

zu **3** ist im Einklang mit dem geringeren Doppelbindungscharakter. Es kann erst durch Arylreste mit noch größerer sterischer Hinderung wettgemacht werden. Bei der Dimethylverbindung **2c** und dem Bis(tribromphenyl)-System **2d** beobachtet man bei  $-30^\circ\text{C}$  jeweils *ein* Diazokohlenstoffsignal und *zwei* CO-Signale, d.h. es liegen die eingefrorenen unsymmetrischen (*E,Z*)-Konformationen vor. Die Beteiligung der elektronisch ungünstigen (*E,E*)-Konformation und der sterisch ungünstigen (*Z,Z*)-Konformation kann – mit einer Fehlergrenze von unter 5% ausgeschlossen werden. Im Protonenspektrum von **2c** tritt bei 400 MHz die Koaleszenz der Aromatensingulets bei  $-3^\circ\text{C}$  auf, im Fall von **2d** sogar erst bei  $+30^\circ\text{C}$ . Bei den Diazoverbindungen **2b** und **2e** findet man in Abb. 1 jeweils zwei  $\text{CN}_2$ - und vier CO-Signale. Es liegen also in beiden Systemen je zwei unsymmetrische Konformationen vor; naheliegend ist (*E,Z*) und (*Z,E*). Da man es jedoch mit ungleichen Resten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  zu tun hat, würde es schon genügen, wenn *eine* CC-Rotation, z.B. die zur Mesitylseite, eingefroren ist. Das Populationsverhältnis ist bei **2b** rund 1:1 und bei **2e** 2:1. Die Überschusskomponente sollte aus sterischen Gründen, aber auch abgeleitet aus den gemessenen Verschiebungswerten, *E*-Konfiguration auf der Mesitylseite besitzen. Interessant ist ein Vergleich mit dem Festkörper-NMR-Spektrum (Abb. 2), in dem ausschließlich die Überschusskomponente (*E,Z*)-**2e** zu sehen ist.

Die chemischen Verschiebungen im Festkörperspektrum stimmen mit denen der Überschusskomponente in Lösung recht gut überein. Die größte Abweichung tritt mit 3.5 ppm bei der Carbonylgruppe des Pivaloylrestes auf, was in der

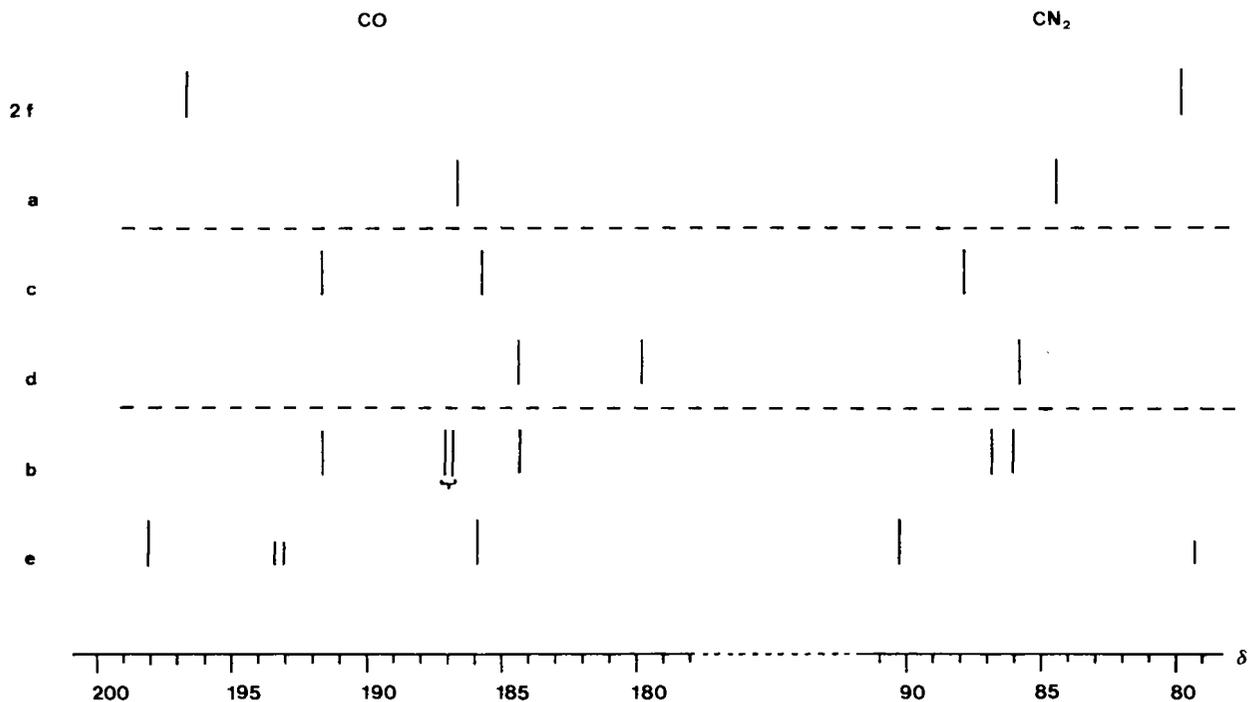


Abb. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der CO- und  $\text{CN}_2$ -Gruppen von **2a**–**f** bei ca.  $-30^\circ\text{C}$  ( $\delta$ -Werte,  $\text{CDCl}_3$  als Solvens mit  $\text{CHCl}_3$  als int. Standard bei  $\delta = 76.99$ , Messung bei 100 MHz)

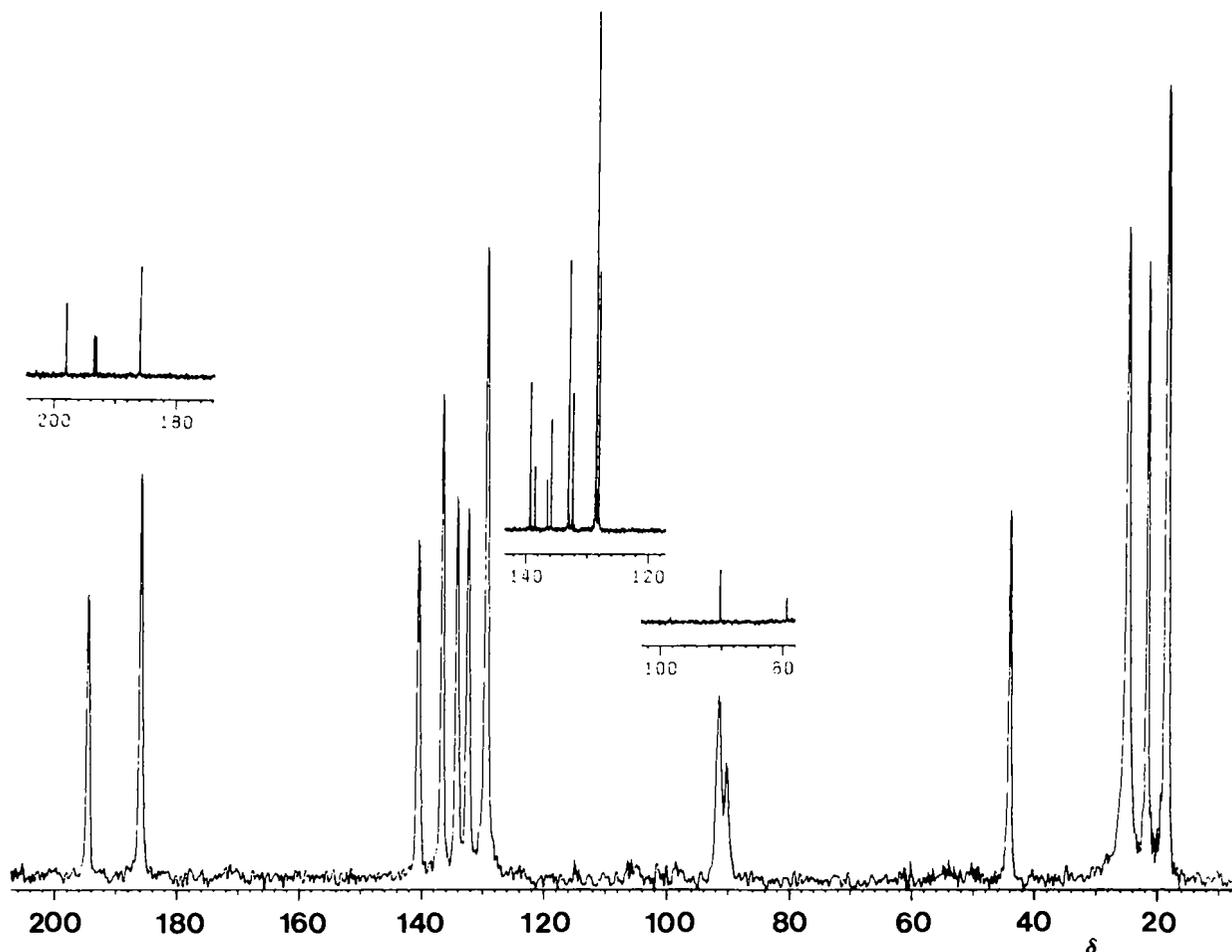


Abb. 2. CPMAS- $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektrum (50 MHz, ohne Rotationsseitenbanden); zum Vergleich sind einige Signalmuster des Tieftemperatur-Lösungsspektrums (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ) eingezeichnet

Tat darauf hindeuten könnte, daß in Lösung bei  $-40^\circ\text{C}$  diese Gruppe noch rotiert. Das Signal des Diazokohlenstoffs bei  $\delta = 90.0$  ist im Festkörper wegen der Nachbarschaft zum Quadrupolkern  $^{14}\text{N}$  verbreitert und in ein unsymmetrisches Dublett aufgespalten. Dabei handelt es sich um einen gut bekannten Effekt<sup>7</sup>. Da im Festkörper die Rotation der Mesitylgruppe nicht möglich ist, muß die chemische Äquivalenz entsprechender  $^{13}\text{C}$ -Kerne aufgehoben sein. In der Tat erkennt man im Aromatenbereich des CPMAS-Spektrums fünf Signale, wobei eines doppelt zählt. Die Methylgruppen des *tert*-Butylrestes liefern auch im Festkörperspektrum nur ein breites Singulett bei  $\delta = 25.0$ .

In Abb. 3 ist das temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2e** wiedergegeben. Es fällt auf, daß das Koaleszenzverhalten der Methylgruppen am Arylrest und der *tert*-Butylgruppen parallel läuft ( $T_c = -5^\circ\text{C}$ ). Das spricht wiederum für das Einfrieren eines einzigen dynamischen Prozesses und freie Rotation im Pivaloylteil. (Als Alternative käme das nicht sehr wahrscheinliche synchrone Einfrieren der Rotationen um die beiden in Frage kommenden CC-Bindungen in Betracht.)

Bei **2b** liegt die Koaleszenztemperatur im Protonenspektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) bei  $+6^\circ\text{C}$ . Auch in diesem Beispiel

handelt es sich um einen einheitlichen dynamischen Prozeß, dessen temperaturabhängige Geschwindigkeit man beobachtet.

Aus den Koaleszenztemperaturen lassen sich für **2a–f** grob folgende freie Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$  abschätzen ( $30^\circ\text{C} > T > -6^\circ\text{C}$ ):

<b>2</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>
$\Delta G^\ddagger$ [kJ/mol]	< 40	57	57	66	55	< 40

In **2b, c** und **e** wird die Rotationsbarriere offensichtlich durch den Mesitylrest bestimmt, in **2d** durch den 2,4,6-Tribromphenylrest, der ein noch größeres effektives Volumen beansprucht. Der Vergleich **2b, c, e** zeigt, daß der zweite Rest offensichtlich eine geringe Rolle spielt.

Das wäre bei einer Beteiligung der sterisch extrem gehinderten (*Z,Z*)-Konformation unverständlich. Für die Umwandlung (*E,Z*)  $\rightleftharpoons$  (*Z,E*) nehmen wir daher den Weg über die (*E,E*)-Form an. Abb. 4 gibt ein schematisches Diagramm für die Isomerisierung eines symmetrischen Systems ( $\text{R}^1 = \text{R}^2$ ) an<sup>8</sup>.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **2a–f** sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

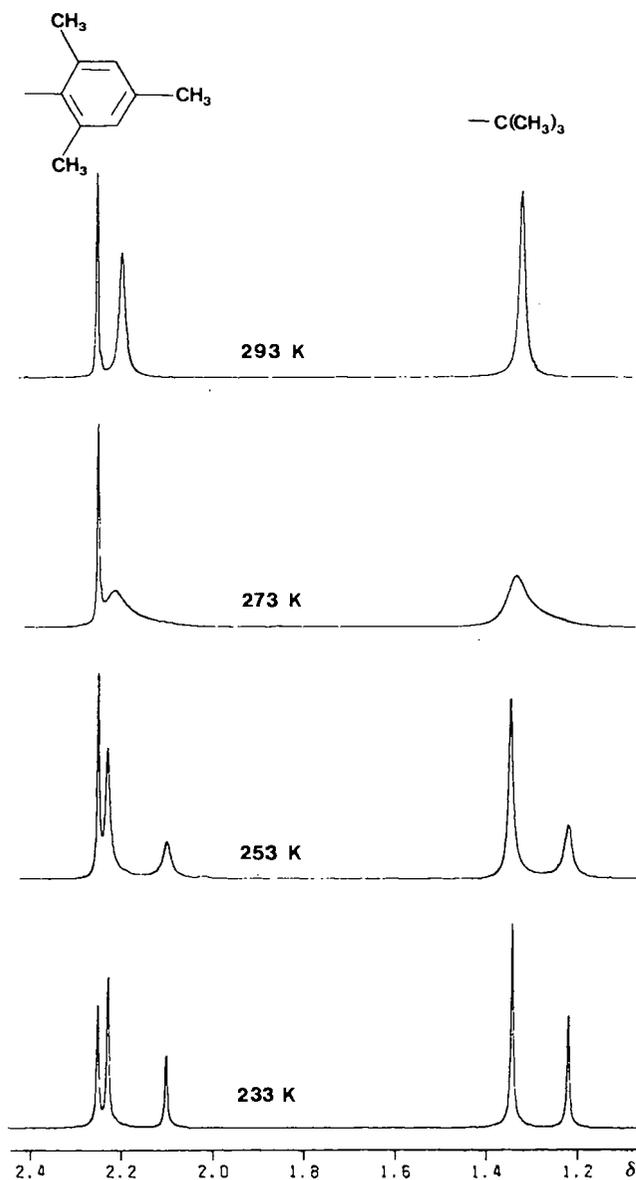


Abb. 3. Temperaturabhängiges  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Aliphantenteil) von 2-Diazo-4,4-dimethyl-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-pentandion (**2e**) in  $\text{CDCl}_3$

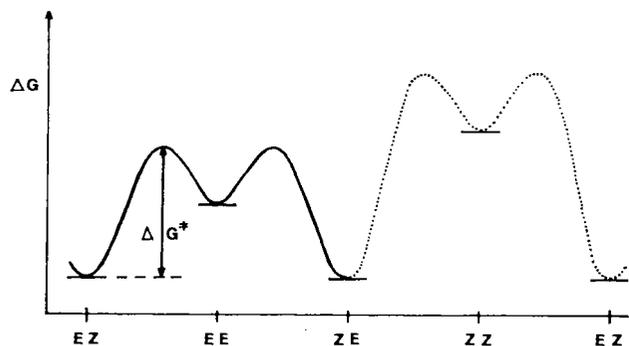


Abb. 4. Schematisches Energieprofil für die Konformerenumwandlung eines 2-Diazo-1,3-diketons mit gleichen Resten

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der 2-Diazo-1,3-diketone (**2a–f**) ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte, TMS als int. Standard)

	Temp. [K]	Phenyl			Mesityl			Tribromphenyl	tert-Butyl
		o	m	p	H	o-CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub>		
<b>2a</b>	293	7.54	7.27	7.40					
<b>2b</b>	300	7.60	7.38	7.48	6.78	2.28	2.20		
	233	7.76	7.51	7.61	6.89	2.35	2.28		
		7.51	7.35	7.51	6.76	2.21	2.21		
<b>2c</b>	293				6.85	2.25	2.28		
	233				6.91	2.25	2.30		
						6.86	2.25	2.27	
<b>2d</b>	313							7.74	
	263							7.75	
									7.73
<b>2e</b>	293				6.84	2.20	2.26		1.32
	233				6.84	2.23	2.25		1.34
						6.84	2.10	2.25	
<b>2f</b>	293								1.21

Tab. 2.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der 2-Diazo-1,3-diketone (**2a–f**) ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte, TMS als int. Standard)

	Temp. [K]	C-Kette					Arylreste						
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-H	C <sub>o</sub> (q)	C <sub>o</sub> (q)	C <sub>p</sub> (q)	o-CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub>	
<b>2a</b>	223	186.7	84.5	186.7			132.7	136.1					
							128.1						
							128.0						
<b>2b</b>	300	185.3	86.6	188.9			128.5	136.9	133.5	139.3	19.0	21.0	
							128.0	135.6					
							127.9						
	233	187.0	86.9	191.7			133.1	136.2	133.4	139.8	19.3	21.2	
		184.3	86.1	187.0			128.8	135.3	133.1	139.1	18.9	21.1	
							128.7	134.5					
<b>2c</b>	233	191.7	87.9	185.8			128.6	136.0	133.1	139.6	19.1	21.3	
							128.7	134.8	132.7	138.9	18.8	21.2	
							127.9						
<b>2d</b>	263	184.4	85.8	179.4			134.7	139.1	120.0	125.5			
							134.0	137.3	119.3	124.2			
							127.2						
<b>2e</b>	293	187.5	--	196.2	44.5	25.7	128.6	136.6	133.2	139.1	18.5	21.1	
		185.9	90.2	198.1	44.4	24.9	128.5	135.8	133.0	139.3	18.5	21.1	
		193.1	79.3	193.4	44.8	26.2	128.1	136.5	132.3	138.5	19.0	21.3	
<b>2f</b>	293	196.8	79.8	196.8	45.1	26.4							

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*. Für die Aufnahme des Festkörper-NMR-Spektrums danken wir Herrn Dr. *K. Albert*, Universität Tübingen.

### Experimenteller Teil

IR-Spektren: KBr-Preßlinge oder in reiner Phase zwischen NaCl-Platten, Beckman Acculab 4. – PFT- $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$ : AM 400 der Firma Bruker,  $\text{CHCl}_3$  ( $\delta = 7.2399$ ) bzw.  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 76.999$ ) als interner Standard. –  $^{13}\text{C}$ -NMR-Festkörperspektrum: Bruker MSL-200 (50 MHz). – Massenspektren: MAT 711 und CH7A der Firma Varian, 70 eV Ionisierungsenergie. – Schmelzpunkte: Unkorrigiert.

*Herstellung der 2-Diazo-1,3-diketone (2a–f)*<sup>9)</sup>: 20 mmol der nach Literaturvorschriften zugänglichen 1,3-Diketone **1a**<sup>10)</sup>, **1b**<sup>11,12)</sup>,

**1c**<sup>13-15</sup>, **1d**<sup>16</sup>, **1e**<sup>17,18</sup>, **1f**<sup>10,19</sup> werden in 150 ml Dichlormethan mit 2.07 g (20.5 mmol) Triethylamin versetzt. Unter kräftigem Rühren und Kühlung im Eis/Wasser-Bad tropft man 4.2 g (21 mmol) *p*-Toluolsulfonylazid zu. Danach rührt man 1–6 Tage bei Raumtemp. und verfolgt den Umsatz mit Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Das gebildete *p*-Toluolsulfonamid wird mit Kalilauge extrahiert (fünffmal je 3 g KOH in je 100 ml Wasser). Die organische Phase wird mit 100 ml Wasser ausgeschüttelt und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Der Rückstand läßt sich aus Methanol umkristallisieren, lediglich **2f** ist bei Raumtemp. ein blaßgelbes Öl. In reiner Form können die Diazoverbindungen **2a**–**e** im Kühlschrank längere Zeit aufbewahrt werden, in Lösung sind sie wesentlich empfindlicher; das trifft vor allem für **2c** und **e** zu. **2f** zersetzt sich bei 0°C auch in reiner Form schon merklich beim Stehenlassen über Nacht.

Identifizierung von 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion (**2a**), 2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-propandion (**2b**) und 2-Diazo-1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-propandion (**2c**) durch Vergleich mit authentischen Präparaten<sup>9)</sup>.

**2-Diazo-1,3-bis(2,4,6-tribromphenyl)-1,3-propandion (2d)**: Ausb. 65%, Schmp. 143°C. — IR (KBr): 3030 cm<sup>-1</sup>, 2950, 2080, 2070, 1655, 1560, 1525, 1360, 1310, 1245, 860, 850, 735. — MS: *m/z* (%) = 696 (1, M – N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 343 (33, Br<sub>3</sub>-Muster, Br<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CO<sup>+</sup>), 313 (23, Br<sub>3</sub>-Muster, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>3</sub><sup>+</sup>), 234 (25, Br<sub>2</sub>-Muster, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub><sup>+</sup>), 155 (100), C<sub>15</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (723.4) Ber. C 24.88 H 0.55 N 3.87  
Gef. C 25.05 H 0.51 N 3.86

**2-Diazo-4,4-dimethyl-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-pentandion (2e)**: Ausb. 81%, Schmp. 69°C. — IR (KBr): 2980 cm<sup>-1</sup>, 2920, 2160, 2120, 1640, 1600, 1285, 1150, 980, 850, 810. — MS: *m/z* (%) = 272 (4, M<sup>+</sup>), 244 (7, M – N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 187 (63, M – N<sub>2</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 147 [83 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CO<sup>+</sup>], 119 [20, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 57 (100, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>). C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (272.3) Ber. C 70.56 H 7.40 N 10.29  
Gef. C 70.60 H 7.45 N 10.29

**4-Diazo-2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandion (2f)**: Ausb. 11% gelbes, zersetzliches Öl. — IR (direkt): 2980 cm<sup>-1</sup>, 2880, 2110, 1690, 1670, 1640, 1475, 1360, 1270, 1190, 1160, 1100, 990, 880. — MS:

*m/z* (%) = 210 (1, M<sup>+</sup>), 182 (4, M – N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 125 (11, M – N<sub>2</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>).

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (210.3) Ber. C 62.83 H 8.63 N 13.32  
Gef. C 62.65 H 8.60 N 13.27

## CAS-Registry-Nummern

**1a**: 120-46-7 / **1b**: 6477-28-7 / **1c**: 6477-29-8 / **1d**: 111114-27-3 / **1e**: 41070-31-9 / **1f**: 1118-71-4 / **2a**: 2085-31-6 / **2b**: 42797-62-6 / **2c**: 95694-42-1 / **2d**: 111114-28-4 / **2e**: 111114-29-5 / **2f**: 60681-09-6 / *p*-H<sub>3</sub>C – C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> – SO<sub>2</sub>N<sub>3</sub>: 941-55-9

<sup>1)</sup> M. Regitz, *Diazoalkane*, S. 103, Thieme, Stuttgart 1977, und dort zitierte Literatur.

<sup>2)</sup> M. Regitz, A. Liedhegener, *Chem. Ber.* **99** (1966) 3128.

<sup>3)</sup> F. Kaplan, G. K. Meloy, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 2427.

<sup>4)</sup> F. Kaplan, G. K. Meloy, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 950.

<sup>5)</sup> H. Kessler, D. Rosenthal, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 393.

<sup>6)</sup> V. A. Nikolaev, L. L. Rodina, I. K. Korobitsyna, *Zh. Org. Khim.* **10** (1974) 1555 [*Chem. Abstr.* **90** (1975) 90923c].

<sup>7)</sup> J. G. Hexem, M. H. Frey, S. J. Opella, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 224.

<sup>8)</sup> Bei R<sup>1</sup> ≠ R<sup>2</sup> existieren mehrere Möglichkeiten für ein asymmetrisches Profil. In Erweiterung der Untersuchungen von **2b,e** steht noch der Fall aus, bei dem man das sukzessive Einfrieren beider CC-Rotationen beobachten kann.

<sup>9)</sup> Vgl. H. Meier, W. Lauer, V. Krause, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3382.

<sup>10)</sup> Käuflich.

<sup>11)</sup> E. P. Kohler, C. E. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **55** (1933) 690.

<sup>12)</sup> R. Müller, K.-P. Zeller, H. Meier, *Chem. Ztg.* **102** (1978) 107.

<sup>13)</sup> A. Béhal, V. Auger, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **9** (1893) 696.

<sup>14)</sup> R. C. Fuson, W. O. Fugate, C. H. Fisher, *J. Am. Chem. Soc.* **61** (1939) 2362.

<sup>15)</sup> F. U. Scholter, *Dissertation*, Univ. Tübingen, 1983.

<sup>16)</sup> R. C. Fuson, J. H. Van Campen, D. E. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 2269.

<sup>17)</sup> E. Uhlemann, F. Dietze, *J. Prakt. Chem.* **315** (1973) 31.

<sup>18)</sup> Die Verbindung ist auch nach der Fuson-Methode<sup>14)</sup> aus Mesitylmethylmagnesiumbromid und Pivaloylchlorid gut zugänglich (Ausb. 81%).

<sup>19)</sup> K. R. Kopecky, D. Nonhebel, G. Morris, G. S. Hammond, *J. Org. Chem.* **27** (1962) 1036.

[245/87]