

ω -Diazofettsäureester. II¹⁾

Eigenzerfall, katalytischer und photolytischer Zerfall der ω -Diazofettsäureester

Von S. HAUPTMANN und K. HIRSCHBERG²⁾

Mit 4 Abbildungen

Professor Dr. Leopold Wolf zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Die Stabilität der ω -Diazofettsäureester ist abhängig von der Kettenlänge. Der Eigenzerfall gehorcht einer Kinetik I. Ordnung, β -Diazopropionester zerfällt am schnellsten. Hauptprodukte sind die Azine von ω -Formylfettsäureestern. Dagegen entstehen beim Cu-katalysierten Zerfall ungesättigte Ester mit endständiger Doppelbindung als Hauptprodukte, beim photolytischen Zerfall Dicarbonsäureester mit mittelständiger Doppelbindung. Das Produktverhältnis wird durch die Anwesenheit von Cyclohexen nicht beeinflusst.

Während die Reaktionen des Diazoessigesters seit seiner Entdeckung durch TH. CURTIUS ausführlich studiert worden sind, liegen über seine höheren Homologen, die ω -Diazofettsäureester, bisher keine systematischen Untersuchungen vor.

Wie wir bereits früher zeigten¹⁾, können ω -Diazofettsäureester (I) aus ω -(N-Nitroso-carbomethoxyamino)-fettsäureestern und KOH erhalten werden. Durch Veränderung der Reaktionsbedingungen gelang es, die Ausbeuten an I auf 68% d. Th. (bezogen auf die 95proz. Reinheit der Nitroso-Verbindungen) zu erhöhen. Die Gehaltsbestimmung der ätherischen oder benzolischen Lösungen erfolgte entweder durch Titration mit Benzoesäure oder volumetrisch durch Messung des mittels H_2SO_4 in Freiheit gesetzten Stickstoffs.

Der Eigenzerfall der Diazoester I wurde bei verschiedenen Temperaturen gemessen, wobei die Abnahme der Konzentration durch Titration

¹⁾ S. HAUPTMANN, F. BRANDES, E. BRAUER u. W. GABLER, J. prakt. Chem. **25**, 57 (1964).

²⁾ Aus der Dissertation K. HIRSCHBERG, Karl-Marx-Universität Leipzig 1965.

mit Benzoesäure verfolgt wurde. Aus den Diazoestern I entstehen dabei die entsprechenden ω -Benzoyloxyfettsäureester¹⁾. Allerdings verläuft die Umsetzung nicht quantitativ. Die volumetrische Messung des beim Ansäuern der I-Lösungen freigesetzten Stickstoffs in einer modifizierten ZEREWITINOW-Apparatur liefert Konzentrationswerte, die um 7–8% höher liegen. Eine sorgfältige Überprüfung der Reaktion mit Benzoesäure führte zu dem Ergebnis, daß ω -Hydroxyfettsäureester (III) und ungesättigte Ester mit endständiger Doppelbindung (V) als Nebenprodukte auftreten. Um ihren prozentualen Anteil wird die durch Titration bestimmte Konzentration von I zu niedrig erhalten. Es wurde nachgewiesen, daß die Nebenreaktionen stets 7,5–8% des zu einem bestimmten Zeitpunkt vorhandenen Diazoesters I verbrauchen. Da die volumetrischen Messungen sehr zeitraubend sind und es bei der kinetischen Verfolgung des Zerfalls nur auf vergleichbare Relativwerte ankommt, wurde zur Ermittlung der I-Konzentrationen auf die Titration mit Benzoesäure zurückgegriffen. In den Abb. 1–4 ist der Eigenzerfall von jeweils $1/10$ molaren ätherischen I-Lösungen bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. β -Diazopropionester (Ia) ist am unbeständigsten. Je weiter die Carbomethoxygruppe von der Diazogruppe entfernt ist, desto stabiler werden die Verbindungen, δ -Diazovalerianester (Ic) und ε -Diazocapronester (Id) unterscheiden sich schließlich kaum noch in ihren Halbwertszeiten. Dieser Tatbestand könnte als Folge der abnehmenden Stabilisierung der Primärstufen des Zerfalls, der Carbomethoxyalkylcarbene, durch den (–)I-Effekt der Carbomethoxygruppe gedeutet werden. Bei niedrigen Temperaturen befolgt die Zerfallsreaktion in sehr guter Näherung eine Kinetik I. Ordnung. Temperaturerhöhung hat vor allem bei Ia, aber auch bei Ib Abweichungen zur Folge. Die immer größer werdende Reaktionsgeschwindigkeit deutet auf eine Autokatalyse, die Abtrennung der unlöslichen Polymerisationsprodukte hat zur Folge, daß der Zerfall zunächst wieder mit der Anfangsgeschwindigkeit abläuft. Ein derartiger „Siedesteincheneffekt“ ist auch beim Diazomethan beobachtet worden³⁾.

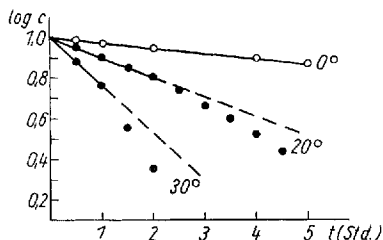


Abb. 1. Eigenzerfall von Ia. Halbwertszeit bei 0° 15 Std., bei 20° 3,17 Std., bei 30° 1,25 Std.

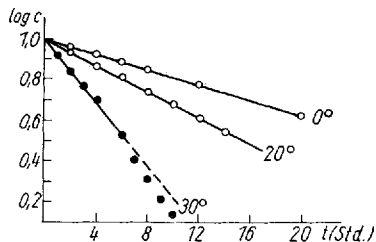


Abb. 2. Eigenzerfall von Ib. Halbwertszeit bei 0° 16 Std., bei 20° 9,5 Std., bei 30° 4 Std.

³⁾ F. ARNDT, J. AMENDE u. W. ENDER, Mh. Chem. 59, 218 (1932).

Zur Identifizierung der Produkte des Eigenzerfalls der Diazoester I wurden die ätherischen Lösungen bei 20° bis zur vollständigen Entfärbung belassen. Folgende Verbindungen wurden aufgefunden: Polyester (IIa und b), ω -Hydroxyfettsäureester (IIIa–d), ω -Methoxyfettsäureester (IVb–d), ungesättigte Carbonsäureester mit endständiger Doppelbindung (Vb–d) und Azine von ω -Formylfettsäureestern (VIb–d).

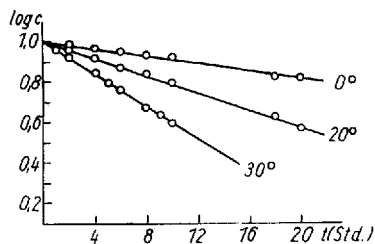


Abb. 3. Eigenzerfall von Ic. Halbwertszeit bei 0° 36 Std., bei 20° 14 Std., bei 30° 7,5 Std.

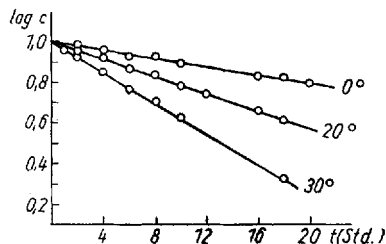
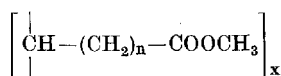


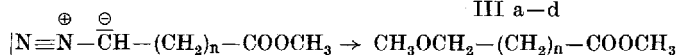
Abb. 4. Eigenzerfall von Id. Halbwertszeit bei 0° 32 Std., bei 20° 14 Std., bei 30° 8,25 Std.



II a und b



III a–d



I a: $n = 1$

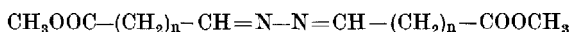
IV b–d

b: $n = 2$



V b–d

c: $n = 3$



VI b–d

d: $n = 4$

Die prozentuale Zusammensetzung der Reaktionsgemische ist abhängig von der Kettenlänge. Im Falle des β -Diazopropionesters (Ia) wurde neben einer geringen Menge IIIa nur ein farbloses, glasig-sprödes, in Aceton quellbares Produkt erhalten. Wir nehmen an, daß es durch Polymerisation des 2-Carbomethoxyäthylidens entstanden ist und geben ihm daher die Struktur IIa. Es kann sich jedoch auch um Polyacrylsäuremethylester handeln. Durch 1,2-Verschiebung, eventuell begünstigt durch den induktiven Effekt der Carbomethoxygruppe, könnte aus dem 2-Carbomethoxyäthyliden zunächst Acrylsäuremethylester entstehen, der anschließend polymerisiert. Dagegen spricht allerdings, daß, worüber später berichtet wird, Acrylsäuremethylester mit dem Diazoester Ia in rascher Reaktion das entsprechende Pyrazolin ergibt, das unter den Produkten des Eigenzerfalls von Ia nicht nachgewiesen werden konnte.

Beim γ -Diazobuttersäureester (Ib) sinkt der Anteil an Polyester IIb im Zerfallsgemisch auf 10%, Ic und Id schließlich liefern überhaupt keine hochmolekularen Zerfallsprodukte mehr. Dafür treten erhebliche Mengen der entsprechenden ω -Hydroxyfettsäureester (IIIb–d) und ω -Methoxyfettsäureester (IVb–d) auf. Diese Ester entstehen durch Reaktion der Diazoester Ib–d mit Wasser bzw. Methanol, die in den ätherischen I-Lösungen noch von der Herstellung her enthalten sind und deren vollständige Entfernung mit beträchtlichen Verlusten an I verbunden ist.

Weiterhin wurden unter den Zerfallsprodukten von Ib–d in geringen Mengen Carbonsäureester mit endständiger Doppelbindung (Vb–d) aufgefunden, sie entstehen durch 1,2-Verschiebung aus den entsprechenden Carbenen (Reaktionsweg 1).

Hauptprodukte des Eigenzerfalls von Ib–d sind jedoch in Mengen bis zu 60% d. Th. stickstoffhaltige, im Vakuum unzersetzt destillierbare, niedrigschmelzende Verbindungen. Sie werden durch verdünnte H_2SO_4 unter Bildung von Hydrazinsulfat zerlegt und liefern 2,4-Dinitrophenylhydrazone, die mit denen der ω -Formylfettsäureester identisch sind. Demnach handelt es sich um die Azine von ω -Formylfettsäureestern (VIb–d).

Bisher wurde lediglich die Bildung von Ketazinen bei der Thermolyse von Diphenyldiazomethan⁴⁾ und 1-Phenyldiazoäthan⁵⁾ beobachtet. C. G. OVERBERGER und J. P. ANSELME⁵⁾ formulieren die Ketazinbildung aus 1-Phenyldiazoäthan über ein Dimeres ohne Beteiligung von 1-Phenyläthyliden. Demgegenüber schließt H. REIMLINGER⁴⁾ aus der Kinetik der Diphenyldiazomethan-Thermolyse, daß Benzophenonazin aus dem elektrophilen Angriff von Diphenylcarben im Singulett- oder Triplett-Zustand auf das nucleophile, endständige Stickstoffatom eines noch unzersetzten Diphenyldiazomethanmoleküls hervorgeht.

Da der Eigenzerfall der Diazoester Ib–d eine Kinetik I. Ordnung befolgt und nebenher stets geringe Mengen Vb–d liefert, nehmen wir in Übereinstimmung mit H. REIMLINGER⁴⁾ an, daß die Azine VIb–d ihre Entstehung der Reaktion der entsprechenden Carbene mit noch unverändertem Diazoester Ib–d verdanken (Reaktionsweg 2a bzw. 2b).

Zum Studium des katalytischen Zerfalls wurden die ätherischen I-Lösungen nacheinander mit KOH und Na-Draht bei -50° behandelt, um Wasser und Methanol als mögliche Reaktionspartner auszuschalten. Ia zersetzt sich dabei vollständig. Die so vorbereiteten Lösungen von Ib–d wurden mit Cyclohexen vermischt. Bei Zugabe von Cu-Pulver oder CuCl wird innerhalb weniger Minuten fast der gesamte Stickstoff abgespalten. Hauptprodukte sind jetzt die Ester Vb–d in Ausbeuten bis zu 70% d. Th., daneben können geringe Mengen der Azine VIb–d und der Dicarbonsäureester mit mittelständiger Doppelbindung VIIb–d isoliert werden. Norcaranderi-

⁴⁾ H. REIMLINGER, Chem. Ber. **97**, 339 (1964).

⁵⁾ C. G. OVERBERGER u. J. P. ANSELME, J. org. Chemistry **29**, 1188 (1964).

hen. Das Gegenteil wird jedoch beobachtet. Interessant ist, daß beim Eigenzerfall die entstehenden Carbene hauptsächlich das endständige Stickstoffatom der Diazoestermoleküle angreifen, bei der Photolyse dagegen das negativ geladene C-Atom bevorzugen. Daß die Ester VIIb—d in so hohen Ausbeuten aus den Azinen VIb—d durch photolytische Stickstoffabspaltung hervorgehen, ist nach Arbeiten von J. E. HODGKINS und J. A. KING⁷⁾ über die Photolyse von Benzalazin wenig wahrscheinlich. Elektronenspinresonanz-Studien haben den Beweis dafür erbracht, daß bei Carbenen der Triplett-Zustand der Grundzustand und der Singulett-Zustand der energiereichere, angeregte Zustand ist⁸⁾. Danach könnte man vermuten, daß die Carbomethoxyalkylcarbene im Triplett-Zustand bevorzugt das endständige Stickstoffatom angreifen (Reaktionsweg 2b), im Singulett-Zustand dagegen das negativ geladene C-Atom (Reaktionsweg 3). Aus all dem geht jedenfalls hervor, daß die Diazoester I einen ziemlich stark ausgeprägten, carbenophilen Charakter besitzen.

Beschreibung der Versuche

(Alle Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch BOËTIUS bestimmt und sind korrigiert.)

Darstellung der ω -Diazofettsäureester (Ia—d) in ätherischer Lösung

Eine Lösung von 0,05 Mol ω -(N-Nitroso-carbomethoxyamino)-fettsäureester in 100 ml Äther wurde zu 15 ml 20 proz. Natronlauge gegeben und auf -10° abgekühlt. In kleinen Portionen wurde unter stetem Schütteln so lange Methanol zugefügt, bis eine Probe der Ätherlösung beim Ansäuern völlig farblos wird oder der LIEBERMANN-Test negativ ausfällt, wozu etwa 15 ml Methanol erforderlich waren. Die Temperatur darf nicht über -5° steigen. Die tief gelb bis orange gefärbten ätherischen Lösungen wurden im Scheidetrichter von der Natronlauge abgetrennt und fünfmal mit 20 ml Eiswasser ausgewaschen. Diese Operationen müssen bei Ia und Ib sehr rasch erfolgen, da andernfalls merkliche Zersetzung unter Stickstoffentwicklung eintritt. Die Ätherlösungen werden bei Temperaturen unter -10° aufbewahrt. Gehaltsbestimmungen nach den unten beschriebenen Methoden ergeben Ausbeuten von durchschnittlich 68% bzw. 76% d. Th., bezogen auf die 95proz. Reinheit der Ausgangsverbindungen.

Titrimetrische Bestimmung der Diazoester I in Lösung

Die ätherischen Lösungen der Diazoester I werden in einen 100-ml-Maßkolben überführt und bis zur Eichmarke mit Äther aufgefüllt. 10 ml werden entnommen, mit einer Lösung von 0,005 Mol Benzoesäure in 10 ml Äther versetzt, 20 ml Wasser zugefügt und die überschüssige Säure mit $n/10$ -NaOH gegen Phenolphthalein zurücktitriert. Um den Titrationsfehler möglichst klein zu halten, muß alle im Äther gelöste Benzoesäure durch ständiges, kräftiges Schütteln in die wäßrige Phase überführt werden. Die verbrauchte Säure entspricht einer um 8% zu niedrigen Konzentration an Diazoester.

⁷⁾ J. E. HODGKINS u. J. A. KING, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2679 (1963).

⁸⁾ Vgl. Diskussion bei G. L. CLOSS u. R. A. MOSS, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4042 (1964).

Volumetrische Bestimmung der Diazoester I in Lösung

Der hohe Dampfdruck des Äthers schließt seine Verwendung als Lösungsmittel aus, deshalb wurden die Diazoester I bei ihrer Freisetzung in Benzol aufgenommen.

In einem Kolben, der mit einer Gasmeßapparatur, wie sie für ZEREWITINOW-Bestimmungen benützt wird, verbunden ist, wird eine genau abgemessene Menge der benzolischen Lösung der Diazoester I eingetragen, mit Stickstoff gesättigt und unter Magnetrührung mit 4 ml verd. H_2SO_4 versetzt. Der Endwert der freigesetzten Stickstoffmenge kann erst nach 2 Std. abgelesen werden, damit der Temperatenausgleich gewährleistet ist und eine Stickstoffübersättigung der Lösung vermieden wird. Die aus der entwickelten Stickstoffmenge berechnete Ausbeute an Diazoester beträgt 76% d. Th.

Eigenzerfall der Diazoester I in ätherischer Lösung

Die Diazoester I aus 0,02 Molen der ω -(N-Nitroso-carbomethoxyamino)-fettsäureester wurden in 100 ml Äther aufgenommen und durch weitere Lösungsmittelzugabe auf 1/10 molare Konzentration verdünnt. Die Temperaturkonstanz der entsprechenden Meßreihen wurde bei 20 und 30° durch Aufbewahrung im Thermostaten, bei 0° im Wasser-Eis-Gemisch im Kühlschrank erreicht. Die Konzentrationen an noch vorhandenem Diazoester wurden durch Titration von zu verschiedenen Zeitpunkten entnommenen Proben mittels Benzoesäure bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Abb. 1—4 dargestellt, die angegebenen Halbwertszeiten sind jeweils die Mittelwerte aus drei Meßreihen. Die Zerfallgeschwindigkeit von Ia bei 30° ist stark von der Oberflächenbeschaffenheit des ausfallenden Polymerisates abhängig und nicht reproduzierbar.

Zur Identifizierung der Zerfallsprodukte wurden ätherische Lösungen von 0,025 Mol Diazoester I bei 20° bis zur vollständigen Entfärbung aufbewahrt. Nach dem Abfiltrieren der bei Ia und Ib ausfallenden Polyester wurde der Äther abgedampft und die zurückbleibenden Flüssigkeiten fraktioniert destilliert.

Zerfallsprodukte von Ia:

Polyester IIa: Das Rohprodukt wird mit Methanol verrieben und das nunmehr weiße, körnige Pulver getrocknet. Erweichungspunkt 90°, Ausbeute 90% d. Th.

$(C_4H_6O_2)_x$ (86,1)_x ber.: C 55,80; H 6,97;
gef.: C 55,81; H 6,83.

β -Hydroxypropionsäuremethylester (IIIa): Sdp. ₁₃ 71°⁹⁾, Ausbeute 8% d. Th.

Zerfallsprodukte von Ib:

Polyester IIb: Ausbeute 10% d. Th.,

Vinylsigssäuremethylester (Vb): Sdp. 112°, n_D^{20} 1,4091¹⁰⁾, Ausbeute 4% d. Th.,

γ -Methoxybuttersäuremethylester (IVb): Sdp. 161°, n_D^{20} 1,4102¹⁾, Ausbeute 15% d. Th.,

γ -Hydroxybuttersäuremethylester (IIIb): Sdp._{0,5} 45°¹¹⁾, n_D^{20} 1,4140, Ausbeute 25% d. Th.,

Azin des β -Formylpropionsäuremethylesters (VIb):

Sdp._{0,5} 115—120°, Schmp. 44° (aus Petroläther/Methanol), Ausbeute 45% d. Th.

$C_{10}H_{16}N_2O_4$ (228,3) ber.: C 52,62; H 7,02; N 12,28;
gef.: C 52,15; H 7,13; N 12,13.

⁹⁾ M. L. FEIN u. C. H. FISHER, J. org. Chemistry **13**, 750 (1948).

¹⁰⁾ K. v. AUWERS u. F. KÖNIG, Liebigs Ann. Chem. **496**, 267 (1932).

¹¹⁾ H. MACHLEIDT, E. COHNEN u. R. TSCHESCHE, Liebigs Ann. Chem. **655**, 76 (1962).

2,4-Dinitrophenylhydrazon des β -Formylpropionsäuremethylesters, Schmp. 135°.

Zerfallsprodukte von Ic:

Allylessigsäuremethylester (Vc): Sdp. 138–142°, Amid: Schmp. 106°¹²⁾, Ausbeute 5% d. Th.,

δ -Methoxyvaleriansäuremethylester (IVc): Sdp.₁₂ 73°, n_D^{24} 1,4150¹⁾, Ausbeute 12% d. Th.,

δ -Hydroxyvaleriansäuremethylester (IIIc): Sdp._{0,5} 61–65°, Hydrazid: Schmp. 106°¹³⁾, Ausbeute 17% d. Th.,

Azin des γ -Formylbuttersäuremethylesters (VIc):

Sdp._{0,15} 125–128°, Schmp. 24°, Ausbeute 60% d. Th.

$C_{12}H_{20}N_2O_4$ (256,3) ber.: N 10,94;
gef.: N 10,62.

2,4-Dinitrophenylhydrazon des γ -Formylbuttersäuremethylesters, Schmp. 110°.

Zerfallsprodukte von Id:

Penten-(5)-carbonsäuremethylester (Vd): Sdp.₁₂ 48°, n_D^{25} 1,4199¹⁴⁾, Ausbeute 7% d. Th.

ϵ -Methoxycaprinsäuremethylester (IVd): Sdp.₁₀ 88–89°, n_D^{26} 1,4200¹⁾, Ausbeute 15% d. Th.,

ϵ -Hydroxycaprinsäuremethylester (III d): Sdp._{0,5} 69–72°, Hydrazid: Schmp. 115 bis 117°¹⁴⁾, Ausbeute 20% d. Th.,

Azin des δ -Formylvaleriansäuremethylesters (IVd):

Sdp._{0,15} 135–138°, Schmp. 20°, Ausbeute 55% d. Th.

$C_{14}H_{24}N_2O_4$ (284,3) ber.: N 9,85;
gef.: N 9,33.

2,4-Dinitrophenylhydrazon des δ -Formylvaleriansäuremethylesters, Schmp. 101–102°

Katalytischer Zerfall der Diazoester I in ätherischer Lösung

Die ätherischen Lösungen der Diazoester Ib–d wurden bei –15° bis –20° eine Stunde lang mit Ätzkali und anschließend bei –50° die gleiche Zeit mit Na-Draht behandelt. Dann wird bei Zimmertemperatur Cu-Pulver oder CuCl zugegeben. Unter Entfärbung entweicht innerhalb weniger Minuten fast der gesamte Stickstoff. Nach dem Filtrieren und Abdampfen des Äthers wird fraktioniert destilliert.

Ib liefert:

60% d. Th. Vb

4% d. Th. trans-Hexen-(3)-1,6-dicarbon säuredimethylester (VIIb), Sdp.₁₀ 132–133°, n_D^{20} 1,4473, Säure: Schmp. 175°¹⁵⁾

12% d. Th. VIb.

¹²⁾ P. CAGNIANT u. N. P. BUU-HOI, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **217**, 28 (1943).

¹³⁾ R. SCHÖLLNER u. W. TREIBS, Chem. Ber. **94**, 2981 (1961).

¹⁴⁾ R. HUISGEN u. J. REINERTSHOFER, Liebigs Ann. Chem. **575**, 191 (1952).

¹⁵⁾ R. LUKAŠ, Chem. Listy **52**, 1926 (1958).

I c liefert:

65% d. Th. V c

3% d. Th. trans-Octen-(4)-1,8-dicarbonsäuredimethylester (VII c), Sdp.₁₀ 152–153°, n_D^{20} 1,4499, Säure: Schmp. 111–112°¹⁵⁾

12% d. Th. VI c.

I d liefert:

70% d. Th. V d

5% d. Th. trans-Decen-(5)-1,10-dicarbonsäuredimethylester (VII d), Sdp.₂ 128–132°, n_D^{20} 1,4525, Säure: Schmp. 134–136°¹⁶⁾

10% d. Th. VI d.

Photolytischer Zerfall der Diazoester I in ätherischer Lösung

Ätherische Lösungen der Diazoester I b–d, die wie oben beschrieben von Wasser und Methanol befreit worden waren und etwa 0,025 Mol enthielten, wurden in einem Quarzkolben unter Eiskühlung mit einer 600 W UV-Lampe bestrahlt. Unter steter Gasentwicklung entfärbten sich die Lösungen allmählich, nach 8 Stunden ist die Zersetzung vollständig. Der Äther wurde abgedampft und die zurückbleibenden Flüssigkeiten fraktioniert destilliert.

I b liefert:

15% d. Th. V b, 60% d. Th. VII b, 8% d. Th. VI b

I c liefert:

8% d. Th. V c, 65% d. Th. VII c, 5% d. Th. VI c

I d liefert:

10% d. Th. V d, 55% d. Th. VII d, 10% d. Th. VI d

Wird der katalytische oder photolytische Zerfall in Gegenwart von Cyclohexen durchgeführt, so ändert sich die Zusammensetzung der Reaktionsgemische nicht.

¹⁶⁾ B. W. BAKER, R. W. KIERSTEAD, R. P. LINSTED u. B. C. L. WEEDON, J. chem. Soc. (London) 1954, 1807.

Leipzig, Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Januar 1966.