrat wird bei 70°/12 Torr zur Trockne eingedampft. Beim Ansatz mit höherer Anilin-Konzentration erhält man aus dem Rückstand eine 2. Fraktion 16 nach Aufnehmen in 10 ccm Äther und einstündigem Kühlen auf 3–5°.

Die weitere Aufarbeitung ist für beide Ansätze gleich: Rückstand bzw. ätherisches Filtrat werden zur Entfernung restlichen Anilins in 100 ccm Äther dreimal mit je 60 ccm 2 n HCl ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Natriumsulfat, Eindampfen und Aufnehmen in 40 ccm Benzol/Äther (1:1) wird 3–5 Min. trockenes HCl-Gas eingeleitet und das *N-Desyl-anilin-hydrochlorid* nach Kühlen und Verdünnen mit 50 ccm Äther abgesaugt. Suspendieren in Wasser (10 ccm Wasser auf 1 g Hydrochlorid), Neutralisieren mit gesättigter wäßriger  $NaHCO_3$ -Lösung und einstündiges Rühren im Eisbad liefert *N-Desyl-anilin* (17). Aus Äthanol gelbe Nadelchen vom Schmp. 96–98° (Lit.<sup>38)</sup>: 97.4–98.6°). IR-Vergleich mit authent. Probe<sup>38)</sup>.

<sup>28)</sup> W. D. Hörmann und E. Fahr, Liebigs Ann. Chem. **663**, 1 (1963).

<sup>29)</sup> M. Regitz und A. Liedhegener, Chem. Ber. **99**, 3128 (1966).

<sup>30)</sup> M. Regitz, Chem. Ber. **98**, 1210 (1965).

<sup>31)</sup> M. Regitz und J. Rüter, Chem. Ber. **101**, 1263 (1968).

<sup>32)</sup> C. D. Nenitzescu und E. Solomonica, Org. Syntheses, Coll. Vol. 11, 496 (1955).

<sup>33)</sup> M. Regitz und W. Anschütz, Chem. Ber. **102**, 2216 (1969).

<sup>34)</sup> M. Regitz und F. Menz, Chem. Ber. **101**, 2622 (1968).

<sup>35)</sup> W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

<sup>36)</sup> Reaktionsbedingungen wie bei den kinetischen Messungen; s. Tab. 3, Spalte Anilin-Zusatz, Zeile 1 und 5. Die Aufarbeitung erfolgte in Anlehnung an l. c. 20).

<sup>37)</sup> H. Staudinger, Liebigs Ann. Chem. **356**, 51 (1907).

<sup>38)</sup> D. S. James und P. E. Fanta, J. org. Chemistry **27**, 3346 (1962).

Das ätherische Filtrat wird mit Wasser säurefrei gewaschen, nach Trocknen über Natriumsulfat eingedampft, mit 15 ccm Äthanol aufgekocht und das schwerlösliche *Benzil-azin* (18) nach Abkühlen auf Raumtemp. abgesaugt. Aus n-Butanol gelbe Kristalle vom Schmp. 204° (Lit.<sup>39)</sup>: 202°). IR-Vergleich mit authent. Probe<sup>39)</sup>.

Aus dem äthanolischen Filtrat erhält man nach Eindampfen, Aufnehmen in ca. 7 ccm Äther und Kühlen auf 0° eine weitere Fraktion 16; die Mutterlauge wird an Kieselgel Merck, 0.2–0.3 mm, mit Petroläther (60–90°)/Methanol (97:3) chromatographiert, wobei man *Benzil* vom Schmp. 95° erhält. IR-Vergleich mit authent. Probe. Alle Ausbeuten s. Tab. 6.

Tab. 6. Thermolyseprodukte von Phenyl-benzoyl-diazomethan in Mesitylen/Anilin

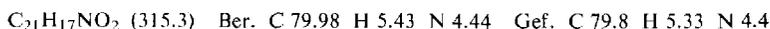
Anilin-Konzentration	Diphenylessigsäure-anilid (16)	N-Desyl-anilin (17)	Benzil-azin (18)	Benzil
0.335 m	4.6 g (53%)	2.3 g (27%)	0.3 g (5%)	0.35 g (6%)
1.68 m	2.9 g (34%)	3.7 g (43%)	0.3 g (5%)	0.3 g (5%)

Im Dünnschichtchromatogramm der Thermolyseelösungen (Kieselgel Merck HF<sub>254</sub>, Hexan/Methanol 97:3) sind keine weiteren Reaktionsprodukte zu erkennen.

*Thermolyse von 2-Oxo-1-diazo-cyclohexan in Mesitylen/Anilin*<sup>40)</sup>: 3.85 g *2-Oxo-1-diazo-cyclohexan* in 450 ccm Mesitylen, das 2.17 m an *Anilin* ist, werden 1 Stde. auf 115° erhitzt. Nach Eindampfen bei 70–80°/12 Torr wird in 20 ccm Äther suspendiert und nach Kühlen auf 0° abgesaugt. Ausb. 5.2 g (90%) *Cyclopentancarbonsäure-anilid* vom Schmp. 161–162° (Lit.<sup>41)</sup>: 160°). Die Mutterlauge enthält kein 1-Anilino-2-oxo-cyclohexan (vergleichende Dünnschichtchromatographie auf der DC-Fertigplatte Merck F<sub>254</sub> mit n-Hexan/Äther 7:3 und authent. Probe<sup>42)</sup>); neben *Cyclopentancarbonsäure-anilid* enthält sie nur zwei gerade noch sichtbare Verunreinigungen.

*Thermolyse von Dibenzoyl-diazomethan in Mesitylen/Anilin*<sup>43)</sup>: 5.0 g *Dibenzoyl-diazomethan* in 250 ccm Mesitylen, das 1.68 m an *Anilin* ist, werden 2 Stdn. auf 90° erhitzt. Nach Eindampfen bei 70–80°/12 Torr wird in 30 ccm Äther suspendiert, abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Ausb. 3.4 g (53%) *Phenyl-benzoyl-essigsäure-anilid* (19) vom Schmp. 168 bis 169° (Lit.<sup>44)</sup>: 168–169°; Misch-Schmp.). Das Filtrat wird mit 100 ccm Äther verdünnt, dreimal mit je 50 ccm 2n HCl zur Entfernung überschüssigen Anilins ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach Eindampfen verbleibende gelbe Öl wird durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel Merck PF<sub>254</sub> mit Petroläther (60–90°)/Äther (4:1) als Fließmittel (Laufstrecke zweimal 10 cm) getrennt. Nach Eluieren der einzelnen Zonen mit Äther wurden folgende Produkte erhalten:

a) 1.3 g (20%) *Anilino-dibenzoyl-methan* (20); aus Äthanol gelbes Kristallpulver vom Schmp. 89–90°. — IR (KBr): 3268 (NH); 1698, 1658 (C=O); 1592 und 1572/cm (C=C).



<sup>39)</sup> T. Curtius und R. Kastner, J. prakt. Chem. [2] **83**, 225 (1911).

<sup>40)</sup> Entspricht den Thermolysebedingungen in Tab. 4.

<sup>41)</sup> E. Haworth und W. H. Perkin, J. chem. Soc. [London] **65**, 100 (1894).

<sup>42)</sup> E. Campaigne und R. D. Lake, J. org. Chemistry **24**, 478 (1959).

<sup>43)</sup> Entspricht den Thermolysebedingungen in Tab. 2.

<sup>44)</sup> W. Wislicenus, H. Eichert und M. Marquardt, Liebigs Ann. Chem. **436**, 88 (1924).

b) 0.6 g (8%) *Phenyl-( $\alpha$ -phenylimino-benzyl)-essigsäure-anilid (21)*; aus Äther farblose Nadelchen vom Schmp. 158–160°. — IR (KBr): 3300 (NH); 1618, 1585, 1567, 1520 und 1495/cm (C=O/C=C=N).

C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O (390.5) Ber. C 83.05 H 5.65 N 7.18 Gef. C 83.0 H 5.64 N 7.0

*Hydrolyse*: 50 mg **21** in 3 ccm 6*n* HCl/Äthanol (1 : 1) werden einige Min. im Reagenzglas erhitzt. Nach Verdampfen des größten Teiles Äthanol scheidet sich bereits in der Wärme *Phenyl-benzoyl-essigsäure-anilid (19)* ab. Ausb. praktisch quantitativ. Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit authent. Probe<sup>44</sup>.

c) 0.5 g (8%) *Phenyl-benzoyl-essigsäure-anilid (19)*. Gesamtausb. 3.9 g (61%). — IR (KBr): 3195, 3135, 3067, 3030, 2985 (NH/CH); 1672, 1656, 1616, 1605 und 1595/cm (C=O/C=C).  
[300/69]

---