

Klaus-Peter Zeller, Herbert Meier, Heinz Kolshorn und Eugen Müller

Zum Mechanismus der *Wolff*-Umlagerung

Aus dem Chemischen Institut der Universität, D-74 Tübingen

(Eingegangen am 19. November 1971)

Bei der thermischen und elektronenstoß-induzierten *Wolff*-Umlagerung von [Carbonyl-¹³C]-Azibenzil (**6**) bleibt die Markierung in der Carbonylgruppe fixiert. Im Gegensatz dazu gelangt im photochemischen Fall ein Teil der Markierung in das tertiäre C-Atom der resultierenden Diphenyllessigsäure, wodurch der Weg über ein Oxiren bewiesen wird. Dieser Anteil nimmt bei höherer Wasserkonzentration ab. Das Auftreten der symmetrischen Oxiren-Zwischenstufe wird an Hand von zwei alternativen Reaktionsmechanismen diskutiert.

On the Mechanism of the *Wolff* Rearrangement

The thermal and electron impact induced *Wolff* rearrangement of [carbonyl-¹³C]azibenzil (**6**) occurs without migration of the labelling. In contrast in the photochemically performed reaction a part of the label is found in the tertiary carbon atom of the resulting diphenylacetic acid, which proves the formation of an oxirene intermediate. The amount of the oxirene is smaller when the water concentration is increased. The participation of the oxirene intermediate is discussed on the basis of two alternative reaction mechanisms.

Problematik

Die von *Wolff*¹⁾ und *Schroeter*²⁾ entdeckte Bildung von Ketenen und ihren Folgeprodukten bei der Thermolyse von α -Diazoketonen ist eine der klassischen Umlagerungsreaktionen der organischen Chemie und hat als Teilschritt der *Arndt-Eistert*-Synthese³⁾ große präparative Bedeutung erlangt. Häufig bewährt sich eine katalytische Reaktionsführung⁴⁾ (Ag^+ , kolloidales Ag, Cu^+) oder die von *Horner* und *Spietschka*⁵⁾ entwickelte photochemische Variante. Kürzlich konnten wir zeigen, daß auch bei der elektronenstoß-induzierten Fragmentierung von α -Diazoketonen⁶⁾ eine *Wolff*-analoge Umlagerung eintritt.

Den Mechanismus dieser Reaktion haben schon ihre Entdecker mit einer Wanderung des Restes R^1 zum divalenten Kohlenstoff gedeutet (**1** \rightarrow **2** \rightarrow **3**):

1) L. *Wolff*, Liebigs Ann. Chem. **325**, 129 (1902); **394**, 25 (1912).

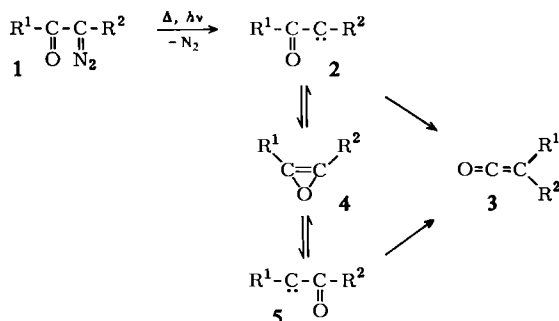
2) G. *Schroeter*, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2346 (1909); **49**, 2704 (1916).

3) B. *Eistert* in W. *Foerst*, Neuere Methoden der präp. Chemie, Bd. I, S. 359, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1949.

4) B. *Eistert*, M. *Regitz*, G. *Heck* und H. *Schwall* in *Houben-Weyl-Müller*, Methoden der Organischen Chemie, Bd. X/14, S. 853, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

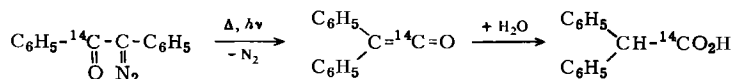
5) L. *Horner* und E. *Spietschka*, Chem. Ber. **85**, 225 (1952).

6) K.-P. *Zeller*, H. *Meier* und E. *Müller*, Liebigs Ann. Chem. **749**, 178 (1971).



Eistert hat als erster darauf hingewiesen, daß beim Auftreten des Ketocarbens **2** grundsätzlich auch dessen Isomerisierung zum Oxiren **4** in Erwägung zu ziehen ist⁷⁾. Nachdem Oxirene bei der Zersetzung von α -Diazoketonen nie isoliert werden konnten, bleibt immer noch ihre intermediäre Bildung als energiereiche Zwischenstufe bzw. Übergangszustand zu prüfen. Ist ein Oxiren am Reaktionsablauf beteiligt, so hat dies, da vor der Umlagerung zum Keten beide C—O-Bindungen des Oxirens gelöst werden können, die Bildung der isomeren Ketocarbone **2** und **5** zur Folge, die jedoch in dasselbe Keten **3** übergehen. Als Konsequenz einer Oxiren-Beteiligung würden alle Aussagen über die Wanderungsfähigkeit von H, Alkyl-, Aryl- und substituierten Hydroxy- oder Aminogruppen fragwürdig, da sich dann nicht mehr entscheiden läßt, welcher Rest (R¹ oder R²) tatsächlich gewandert ist.

Zur Untersuchung der möglichen Oxiren-Stufe hat *Franzen*⁸⁾ ein in der Carbonylgruppe mit radioaktivem Kohlenstoff markiertes Azibenzil thermisch und photochemisch zersetzt. Das gebildete Keten wurde mit Wasser als Diphenylessigsäure abgefangen:



Die gesamte Radioaktivität ließ sich in der Carboxygruppe nachweisen. Dieses Ergebnis schließt ein Oxiren aus, denn das damit verbundene Auftreten der beiden isomeren Ketocarbone **2** und **5** würde eine Verteilung der Markierung auf beide Keten-Kohlenstoffatome hervorrufen⁹⁾.

Im Gegensatz zu *Franzen* kamen kürzlich *Strausz* und Mitarbb.¹⁰⁾ durch Anwendung der ¹³C-Markierungstechnik zu dem Ergebnis, daß bei der photolytischen Zersetzung von α -Diazoketonen in gasförmiger oder flüssiger Phase doch ein Oxiren durchlaufen wird. Insbesondere fanden sie bei der Photolyse von [Carbonyl-¹³C]-

⁷⁾ *B. Eistert*, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 208 (1935).

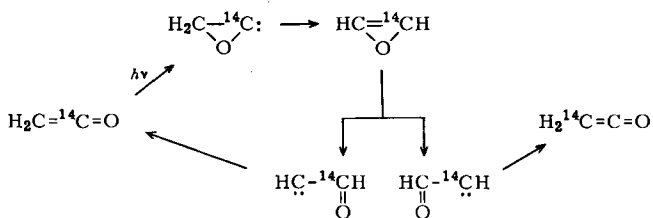
⁸⁾ *V. Franzen*, Liebigs Ann. Chem. **614**, 31 (1958).

⁹⁾ Damit wurde eine frühere Mitteilung von *Hugget* und Mitarbb. bestätigt. Diese hatten eine in der Carboxygruppe zu 2.5% ¹³C-dotierte Benzoesäure nach *Arndt-Eistert* homologisiert und die gesamte, allerdings recht geringe ¹³C-Anreicherung in der Carboxygruppe der Phenylelessigsäure wiedergefunden: *C. Hugget, R. T. Arnold und T. I. Taylor*, J. Amer. chem. Soc. **64**, 3043 (1942).

¹⁰⁾ *G. Czismadia, J. Font und O. P. Strausz*, J. Amer. chem. Soc. **90**, 7360 (1968); *D. E. Thornton, R. K. Gosavi und O. P. Strausz*, ebenda **92**, 1768 (1970); *G. Frater und O. P. Strausz*, ebenda **92**, 6654 (1970).

Azibenzil (**6**) in Dioxan/Wasser die Markierung auf die Carboxygruppe und das tertiäre Kohlenstoffatom der resultierenden Diphenylessigsäure verteilt. Die erhaltenen Werte wurden so interpretiert, daß etwa die Hälfte des Ketocarbens direkt in Keten übergeht, während der Rest zunächst Oxiren bildet. Der von den Autoren beschrittene Weg zur Festlegung der Position des ^{13}C über die Bestimmung der Intensitäten der CO_2H^+ - und $^{13}\text{CO}_2\text{H}^+$ -Ionen im Massenspektrum erscheint von vornherein mit einem großen Fehler behaftet, da bei der Fragmentierung der unmarkierten Diphenylessigsäure der CO_2H^+ -Peak nur eine relative Intensität von etwa 1% besitzt.

Die Verhältnisse werden durch eine Studie von *Russel* und *Rowland*¹¹⁾ weiter kompliziert. Danach wird bei der Gasphasen-Belichtung von radioaktiv markiertem Keten die Markierung auf beide Keten-Kohlenstoffatome verteilt. Der angegebene Mechanismus schließt ebenfalls ein Oxiren-Zwischenprodukt ein:

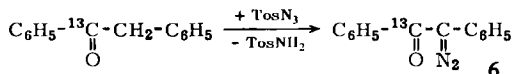
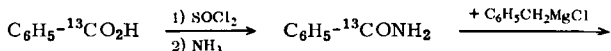


Grundsätzlich ist auch bei der Photolyse von markiertem Azibenzil in Lösung ein solcher Prozeß in Erwägung zu ziehen, so daß eine Verteilung der Markierung auch auf der Stufe des Diphenylketens möglich erscheint.

Untersuchungsmethoden und Ergebnisse

Um eine Entscheidung zwischen den kontroversen Ergebnissen von *Franzen* und *Strausz* herbeizuführen und den mechanistischen Ablauf der *Wolff*'schen Umlagerung zu klären, haben wir die im folgenden beschriebene Untersuchung durchgeführt.

[Carbonyl- ^{13}C]Azibenzil *) (**6**) wurde aus [Carboxyl- ^{13}C]Benzoessäure über das Benzamid mit Hilfe einer Grignard-Reaktion¹²⁾ und einer Diazgruppenübertragung¹³⁾ synthetisiert:



Der massenspektrometrisch aus dem $[\text{M}-\text{N}_2]^{+\cdot}$ -Ion ermittelte ^{13}C -Anreicherungsgrad in der Carbonylgruppe betrug 59.3%.

*) Korrekt als α -Diazo-[carbonyl- ^{13}C]desoxybenzoin zu bezeichnen.

11) *R. L. Russel* und *F. S. Rowland*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 7508 (1970).

12) *S. S. Jenkins*, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 703 (1933).

13) *M. Regitz*, *Chem. Ber.* **98**, 1210 (1965).

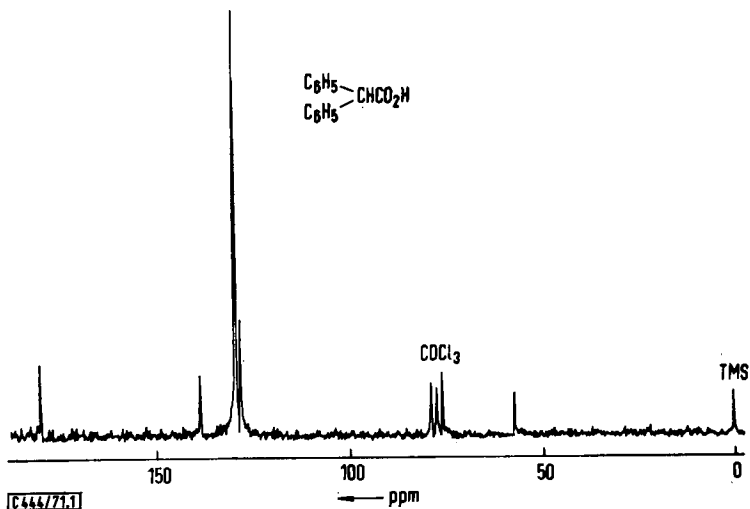
Das markierte Diazoketon (6) wurde sowohl photochemisch als auch thermisch in Dioxan/Wasser-Mischungen zersetzt und die Position des ^{13}C in der anfallenden Diphenylelessigsäure ermittelt. Dazu dienten drei voneinander unabhängige Methoden:

1. ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

2. Quantitative Analyse des massenspektrometrischen Zerfalls der Diphenylelessigsäure.

3. Gezielter Abbau der Diphenylelessigsäure zu Benzophenon und massenspektrometrische Bestimmung des ^{13}C -Anteils im Carbonyl-Kohlenstoff des Benzophenons.

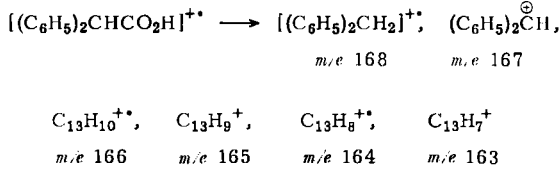
Als Grundlage zur Anwendung der erstgenannten Methode wurde das ^{13}C -NMR-Spektrum der unmarkierten Diphenylelessigsäure herangezogen. Abbild. 1 zeigt das aufgrund des natürlichen ^{13}C -Gehaltes durch die Puls-Fourier-Transform-Technik gewonnene ^1H -rauschenkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum. Es enthält fünf Signale, die sich durch ihre charakteristischen Verschiebungen (bezogen auf TMS) und durch ihre Multiplizität im teilentkoppelten „off-resonance“-Spektrum eindeutig zuordnen lassen: $\delta = 179$ ppm, CO_2H ; $\delta = 138, 129, 127$ ppm, aromatische Kohlenstoffatome der monosubstituierten Phenylringe (statt der erwarteten vier Signale werden nur drei beobachtet, weil zwei der verschiedenen Kohlenstoffsorten zu dem intensiven Signal bei 129 ppm zusammenfallen) und $\delta = 57$ ppm, tertiäres C-Atom. Das Signal bei 57 ppm wird im „off-resonance“-Spektrum erwartungsgemäß zu einem Dublett aufgespalten.



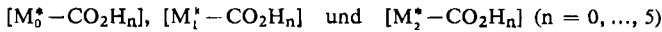
Abbild. 1. PFT- ^{13}C -NMR-Spektrum von Diphenylelessigsäure (natürlicher ^{13}C -Gehalt) in CDCl_3

Bei der zweiten angewandten Methode wird aus der $[\text{M}-\text{CO}_2\text{H}]^+$ - und der $[\text{M}-^{13}\text{CO}_2\text{H}]^+$ -Ionenintensität im Massenspektrum der Diphenylelessigsäure ermittelt, wie die Gesamtmarkierung auf die Carboxygruppe und das tertiäre C-Atom verteilt ist. Durch die Abspaltung von CO_2 bzw. CO_2H und die weitere sukzessive Eliminierung von vier Wasserstoffatomen entsteht im Massenspektrum zwischen

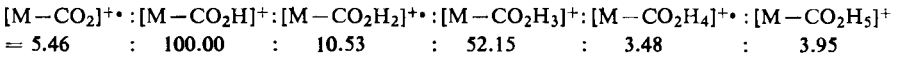
m/e 163 und 169 eine komplexe Peakgruppe der Fragment-Ionen $[M-CO_2H_n]^+$ ($n = 0, 1, \dots, 5$). Das folgende Schema zeigt ihr Zustandekommen für den Fall der unmarkierten Diphenylessigsäure:



Durch Einbeziehung des natürlichen ^{13}C -Gehalts in den Phenylkernen (M_0^*), im tertiären C-Atom (M_1^*) und in der Carboxygruppe (M_2^*) der Diphenylessigsäure erhält man die zusätzlichen Zerfallsfolgen

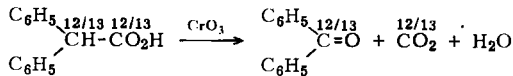


Aus den gemittelten Peak-Intensitäten im 70-eV-Massenspektrum der Diphenylessigsäure ergibt sich dann folgende Ionenhäufigkeit¹⁴⁾:



Ganz analog läßt sich der Zerfall der markierten Diphenylessigsäure aufschlüsseln. Den genannten Zerfallsfolgen überlagern sich hier die Peak-Gruppen $[M_{01}^{**} - CO_2H_n]^+$, $[M_{02}^{**} - CO_2H_n]^+$ und $[M_{12}^{**} - CO_2H_n]^+$, bei denen außer der gezielten Anreicherung in der Carboxygruppe (M_2^*) bzw. im tert. C-Atom (M_1^*) noch der Einbau eines zweiten, „natürlichen“ ^{13}C -Atoms berücksichtigt ist¹⁴⁾.

Als dritte unabhängige Methode zur Bestimmung der Isotopenverteilung wurde die markierte Diphenylessigsäure zu Benzophenon oxydiert¹⁵⁾ und dessen Markierungsgrad im Carbonylkohlenstoff aus der Molekülpeak-Gruppe im 12-eV-Massenspektrum bestimmt:



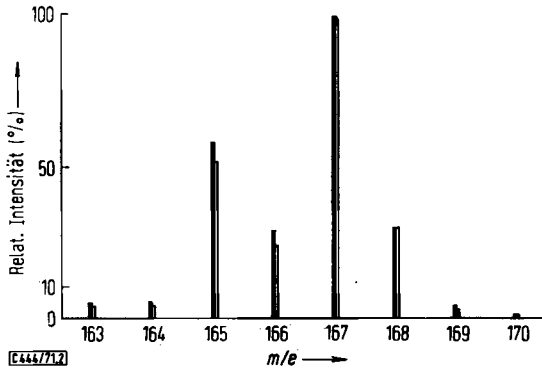
Die bei der Thermolyse von ^{13}C -markiertem Azibenzil (**6**) in Dioxan/Wasser (1:1) isolierte Diphenylessigsäure zeigt im ^{13}C -NMR-Spektrum nur das Signal bei 179 ppm (die Akkumulationszeit wurde so gewählt, daß das Auftreten von Signalen aufgrund des natürlichen ^{13}C -Gehaltes ausblieb). Im Massenspektrum wird mit der Carboxygruppe die gesamte Markierung abgespalten. Beides ergibt eindeutig, daß der angereicherte ^{13}C -Gehalt des Azibenzils bei der thermischen *Wolff*-Umlagerung ausschließlich in die Carboxygruppe eingegangen ist.

Die Photolyse von **6** wurde bei zwei verschiedenen Wasserkonzentrationen durchgeführt. Das ^{13}C -Spektrum der in Dioxan/Wasser (13:2) erhaltenen Diphenylessigsäure zeigt neben dem Signal bei 179 ppm für die Carboxygruppe ein weniger intensives bei 57 ppm für das tertiäre C-Atom. Wegen des ungenügend bekannten quan-

¹⁴⁾ Einzelheiten des Rechnungsganges sind im experimentellen Teil beschrieben.

¹⁵⁾ R. Symons und Th. Zincke, Liebigs Ann. Chem. 171, 122 (1874).

titativen Zusammenhangs zwischen Signalintensität und der Anzahl ^{13}C -Atome erlaubt das ^{13}C -NMR-Spektrum nur eine grobe Angabe über den Markierungsanteil in den beiden fraglichen Positionen. Demnach befinden sich etwa 20% der Markierung im tertiären C-Atom. Die Analyse des Massenspektrums ergibt, daß 15.7% der im Carbonylkohlenstoff des Azibenzils vorhandenen Markierung in diese Position gewandert sind. In Abbild. 2 sind die gemessenen und die mit dem oben angegebenen Zerfallsverhältnis berechneten Intensitäten der hierzu ausgewerteten Peak-Gruppe gegenübergestellt.

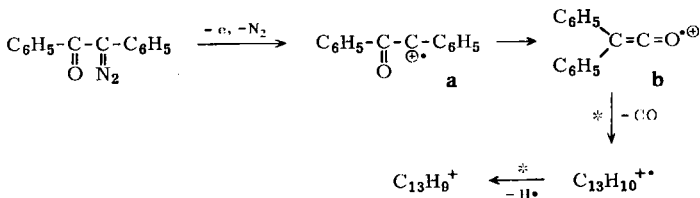


Abbild. 2. Gemessene (fett gezeichnet) und berechnete relat. Intensitäten zwischen m/e 163 und 170 im Massenspektrum der Diphenylessigsäure aus der Photolyse von **6** in Dioxan/Wasser (13 : 2)

Beim oxydativen Abbau der Diphenylessigsäure ließ sich Benzophenon isolieren, das, massenspektroskopisch bestimmt, eine Markierung in der Position des tert. C-Atoms trägt, die eine 14.6proz. Wanderung aus dem Carbonylkohlenstoff des Azibenzils voraussetzt.

Die Belichtung des Azibenzils (**6**) in Dioxan/Wasser (1:1) liefert eine Diphenylessigsäure, bei der laut Analyse des massenspektrometrischen Zerfalls 11.3% der Markierung des Carbonylkohlenstoffs im Azibenzil in die Position des tert. C-Atoms der Diphenylessigsäure gewandert sind.

Im Zusammenhang mit unserer früheren massenspektrometrischen Untersuchung über offenkettige α -Diazoketone⁶⁾ haben wir schließlich noch den Verbleib der Markierung bei der elektronenstoß-induzierten *Wolff*-Umlagerung von **6** geprüft. Die Stickstoff-Eliminierung aus Azibenzil liefert zunächst ein ionisiertes Ketocarben **a**, das — angezeigt durch die nachfolgende CO- und H-Abspaltung — eine Umlagerung zum Keten-Ionenradikal **b** erfährt⁶⁾:



Im Massenspektrum von **6** ist nach der CO-Abspaltung zu $C_{13}H_{10}^{+}$ keine Markierung mehr enthalten. Daraus geht hervor, daß während der Fragmentierung die ^{13}C -Anreicherung immer in der Carbonylgruppe fixiert bleibt.

Diskussion

Die im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Versuche weisen eindeutig nach, daß bei der Photolyse von [Carbonyl- ^{13}C]Azibenzil (**6**) eine teilweise Verteilung der Markierung erfolgt. Wie in der Einleitung angedeutet, kann die dazu erforderliche Wanderung des Sauerstoffs im Reaktionsablauf auf zwei verschiedenen Stufen eintreten: erstens als thermische Dunkelreaktion des Ketocarbens **7** und zweitens photochemisch induziert im Diphenylketen **8**. Das Reaktionsschema 1 faßt alle Möglichkeiten zusammen. In jedem Fall führt die Sauerstoff-Wanderung zu einem symmetrischen Zwischenprodukt mit der Oxirenstruktur **11**.

Die *thermische* Bildung der markierten Diphenylessigsäure aus **6** ist nicht von Verteilung der Markierung begleitet. Der thermischen *Wolff*-Umlagerung wird also das einfache Reaktionsschema einer anionotropen Sextett-Umlagerung gerecht:

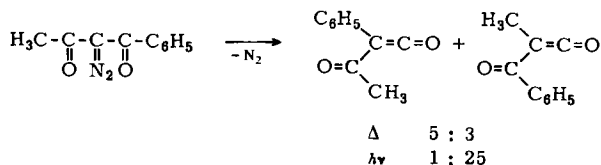


Prinzipiell die gleichen Verhältnisse wie im thermischen Fall werden bei der *elektronenstoß-induzierten Wolff*-Umlagerung angetroffen.

Für die bei der Photolyse beobachtete Sauerstoff-Wanderung können zwei Reaktionsmodelle aufgestellt werden. Im ersten reagiert das photochemisch erzeugte Ketocarben **7** in zwei miteinander konkurrierenden Dunkelreaktionen weiter, nämlich entweder in einer anionoiden Umlagerung zum Keten **8** oder in einer Isomerisierung zum Oxiren **11**. Das instabile Oxiren setzt sich durch Spaltung der beiden – von einem geringfügigen Isotopieeffekt abgesehen – identischen C–O-Bindungen mit den isomeren Ketocarbenen **7** und **15** ins Gleichgewicht¹⁶⁾, die über die *Wolff*-sche Umlagerung die Ketene **8** und **14** und schließlich als deren Abfangprodukte die an verschiedenen Positionen markierten Diphenylessigsäuren **9** und **13** bilden (Schema 2).

Nachdem die Thermolyse von **6** ohne Sauerstoff-Wanderung abläuft, setzt das Schema 2 voraus, daß thermisch und photochemisch gebildete Ketocarbene unterschiedlich weiterreagieren können.

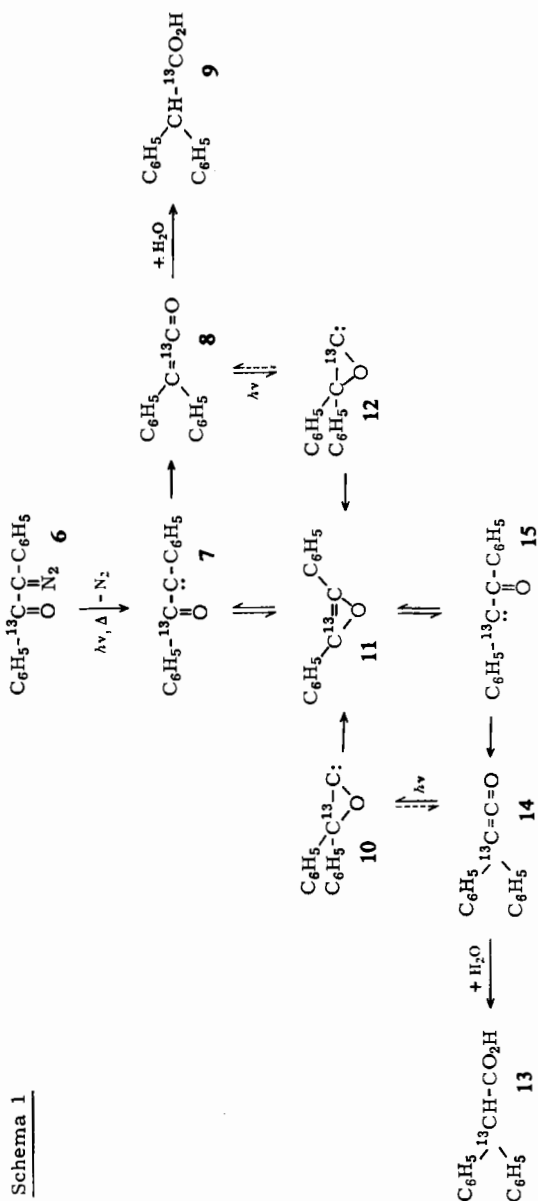
Tatsächlich ergeben sich für die Thermolyse und Photolyse von α -Diazoketonen unterschiedliche Verhaltensweisen. Eine experimentelle Überprüfung von Literaturdaten^{1,5)} für das Acetyl-benzoyl-diazomethan erbrachte folgendes Ergebnis¹⁷⁾:



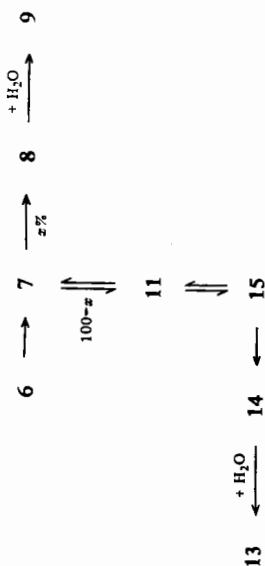
¹⁶⁾ Ein Gleichgewicht zwischen Oxiren und Ketocarben wird auch bei der Persäure-Oxydation von Acetylenen angenommen: J. Ciabattini, R. A. Campbell, C. A. Renner und P. W. Concannon, J. Amer. chem. Soc. **92**, 3826 (1970).

¹⁷⁾ K.-P. Zeller, Dissertation in Vorbereitung.

Schema 1



Schema 2



Für den thermischen Fall hat *Wolff*¹⁾ eine reine Phenylwanderung, für die Photo-lyse haben *Horner* und *Spietschka*⁵⁾ eine ausschließliche Methylwanderung angegeben.

Die unterschiedliche Reaktionsweise von Ketocarbenen gleicher chemischer Zusammensetzung kann auf unterschiedlichen elektronischen oder Schwingungszuständen beruhen. Es ist denkbar, daß das thermisch gebildete Ketocarben im

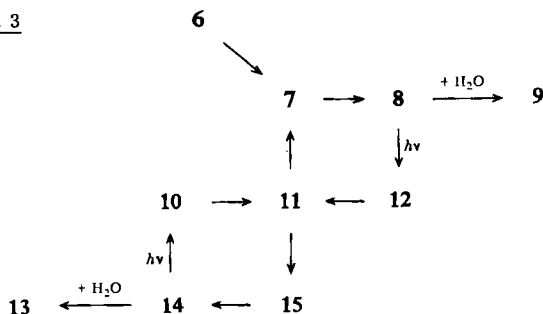
Gegensatz zum photochemischen eine zu geringe Überschußenergie besitzt, um die Aktivierungsenergie zur Oxiren-Bildung aufzubringen. Bezeichnet man den Prozentsatz an 7, der ohne zuvor Oxiren 11 zu bilden ins Keten 8 übergeht, mit x , so ergibt eine einfache kinetische Behandlung für das Ausbeuteverhältnis der beiden Säuren 9 und 13 die Gleichung (1):

$$\frac{[9]}{[13]} = \frac{100 + x}{100 - x} \quad (1)$$

Werden die für die beiden untersuchten Wasserkonzentrationen experimentell ermittelten Verhältnisse eingesetzt, so liefert Gleichung (1) für die Photolyse in Dioxan/Wasser (13 : 2) einen Anteil von 69% und für die Photolyse in Dioxan/Wasser (1 : 1) von 77% Ketocarben, das sich direkt, d. h. ohne zuvor Oxiren zu bilden, ins Keten umlagert. In dem aufgestellten Reaktionsschema 2 sollte die Wasserkonzentration keine Rolle spielen — allenfalls sekundär als Mediumeffekt. Eine nucleophile Aktivität des Mediums bei der *Wolff*-Umlagerung von Diazoketonen konnten *Bartz* und *Regitz* ausschließen¹⁸⁾.

In einem alternativen Reaktionsmodell 3, das die Sauerstoffwanderung auf der Ketenstufe vorsieht, spielt die Wasserkonzentration dagegen eine wichtige Rolle. Das auf dem direkten Weg (6 → 7 → 8) entstandene Keten 8 reagiert auf zweierlei Weise weiter, nämlich durch Wasseraddition zur Diphenylelessigsäure 9 und in einem photochemischen Schritt über 12 zum Oxiren 11. Von hier aus entsteht über 7 und 15 erneut das Keten 8, aber auch das Keten 14 mit gewanderter Markierung.

Schema 3



Letzteres kann photochemisch zu 11 zurückreagieren oder durch Wasseraddition in die Diphenylelessigsäure 13 übergehen.

Der in diesem Modell angenommene zweite photochemische Reaktionsschritt würde gut den fundamentalen Unterschied zur Thermolyse erklären. Da ferner bei höherem Wassergehalt die stationäre Keten-Konzentration absinken muß, wird zugleich die Abnahme der Sauerstoffwanderung beim Übergang vom Dioxan/Wasser-Verhältnis 13 : 2 auf 1 : 1 verständlich.

Eine kinetische Behandlung dieses Reaktionsmodells ergibt, bei Zugrundelegung einer linearen Kinetik für die Wasseraddition an Diphenylketen, für den Quotienten der

¹⁸⁾ *W. Bartz* und *M. Regitz*, Chem. Ber. **103**, 1463 (1970).

Reaktionsgeschwindigkeiten der Wasseraddition und der Oxirenbildung einen proportionalen Zusammenhang mit der Wasserkonzentration. Demnach sollte bei der 3.75 mal höheren Wasserkonzentration der Quotient $\frac{v_8 \rightarrow 9}{v_8 \rightarrow 11}$ um denselben Faktor steigen.

Experimentell wächst er nur um das 1.5fache an. Diese Diskrepanz kann auf einer komplizierteren Kinetik beruhen. Zum Beispiel spricht die Beobachtung¹⁹⁾, daß Diphenylketen je nach Wasserkonzentration Diphenylelessigsäure oder das entsprechende Anhydrid bildet, für einen anderen als den angenommenen linearen Zusammenhang zwischen Wassergehalt und Geschwindigkeit der Wasseraddition.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Thermolyse und die elektronenstoß-induzierte *Wolff*-Umlagerung von α -Diazoketonen des Azibenziltyps im klassischen Sinne, die Photolyse dagegen teilweise über ein instabiles Oxiren verläuft.

Eine endgültige Entscheidung zwischen den Reaktionsschemata 2 und 3 setzt eine Untersuchung am markierten Diphenylketen²⁰⁾ voraus. Aufgrund der Abhängigkeit von der Wasserkonzentration halten wir die photochemische Bildung der Oxiren-Zwischenstufe (Schema 3) für wahrscheinlicher. Schließlich ist auch nicht ganz auszuschließen, daß beide diskutierten Reaktionsmodelle nebeneinander ablaufen.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Stiftung Volkswagenwerk* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Allgemeines: Die Puls-Fourier-Transform-¹³C-NMR-Spektren wurden mit einem HFX-90-Multikernspektrometer der Fa. Bruker-Physik, Karlsruhe, aufgenommen. Die verwendete Radiofrequenz betrug 22.63 MHz. TMS diente als interner Standard und Deuteriochloroform als Lösungsmittel. Das Deuteriumsignal des Lösungsmittels wurde als Locksignal verwendet. Die Akkumulation der Spektren erfolgte bei einer Impulsbreite von 5 μ sec und einem Impulsintervall von 0.4 sec.

Die massenspektrometrischen Messungen wurden an einem MS-9-Instrument der Fa. AEL, Manchester, unter Verwendung des Direkteinlaßsystems bei einer Ionenquellen-Temperatur von etwa 200° durchgeführt. Wenn nichts anderes vermerkt ist, betrug die Elektronenenergie stets 70 eV.

[Carbonyl-¹³C]Azibenzil (α -Diazo-[carbonyl-¹³C]desoxybenzoin) (6): Darstellung aus [Carboxyl-¹³C]Benzoessäure (Merck Sharp and Dohme of Canada Ltd., Montreal) nach bekannten Verfahren^{12,13)}, die sich auf kleinen Maßstab übertragen ließen. Die massenspektrometrisch ermittelte ¹³C-Anreicherung in der Carbonylgruppe betrug 59.3%.

Photolyse von 6: 440 mg 6 wurden in 130 ccm absol. Dioxan und 20 ccm Wasser gelöst und 20 Min. mit einer Hanovia-450-Watt-Quecksilber-Mitteldruck-Lampe (Pyrex-Filter) bestrahlt. Während der Belichtung wurde mit Rein-Stickstoff gespült. Dann wurde eingeeengt, in Äther aufgenommen und mehrfach mit konz. Natriumhydrogencarbonatlösung extrahiert. Nach Ansäuern wurden 300 mg *Diphenylelessigsäure* erhalten, aus 50proz. Äthanol Schmp. 146°.

20 mg der erhaltenen Diphenylelessigsäure wurden mit 20 ccm konz. CrO₃-Lösung und 1 ccm konz. Schwefelsäure zum Sieden erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde mehrfach mit Äther extrahiert. Die Ätherphasen wurden mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen

¹⁹⁾ H. Staudinger, Liebigs Ann. Chem. **356**, 76 (1907).

²⁰⁾ Eine Untersuchung der Verhältnisse beim Diphenylketen ist beabsichtigt.

und nach Trocknen mit Calciumchlorid im Rotationsverdampfer eingeengt, wobei 10 mg *Benzophenon* anfielen. Massenspektrometrische Analyse bei 12 eV ergab 9% ^{13}C in der Carbonylgruppe.

In einem weiteren Versuch wurden 25 mg **6** in 15 ccm Dioxan und 15 ccm *Wasser* belichtet. Aufarbeitung wie oben ergab 12 mg *Diphenylelessigsäure*, bei der 11.3% ^{13}C -Markierung in die Position des tertiären C-Atoms gewandert waren.

Thermolyse von 6: 100 mg **6** wurden in 50 ccm Dioxan und 50 ccm *Wasser* $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie bei den Photolyse-Versuchen ergab 60 mg *Diphenylelessigsäure* mit der gesamten Markierung in der Carboxygruppe.

Analyse des massenspektrometrischen Zerfalls der Diphenylelessigsäure: Die Molekül-Peak-Gruppe der markierten Diphenylelessigsäure besteht aus den Ionen M , M_0^* , M_1^* , M_2^* , M_{01}^{**} , M_{02}^{**} und M_{12}^{**} . Die Sterne bedeuten dabei den Einbau von ^{13}C (beim Index 0 in die Phenylringe, bei 1 und 2 als tert. C-Atom bzw. Carboxykohlenstoff). Aus allen sieben Sorten $(M_\nu) (\nu = 1, \dots, 7)$ von Molekül-Ionen findet ein sukzessiver Zerfall zu $[M_\nu - \overset{(*)}{\text{CO}_2\text{H}}_n] (n = 0, \dots, 5)$ statt. Zur Analyse der Peakgruppe zwischen m/e 163 und 170 wurden die aus ~ 10 Massenspektren gemittelten Peakintensitäten $I_m (m = 163, \dots, 170)$ in willkürlichen Einheiten herangezogen. Man erhält damit das inhomogene Gleichungssystem:

$$I_m = \sum_{\nu, n} a_{m\nu n} (M_\nu - \overset{(*)}{\text{CO}_2\text{H}}_n) \quad (m = 163, \dots, 170)$$

$$\text{mit } a_{m\nu n} = \begin{cases} 1 & \text{falls in } I_m \text{ das Fragment-Ion } [M_\nu - \overset{(*)}{\text{CO}_2\text{H}}_n] \text{ eingeht} \\ 0 & \text{falls in } I_m \text{ das Fragment-Ion } [M_\nu - \overset{(*)}{\text{CO}_2\text{H}}_n] \text{ nicht eingeht.} \end{cases}$$

Dieses System von 8 Gleichungen mit 42 Unbekannten vereinfacht sich erstens durch die naheliegende Annahme, daß das Verhältnis der Ionenintensitäten

$$[M_\nu - \overset{(*)}{\text{CO}_2}] : [M_\nu - \overset{(*)}{\text{CO}_2\text{H}}] : [M_\nu - \overset{(*)}{\text{CO}_2\text{H}_2}] : [M_\nu - \overset{(*)}{\text{CO}_2\text{H}_3}] : [M_\nu - \overset{(*)}{\text{CO}_2\text{H}_4}] : [M_\nu - \overset{(*)}{\text{CO}_2\text{H}_5}]$$

für alle Moleküle M_ν gleich ist, und zweitens durch die Berücksichtigung des natürlichen ^{13}C -Gehalts bei den Ionenintensitäten:

$$\begin{aligned} \frac{M_0^*}{M} &= \frac{[M_0^* - \text{CO}_2\text{H}_n]}{[M - \text{CO}_2\text{H}_n]} = \frac{12 \cdot 1.1}{100} \\ \frac{M_{01}^{**}}{M_1^*} &= \frac{M_{02}^{**}}{M_2^*} = \frac{[M_{01}^{**} - \text{CO}_2\text{H}_n]}{[M_1^* - \text{CO}_2\text{H}_n]} = \frac{[M_{02}^{**} - \text{C}^*\text{O}_2\text{H}_n]}{[M_2^* - \text{C}^*\text{O}_2\text{H}_n]} = \frac{12 \cdot 1.1}{100} \\ \frac{M_{12}^{**}}{M_1^* + M_2^*} &= \frac{[M_{12}^{**} - \text{C}^*\text{O}_2\text{H}_n]}{[M_1^* - \text{CO}_2\text{H}_n] + [M_2^* - \text{C}^*\text{O}_2\text{H}_n]} = \frac{1.1}{100} \quad (n = 0, \dots, 5) \end{aligned}$$

Für die nicht angereicherte Diphenylelessigsäure fallen die zwei ^{13}C -Atome enthaltenden Molekül-Ionen M_{01}^{**} , M_{02}^{**} und M_{12}^{**} und ihre Zerfallsprodukte weg, und außerdem gilt wegen des natürlichen ^{13}C -Gehaltes:

$$\frac{M_1^*}{M} = \frac{M_2^*}{M} = \frac{[M_1^* - \text{CO}_2\text{H}_n]}{[M - \text{CO}_2\text{H}_n]} = \frac{[M_2^* - \text{C}^*\text{O}_2\text{H}_n]}{[M - \text{CO}_2\text{H}_n]} = \frac{1.1}{100} \quad (n = 0, \dots, 5)$$

Auf diese Weise reduziert sich die Zahl der Unbekannten im System der nichtmarkierten Diphenylelessigsäure auf die sechs $[M - \text{CO}_2\text{H}_n] (n = 0, \dots, 5)$. Streicht man — um eine Über-

determinierung zu vermeiden — die Gleichung für den kleinsten Zerfallsspeak I_{169} , so erhält man eine quadratische Koeffizientenmatrix, deren inhomogenes Gleichungssystem eine eindeutige Lösung hat, die auf das folgende Intensitätsverhältnis führt:

$$\begin{aligned} & [M-CO_2]:[M-CO_2H]:[M-CO_2H_2]:[M-CO_2H_3]:[M-CO_2H_4]:[M-CO_2H_5] \\ & = 5.46 : 100.00 : 10.53 : 52.15 : 3.48 : 3.95 \end{aligned}$$

Diese Relation wird nun zusammen mit der bekannten Gesamtmarkierung in das System für den Zerfall der angereicherten Diphenyllessigsäure eingesetzt. Normiert man auf das Peakverhältnis I_{167}/I_{168} , das die kleinsten statistischen Schwankungen besitzt (die H-Eliminierungen sind etwas temperaturabhängig), so ergibt sich für die in Dioxan/Wasser (13:2) photochemisch erhaltene Diphenyllessigsäure das in Abbild. 2 wiedergegebene Zerfallsmuster.

Insbesondere ergibt sich, daß 15.7% der im Carbonylkohlenstoff des Azibenzils befindlichen Markierung über eine Oxirenstufe in die Position des tert. C-Atoms der Diphenyllessigsäure gewandert sind. Im Dioxan/Wasser-Gemisch (1:1) sind es 11.3%. Der relative Fehler dieser Prozentangaben, der sich aus der statistischen Auswertung ergibt, liegt unter $\pm 1\%$.