

Mechanismus der Reaktion von polaren Olefinen mit Diazoalkanen zu stickstofffreien Verbindungen*

(Zur Kenntnis organischer *Lewis*säuren, 25. Mitt.**)

Von

H. Kisch***, F. Mark und O. E. Polansky

Aus dem Institut für Theoretische Chemie der Universität, A-1090 Wien,
und dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Abteilung Strahlenchemie, D-433 Mülheim/Ruhr

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 10. April 1970)

Mechanism of the Reaction of Polar Olefines with Diazoalkanes to Nitrogen-Free Products

Detailed kinetic investigation shows that the reaction of isobutyridene *Meldrum's* acid (**1**) and ethyl diazoacetate (**2**) consists of two steps. The first step, which produces the thermally unstable 1-pyrazoline **3** in a second order reaction, is rate-determining and followed by a rapid first order thermolysis of the short-lived intermediate **3** to nitrogen free products. The change in concentration of the intermediate 1-pyrazoline was observed by UV-spectroscopy directly.

Die eingehende kinetische Untersuchung der Reaktion von Isobutyridenmeldrumsäure (**1**) mit Diazoessigester (**2**) zu Cyclopropanen und ungesätt. Verbindungen beweist, daß diese Umsetzung nach einem zweistufigen Folgemechanismus abläuft. Im ersten und geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt entsteht nach einem Zeitgesetz zweiter Ordnung das thermisch labile 1-Pyrazolin **3**, im schnelleren zweiten Teilschritt zerfällt das kurzlebige Zwischenprodukt nach einer Reaktion erster Ordnung in die stickstofffreien Endprodukte. Mit Hilfe der UV-Spektroskopie gelang es, den Konzentrationsverlauf des intermediären 1-Pyrazolins unmittelbar zu messen.

Die Anlagerung von Diazoalkanen an Olefine mit aktivierter Doppelbindung führt zu Pyrazolinen¹. Diese Reaktion wurde von *Huisgen* auf Grund kinetischer Befunde, vor allem der niederen Aktivierungs-

* Herrn Prof. Dr. *E. Broda* zum 60. Geburtstag gewidmet.

** 24. Mitt.: *F. Nierlich*, *P. Schuster* und *O. E. Polansky*, Mh. Chem. **102**, 438 (1971).

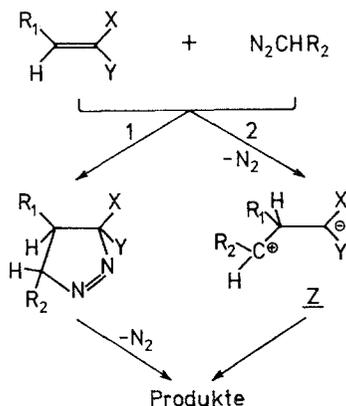
*** Teil der Dissertation *H. Kisch*, Universität Wien 1969.

¹ *E. Buchner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 2637 (1888).

enthalpie und der stark negativen Aktivierungsentropie, als 1,3-dipolare Cycloaddition gekennzeichnet². Die Pyrazolinbildung ist aber nicht die einzige Reaktionsweise, die man bei der Umsetzung von Diazoalkanen mit ungesättigten Verbindungen beobachtet: polare Olefine des Typs $RCH=CXY$ mit konjugierten Elektronenakzeptorgruppen X und Y ergeben bei Raumtemperatur stickstofffreie Produkte, deren Struktur von den Eigenschaften der Substituenten R , X und Y mitbestimmt wird³. Der Mechanismus dieser Reaktionen war bisher nicht gesichert.

Nach *W. G. Young* entstehen die bei der Reaktion von α -Cyanocrotonsäureestern mit Diazomethan auftretenden Verbindungen über ein intermediäres 1-Pyrazolin, welches zu den beobachteten stickstofffreien Endprodukten zerfällt⁴. Die stereospezifische Methylierung von *trans*-Benzyldicyanessigsäureäthylester wurde ebenso über ein kurzlebiges, in einer bevorzugten Konformation vorliegendes 1-Pyrazolin erklärt⁵. Das vermutete Zwischenprodukt war jedoch in beiden Fällen nicht nachgewiesen worden. Die bei der Umsetzung von substituierten Methylenmeldrumsäuren mit Diazoalkanen entstehenden Reaktionsprodukte veranlaßten dagegen die Aufstellung eines Mechanismus, bei dem die Bildung des stickstofffreien Zwitterions **Z** als eine Konkurrenzreaktion zur Pyrazolinbildung angenommen wird (Schema 1)^{3, 6}.

Schema 1. Vorgeschlagene Mechanismen 1 und 2 für die Bildung stickstofffreier Verbindungen aus Diazoalkanen und polaren Olefinen^{4, 6}



² R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm und H. Wagenhofer, *Angew. Chem.* **73**, 170 (1961).

³ O. E. Polansky und P. Schuster, in: „Chemische Elementarprozesse“, Springer-Verlag Berlin (1968), S. 309.

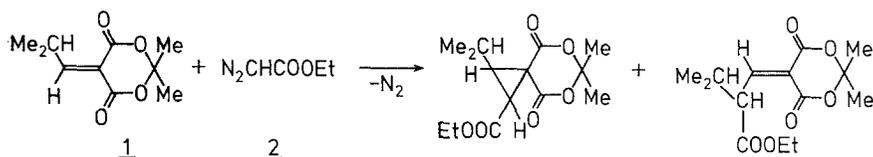
⁴ W. G. Young, L. J. Andrews, S. L. Lindenbaum und S. J. Cristol, *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 810 (1944).

⁵ J. Hamelin und R. Carrié, *Bull. Soc. Chim. France* **1968**, 3000.

⁶ O. E. Polansky, *Angew. Chem.* **78**, 1024 (1966).

Unter der Voraussetzung einer kinetisch kontrollierten Konkurrenzreaktion wurden mit Hilfe der HMO-Methode die relativen freien Aktivierungsenthalpien für die Pyrazolinbildung sowie für die direkte Bildung des Zwitterions **Z** berechnet⁸; aus den erhaltenen Werten konnten Voraussagen über die Reaktionsprodukte getroffen werden, die sehr gut mit den experimentellen Befunden übereinstimmten. Bei der kinetischen Verfolgung der Reaktion von Isobutyldenmeldrumsäure (**1**) mit Diazoessigester (**2**), die zu stickstofffreien Produkten⁷ führt (Schema 2), ergaben sich jedoch Aktivierungsparameter ($\Delta S^\ddagger = -34$ [cal/Grad · Mol], $\Delta H^\ddagger = 8,3$ [kcal/Mol]), welche auf die Bildung eines thermisch instabilen 1-Pyrazolins hindeuteten (Mechanismus 1)⁸. Die Beobachtung eines Geschwindigkeitsgesetzes zweiter Ordnung schien aber mit dem Vorliegen einer Folgereaktion nicht in Einklang zu sein.

Schema 2. Umsetzung von **1** mit **2** in Di-n-butyläther bei Zimmertemperatur⁸



Um eine Entscheidung über den Mechanismus der Reaktion von Olefinen mit Diazoalkanen zu stickstofffreien Produkten herbeizuführen, untersuchten wir zunächst die Umsetzung von Diazomethan mit substituierten Methylenmalodinitrilen, Methylencyanessigsäureäthylestern

Tabelle 1. ¹H-NMR-Spektrum von **3** in (CD₃)₂CO bei -40° C (100 MHz)

	δ (TMS) [ppm]	Proton	Mult.	J_{mn} [Hz]
	0,88	H _d	2	6 (dc)
	0,94	H _e	2	6 (ee)
	1,38	H _f	3	—
	1,94	H _g	1	—
	2,19	H _h	1	—
	3,17	H _x	3	11 (bx)
	4,39	H _i	4	7 (fi)
	5,42	H _b	2	—

⁷ H. Peham, O. E. Polansky und F. Wessely, Mh. Chem. **98**, 1665 (1967).

⁸ F. Nierlich, P. Schuster und O. E. Polansky, Mh. Chem. **102**, 438 (1971).

und Methylenindandionen bei -60 bis -15°C : es bilden sich tatsächlich 1-Pyrazoline, welche beim Erwärmen auf Zimmertemperatur zum Teil unter heftigem Verpuffen zerfallen⁹. Da aber ein Wechsel des Reaktionsmechanismus mit steigender Temperatur nicht auszuschließen war, bestimmten wir das kinetische Verhalten des Systems 1/2 in verschiedenen Temperaturbereichen (-35 bis $+35^\circ\text{C}$).

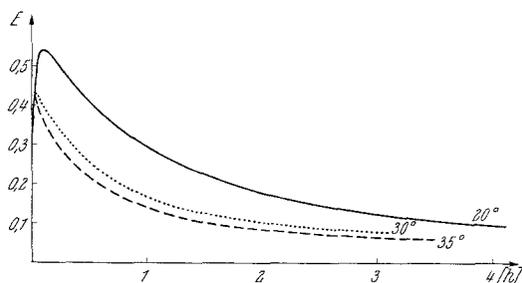
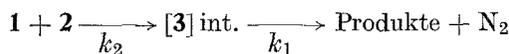


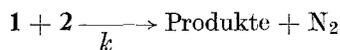
Abb. 1. Extinktionsverlauf des intermediären 1-Pyrazolins [3] int. während der Reaktion A in Di-n-butyläther

Schema 3. Reaktionen A bis C

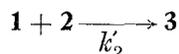
Reaktion A: 20 bis 35°C^a



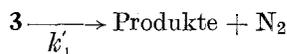
Reaktion A': 20 bis 35°C^a



Reaktion B: -35 bis -20°C^a



Reaktion C: 10 bis 30°C^a .



^a In diesem Temperaturbereich wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bestimmt.

Bei 20 bis 35°C setzen sich 1 und 2 zu stickstofffreien Produkten um^{7,8}. Mit Hilfe der UV-Spektroskopie war es möglich, das als Zwischen-

⁹ H. Kisch, O. E. Polansky und P. Schuster, Tetrahedron Letters **1969**, 805.

produkt vermutete Pyrazolin **3** (Tab. 1) im Reaktionsgeschehen unmittelbar nachzuweisen (Abb. 1); aus seinem Konzentrationsverlauf lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 der Reaktion A bestimmen (Reaktion A). Aus der Konzentrationsabnahme von **2** ergibt sich eine Bruttogeschwindigkeitskonstante k (Reaktion A').

In dem Bereich von -35 bis -20°C bildet sich aus **1** und **2** das 1-Pyrazolin **3** (Reaktion B). Aus der kinetischen Untersuchung wird die Bildungsgeschwindigkeitskonstante k_2' zugänglich.

Bei 10 bis 30°C zersetzt sich das Pyrazolin **3** zu stickstofffreien Produkten (Reaktion C). Durch Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeit erhält man die Konstante k_1' .

In Schema 3 sind die untersuchten Reaktionen A, A', B und C zusammengefaßt.

Experimenteller Teil

Substanzen: Als Lösungsmittel diente absol. Di-n-butyläther; nur für die Reaktion B mußte wegen der geringen Löslichkeit von **3** Diäthyläther verwendet werden. Die Herstellung von **1** und **2** erfolgte nach Literaturangaben⁷.

Darstellung von 3-äthoxycarbonyl-1,2-diaza-7,9-dioxo-4-isopropyl-spiro-[4,5]dec-1-en-6,10-dion (3)

2 g **1** werden in Äther gelöst, bei -30°C mit 10 g **2** versetzt und bei dieser Temp. drei Tage stehengelassen; gegen Reaktionsende beginnt **3** auszufallen. Nach Entfernen des Äthers im Hochvakuum bei -30°C und nach Umkristallisieren des Rückstandes aus Methanol (-40°C) erhält man reines **3**, Schmp. $36-39^\circ\text{C}$ (Gasentwicklung). In Lösung zersetzt sich **3** bereits bei -20°C . Sein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab. 1) beweist die vorgeschlagene Struktur **3**, in der sich die Isopropyl- zur Äthoxycarbonylgruppe in *trans*-Stellung befindet ($J_{bc} = 11\text{ Hz}$). Das UV-Spektrum zeigt eine dem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der Azogruppe zugeordnete Absorptionsbande¹⁰ bei $30\ 200\text{ cm}^{-1}$.

Kinetische Messungen

Die UV-Absorptionsspektren von **1**, **2**, **3** und deren Reaktionsprodukten unterscheiden sich so deutlich, daß die Konzentrationsänderung von **2** und **3** durch Extinktionsmessung verfolgt werden kann. Die Meßordnung bestand aus einem UV-Spektroskop (Zeiss PMQ II) mit thermostatisierbaren Vakuummantelquarküvetten (Fa. Hellma), wobei die Temperatur durch einen Kryostat auf $\pm 0,5^\circ\text{C}$ genau geregelt war.

Reaktionen A' und B: Nach Vermischen äquimolarer Mengen (je 1 ml 0,1*M*-Lösungen) von **1** und **2** in der Küvette wird jeweils die Extinktionsabnahme von **2** bei $26\ 000\text{ cm}^{-1}$ ($\varepsilon = 14$) über zwei bis drei Halbwertszeiten gemessen. Beide Reaktionen verlaufen nach einem Geschwindigkeitsgesetz

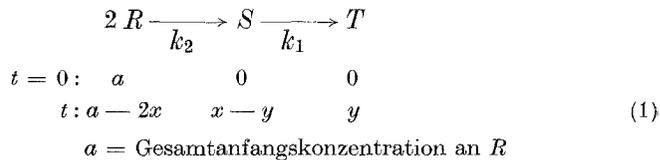
¹⁰ R. J. Crawford, A. Mishra und R. J. Dummel, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 1359 (1966).

zweiter Ordnung, deren Konstanten k' und k_2' nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet wurden (Korrelationskoeffizient $r > 0,99$).

Reaktion C: 2 ml einer bei -30°C hergestellten Lösung von **3** in Di-n-butyläther werden in die Küvette eingefüllt. Nach Temperaturnausgleich wird die Extinktionsabnahme bei $30\ 200\ \text{cm}^{-1}$ gemessen. Die Thermolyse von **3** gehorcht einem Zeitgesetz erster Ordnung. Aus den Werten von $\log(E_t - E_\infty)$ ergeben sich mit Hilfe der oben erwähnten Ausgleichsrechnung die Geschwindigkeitskonstanten k_1' ($r > 0,999$).

Reaktion A: Nach der für die Reaktionen A' und B beschriebenen Arbeitsmethode wird die Extinktion bei $30\ 200\ \text{cm}^{-1}$ in Abhängigkeit von der Zeit gemessen (Abb. 1).

Für den bei gleichen Ausgangskonzentrationen an **1** und **2** vorliegenden Fall einer Folgereaktion des Typs



lauten die kinetischen Gleichungen:

$$\frac{d(a-2x)}{dt} = -k_2(a-2x)^2 \quad (2a)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1(x-y) \quad (2b)$$

Die Lösung wurde von Chien¹¹ angegeben:

$$y = \frac{a}{2} [1 - e^{-x(\tau-1)} - x e^{-x\tau} \{ Ei^*(x\tau) - Ei^*(x) \}] \quad (3a)$$

Hierbei haben x , τ und Ei^* folgende Bedeutung:

$$x = \frac{k_1}{ak_2}$$

$$\tau = 1 + ak_2t \quad (3b)$$

$$Ei^*(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^t}{t} dt$$

Da bei der Reaktion A nicht das Entstehen des Endproduktes, sondern die Extinktionsänderung der Reaktionslösung verfolgt wird, ist es erforderlich, einen Ausdruck für die Pyrazolinkonzentration bzw. für die Gesamttextinktion der Lösung herzuleiten. Durch Integration von Gl. (2a) erhält man zunächst

$$a - 2x = \frac{a}{1 + ak_2t} \quad (4a)$$

¹¹ Jen-Yuan Chien, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2256 (1948).

und daraus mit Gl. (3b)

$$x = \frac{a(\tau - 1)}{2\tau}. \quad (4b)$$

Somit ergibt sich für die Pyrazolinkonzentration p

$$p = x - y = \frac{a}{2} \left[e^{-x(\tau-1)} - \frac{1}{\tau} + \left\{ x e^{-x\tau} [Ei^*(x\tau) - Ei^*(x)] \right\} \right]. \quad (5)$$

Aus numerischen Gründen ist es zweckmäßig, den Ausdruck in der geschweiften Klammer von Gl. (5) umzuwandeln in

$$\int_x^{x\tau} \frac{e^{-(x\tau-\xi)}}{\xi} d\xi$$

und in dieser Form durch eine 24-Punkt-Gauß-Integration numerisch zu berechnen.

Beim Ansatz für die Extinktion der Gesamtlösung ist zu berücksichtigen, daß die Komponenten **1** und **2** bei $30\,200\text{ cm}^{-1}$ einen geringen Beitrag zur Absorption ($\varepsilon_1 = 0,92$ und $\varepsilon_2 = 5,2$) liefern. Die Gesamttextinktion $E_{\text{theor.}}$ setzt sich somit zusammen aus:

$$E_{\text{theor.}} = \left[p \cdot \varepsilon_3 + \frac{a}{2} \cdot \frac{1}{\tau} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \right] \cdot d, \quad (6)$$

wobei mit d die Schichtdicke bezeichnet wird.

Die Funktion $E_{\text{theor.}}$ wurde an die experimentellen Werte der Extinktion nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepaßt, um die bestmöglichen Werte sowohl für die Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_1 als auch für den wegen der thermischen Labilität von **3** nicht direkt bestimmten Extinktionskoeffizienten ε_3 zu errechnen*. Die angelegenen Werte stimmen mit den gemessenen Extinktionen sehr gut überein ($r > 0,999$). Als Beispiel wird in Tab. 2 das Ergebnis für die Reaktion A bei 30°C angegeben.

Ergebnisse und Diskussion

Tab. 3 enthält die für die Reaktionen A, A', B und C errechneten Geschwindigkeitskonstanten. Der mittlere Fehler der Parameter wurde unter der Annahme einer Normalverteilung der Meßfehler abgeschätzt.

Im Arrheniusdiagramm (Abb. 2) liegen die Konstanten k_2' der Pyrazolinbildung für die Reaktion B auf derselben Geraden wie die Bildungskonstanten k_2 für den Zwischenkörper $[3]_{\text{int.}}$ der Reaktion A. Damit wird erhärtet, daß die Verbindung $[3]_{\text{int.}}$ identisch ist mit dem rein dargestellten 1-Pyrazolin **3** und daß die Pyrazolinbildung den ersten Teilschritt der Folgereaktion A darstellt. Auf derselben Geraden wie die Konstanten k_2' und k_2 liegen überdies die Bruttogeschwindigkeits-

* Die numerischen Rechnungen wurden auf einer elektronischen Rechanlage PDP-10/40 am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr, durchgeführt.

Tabelle 2. Berechneter und gemessener Extinktionsverlauf des intermediären 1-Pyrazolins 3 in Di-n-butyläther bei 30°C

Min.	$E_{exp.}$	$E_{theor.}$	Fehler	Min.	$E_{exp.}$	$E_{theor.}$	Fehler	Min.	$E_{exp.}$	$E_{theor.}$	Fehler
0,25	0,350	0,350	0,000	7,5	0,384	0,383	— 0,001	45	0,203	0,205	0,002
0,5	0,380	0,380	0,000	8	0,379	0,379	0,000	50	0,193	0,193	0,000
0,75	0,400	0,400	0,000	9	0,373	0,371	— 0,002	55	0,180	0,182	0,002
1,0	0,412	0,413	0,001	10	0,368	0,363	— 0,005	63	0,167	0,167	0,000
1,25	0,420	0,421	0,001	11	0,358	0,355	— 0,003	70	0,155	0,156	0,001
1,5	0,426	0,426	0,000	12	0,352	0,348	— 0,004	75	0,147	0,149	0,002
1,75	0,430	0,428	— 0,002	13	0,345	0,341	— 0,004	80	0,139	0,142	0,003
2,0	0,430	0,429	— 0,001	14	0,338	0,334	— 0,004	85	0,134	0,136	0,002
2,25	0,430	0,429	— 0,001	15	0,333	0,328	— 0,005	90	0,128	0,130	0,002
2,5	0,428	0,428	0,000	16	0,329	0,321	— 0,008	95	0,124	0,125	0,001
2,75	0,426	0,426	0,000	18	0,315	0,310	— 0,005	102	0,118	0,119	0,001
3,0	0,425	0,424	— 0,001	20	0,303	0,298	— 0,005	115	0,114	0,108	— 0,006
3,25	0,420	0,422	— 0,002	22	0,284	0,288	0,004	120	0,103	0,105	0,002
3,5	0,418	0,420	0,002	24	0,282	0,278	— 0,004	125	0,100	0,101	0,001
3,75	0,416	0,418	0,002	26	0,273	0,269	— 0,004	131	0,097	0,097	0,000
4,0	0,413	0,415	0,002	28	0,265	0,261	— 0,004	135	0,094	0,095	0,001
4,5	0,406	0,411	0,005	30	0,255	0,253	— 0,002	141	0,091	0,092	0,001
5,0	0,403	0,406	0,003	32	0,247	0,245	— 0,002	145	0,090	0,090	0,000
5,5	0,398	0,401	0,003	34	0,239	0,238	— 0,001	160	0,084	0,083	— 0,001
6,0	0,394	0,397	0,003	36	0,232	0,232	0,000	170	0,080	0,079	— 0,001
6,5	0,391	0,392	0,001	38	0,225	0,225	0,000				
7,0	0,388	0,388	0,000	40	0,219	0,219	0,000				

$$k_1 = (24,5 \pm 1,2) \cdot 10^{-3} [\text{Sek.}^{-1}], k_2 = (6,54 \pm 0,07) \cdot 10^{-3} [1 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Sek.}^{-1}], \varepsilon_3 = 216 \pm 11, \tau = 0,9991.$$

Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen A bis C

Reaktion	°C	$10^3 \cdot k_j$ [l. Mol ⁻¹ · Sek. ⁻¹]	$10^3 \cdot k_j$ [Sek. ⁻¹]	Meßmethode
		<i>k</i>		
A'	20	4,09		Extinktion von 2
	25	5,67		
	30	6,06		
	35	10,0		
		<i>k₂</i>	<i>k₁</i>	
A	20	3,94 ± 0,03 ^a	7,03 ± 0,1 ^a	Extinktion von inter- mediärem 3
	30	6,54 ± 0,07 ^a	24,5 ± 1,2 ^a	
	35	8,32 ± 0,03 ^a	35,6 ± 2 ^a	
		<i>k₂'</i>		
B	— 20	0,246		Extinktion von 2
	— 25	0,118		
	— 30	0,080		
	— 35	0,050		
			<i>k₁'</i>	
C	10		2,00	Extinktion von 3
	15		3,41	
	20		6,96	
	25		12,2	
	30		23,6	

^a mittlerer Fehler

konstanten k der Reaktion A' ($r = 0,999$): dies bedeutet, daß die Größen k_2 , k_2' und k ein und dieselbe Reaktion beschreiben, nämlich die Umsetzung von **1** und **2** zum Pyrazolin **3**, und daß dieser Schritt für die Folgereaktion A geschwindigkeitsbestimmend ist. Im Einklang damit steht, daß im Temperaturbereich der Reaktion A der Zerfall des Pyrazolins viel rascher erfolgt als seine Bildung; es ist $k_2 c \ll k_1$. Damit wird klar, warum bei Raumtemperatur für die Reaktion A' sowohl über die manometrische Stickstoffmessung als auch über die Extinktionsabnahme von **2** ein Zeitgesetz zweiter Ordnung ermittelt wurde: nach beiden Methoden wird nur der geschwindigkeitsbestimmende Schritt erfaßt, während durch die direkte Beobachtung des kurzlebigen 1-Pyrazolins in der Reaktion A sowohl der Beweis für die Folgereaktion als auch die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten für beide Teilschritte möglich ist.

Die Geraden für die Zerfallskonstanten k_1 des Zwischenkörpers [**3**]_{int.} (Reaktion A) und für die Zersetzungskonstanten k_1' (Reaktion C) fallen

im Arrheniusdiagramm gleichfalls zusammen; diese Konstanten sind daher derselben Reaktion zuzuordnen, nämlich dem Zerfall des 1-Pyr-azolins 3.

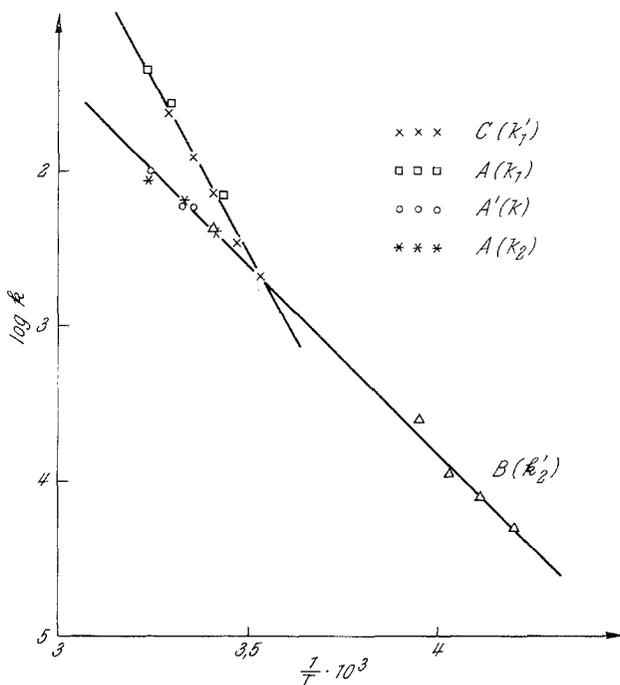


Abb. 2. Arrheniusdiagramm der Reaktionen A, A', B und C

Tabelle 4. Aktivierungsgrößen der Reaktion A in Di-n-butyl-äther bei 20° C

Teilschritt	ΔH^\ddagger [kcal/Mol]	ΔS^\ddagger [cal/Grad · Mol]	Meßmethode
B	8,5	— 39,9	N ₂ -Entwicklung in Reaktion A ⁸
B	9,7 ± 0,5 ^a	— 36,2 ± 1,7 ^a	Extinktion von 2 in Reaktion A'
C	20,7 ± 0,5 ^a	+ 2,3 ± 1,7 ^a	Extinktion von 3 in Reaktion C

^a mittlerer Fehler

Die Übereinstimmung der Bildungskonstanten k_2 und k_2' einerseits sowie der Zerfallskonstanten k_1 und k_1' andererseits beweisen eindeutig, daß die Reaktion von 1 mit 2 nach dem in Schema 3 angegebenen

Folgemechanismus (Reaktion A) abläuft: im ersten, geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt, einer 1,3-dipolaren Cycloaddition, entsteht das thermisch instabile 1-Pyrazolin **3**, welches dann einer schnellen Thermolyse in die Endprodukte unterliegt. Tatsächlich fallen die für beide Teilschritte bestimmten Aktivierungsparameter in den für die Bildung bzw. Zersetzung von 1-Pyrazolinen charakteristischen Bereich^{2, 12} (Tab. 4).

Auf Grund dieser Befunde wird ein Vorliegen des Mechanismus 2, also der direkten Bildung des stickstofffreien Zwitterions **Z**, eindeutig ausgeschlossen.

Isobutylidenmeldrumsäure (**1**) bzw. Diazoessigester (**2**) sind charakteristische Beispiele für Olefine des Typs $RCH=CXY$ mit elektronenziehenden Substituenten *X* und *Y* bzw. für Diazoalkane; man kann daher die am System **1/2** erzielten Ergebnisse verallgemeinern und annehmen, daß die Reaktion zwischen polaren Olefinen, auch solchen mit *Lewis*säurecharakter, und Diazoalkanen zu stickstofffreien Verbindungen über intermediäre 1-Pyrazoline abläuft.

¹² *R. J. Crawford* und *A. Mishra*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 3963 (1966).