

## Zu den Umlagerungsreaktionen des Acetyl-benzoylcarbens

Klaus-Peter Zeller

Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen,  
D-7400 Tübingen 1, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 14. August 1978. Angenommen 5. September 1978)

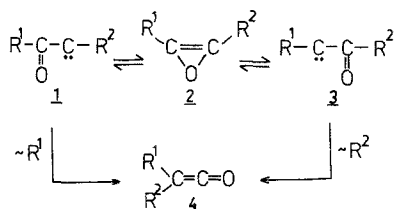
### *On the Rearrangement Reactions of Acetyl-benzoylcarbene*

Labelled acetyl-benzoylcarbene (**13**) formed by photolytic nitrogen elimination from [2-<sup>13</sup>C]1-phenyl-2-diazo-1,3-butadione (**8**) rearranges in the presence of ethanol to ethyl 2-phenylacetoacetate (26%) and ethyl 2-benzoylpropionate (74%). The <sup>13</sup>C-labelling in ethyl 2-phenylacetoacetate is found to the extent of ca. 58% in the ester carbonyl function (**20**) and to ca. 42% in the adjacent tertiary carbon atom (**21**). This proves the isomerisation of carbene **13** to carbene **11** via the intermediate acetyl-phenyloxirene (**12**). The [1-<sup>13</sup>C]-labelled ester **20** is formed by acetyl migration in **11** to the ketene **16** and subsequent addition of ethanol. In contrast, ethyl 2-benzoylpropionate is exclusively generated by migration of the methyl group in carbene **13** since it contains the complete <sup>13</sup>C-labelling at the tertiary carbon atom (**22**).

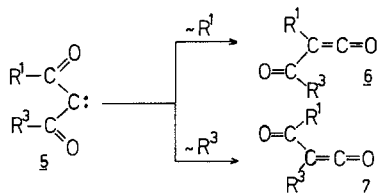
(Keywords: Carbene—carbene rearrangement; Oxirene participation; Photolysis, [2-<sup>13</sup>C]1-phenyl-2-diazo-1,3-butadione; Wolff rearrangement)

### Einleitung

Acyclische  $\alpha$ -Oxocarbene (**1**) zeigen bei photochemischer Reaktionsführung als Begleitreaktion zur Wolff-Umlagerung eine Carben-Carben-Umlagerung, die über die potentiell antiaromatischen Oxirene (**2**) verläuft<sup>1,2</sup>. Je nach Substituenten und Reaktionsbedingungen erleiden bis zu 70% des ursprünglichen Carbens **1** auf diese Weise eine Umwandlung zum isomeren Carben **3** bevor die Umlagerung in das Keten **4** einsetzt<sup>3</sup>.



Tritt an Stelle von  $R^2$  ein weiterer Acylrest, so gelangt man zu Diacylcarbenen **5**, die häufig zur Ermittlung der relativen Wanderungsfähigkeiten verschiedener Gruppen  $R^1$  und  $R^3$  bei der *Wolff*-Umlagerung herangezogen wurden<sup>2,4</sup>.

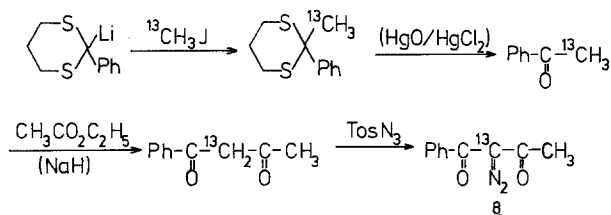


Findet wie bei den einfachen  $\alpha$ -Oxocarbenen als Begleitreaktion zur *Wolff*-Umlagerung eine Isomerisierung in Oxirene statt, so wäre die Aussagekraft derartiger Untersuchungen betroffen, weil nun durch die Beteiligung weiterer, zu **5** isomerer Carbene die Ketene **6** und **7** (bzw. deren Abfangprodukte) nicht nur durch Wanderungen von  $R^1$  und  $R^3$  gebildet werden können.

In der vorliegenden Studie werden die Verhältnisse am Beispiel des Acetyl-benzoylcarbens (**5**,  $R^1 = Ph$ ,  $R^3 = CH_3$ ) untersucht, das zum Nachweis möglicher Carben-Carben-Umlagerungen am Carben-Kohlenstoff  $^{13}C$ -markiert ist.

### Ergebnisse und Diskussion

Als Vorstufe zu markiertem Acetyl-benzoylcarben (**13**) dient [2- $^{13}C$ ]1-Phenyl-2-diazo-1,3-butadion (**8**), das ausgehend von  $^{13}C$ -Methyliodid auf folgendem Weg gewonnen wird.



Durch nucleophile Acylierung<sup>5</sup> des  $^{13}C$ -Methyliodids mit 2-Lithium-2-phenyl-1,3-dithian erhält man über [Methyl- $^{13}C$ ]2-Methyl-2-phenyl-1,3-dithian [Methyl- $^{13}C$ ]Acetophenon, das im nächsten Schritt durch Esterkondensation [2- $^{13}C$ ]1-Phenyl-1,3-butadion ergibt. Diazogruppen-Übertragung<sup>6</sup> mit *p*-Tolylsulfonylazid führt schließlich zur gewünschten, markierten 2-Diazo-1,3-dicarbonyl-Verbindung **8** (96%  $^{13}C$  in C-2).

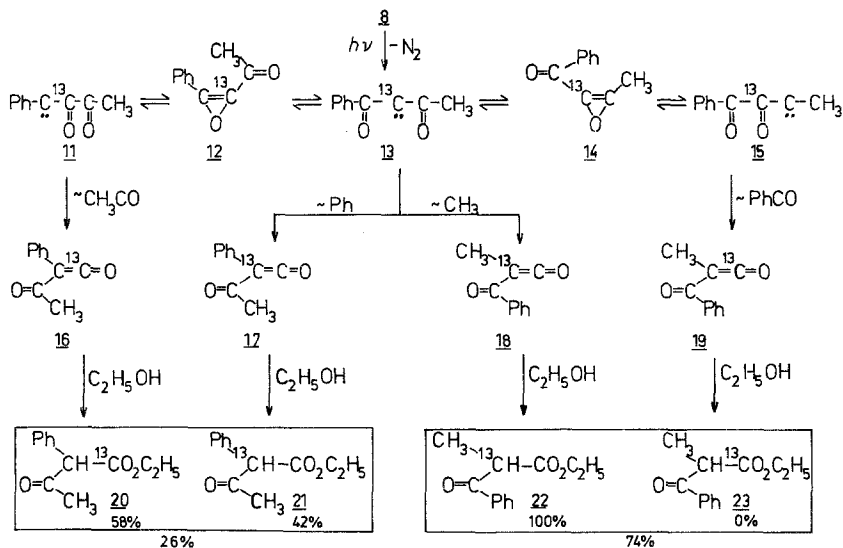
Die photochemische *Wolff*-Umlagerung (Quecksilber-Niederdruckbrenner,  $\lambda = 254$  nm) von unmarkiertem **8** in Dioxan/Ethanol (1:1)





relative Wanderungsfähigkeit der Phenylgruppe bei der photochemischen *Wolff*-Umlagerung bisher überschätzt wurde<sup>4</sup>. Gleichzeitig ist damit die intermediäre Bildung des Acetyl-phenyloxirens (**12**) belegt.

Der 2-Benzoylpropionsäure-ethylester geht demgegenüber im Rahmen der erzielten Meßgenauigkeit vollständig aus dem primären Carben **13** durch Wanderung der Methylgruppe hervor. Daraus ist zu



folgern, daß sich entweder das Gleichgewicht  $\mathbf{13} \rightleftharpoons \mathbf{14} \rightleftharpoons \mathbf{15}$  nicht einstellt oder, daß das Carben-Isomere **15** zwar entsteht, die Wanderung der Benzoylgruppe jedoch mit der Rückreaktion zu **13** nicht konkurrieren kann.

Beim Studium markierter  $\alpha$ -Oxocarbene vom Typ **1** und **3** wurde bereits gefunden, daß das Ausmaß der Isotopenverteilung in den *Wolff*-Umlagerungsprodukten sehr empfindlich gegenüber Änderungen in den Substituenten ist<sup>3</sup>. Dabei spielt die Wanderungsfähigkeit der Reste  $R^1$  und  $R^2$  ebenso eine Rolle wie der Einfluß dieser Substituenten auf die relative Stabilität der einzelnen Zwischenstufen in Carben-Oxiren-Carben-Gleichgewicht. Wie die vorliegende Untersuchung zeigt, gilt ähnliches auch für das Dioxocarben **13**, das zwar den Reaktionsweg  $\mathbf{13} \rightarrow \mathbf{12} \rightarrow \mathbf{11} \rightarrow \mathbf{16}$  beschreitet, die analoge Reaktionsfolge zu **19** jedoch nicht eingeht.

*Anmerkung bei der Korrektur:* Bei der Photolyse von 1,4-Diazo-2,3-butadion in einer Tieftemperaturmatrix ( $T < 10\text{ K}$ ) unterliegt nach der Eliminierung von  $\text{N}_2$  ebenfalls eine Gruppe mit einem Carbonyl-Kohlenstoff als

wanderndem Zentrum der *Wolff*-Umlagerung. *G. Maier*, Vortrag anlässlich der Tagung der Fachgruppe Photochemie der Ges. Dtsch. Chemiker, Mülheim/R., 23./24. 11. 1978.

### Dank

Die in dieser Arbeit wiedergegebenen Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Ze 143/3) und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

### Experimenteller Teil

Die PFT- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden an einem Bruker-WH 90-Gerät (22,63 MHz) erhalten. Die massenspektrometrischen Messungen erfolgten an Varian MAT-Instrumenten vom Typ 711A bzw. 112S. Die Isotopenanreicherung wurde jeweils bei der niedrigsten Elektronenenergie, die gerade noch einen ausreichenden Gesamtionenstrom produzierte (10 bis 12 eV), bestimmt. Für die GC-Bestimmungen wurde ein Gaschromatograph der Fa. Carlo Erba (FTV 2150), der mit einer gepackten Apiezonssäule ausgerüstet war, verwendet (Ofentemperatur 200 °C, Einlaßtemperatur 205 °C).

#### [Methyl- $^{13}\text{C}$ ]Acetophenon

1,38 g (7,05 mmol) 2-Phenyl-1,3-dithian<sup>9</sup> werden in 15 ml absol. Tetrahydrofuran unter Stickstoff bei einer Temperatur von  $-30$  bis  $-40$  °C mit 3,4 ml 20% Butyllithium in Hexan versetzt. Nachdem man über Nacht im Kältebad belassen hat, gibt man unter Schütteln 1 g  $^{13}\text{C}$ -Methyliodid (96%  $^{13}\text{C}$ , 7 mmol) hinzu und läßt einen Tag unter Stickstoff stehen. Danach wird in 50 ml Wasser gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen über Kaliumcarbonat erhält man 1,5 g (100%) [Methyl- $^{13}\text{C}$ ]1-Methyl-1-phenyl-1,3-dithian als Öl. MS (70 eV):  $m/e = 211$  ( $M^+$ , 96%  $^{13}\text{C}$ ).

1,4 g (7 mmol) des rohen 1,3-Dithians, 4,3 g Quecksilberchlorid und 1,7 g Quecksilberoxid werden in 50 ml 85% Methanol 1 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Filtration und gründlichem Waschen des Filtrückstandes mit Ether wird mit 100 ml gesättigter Kochsalz-Lösung versetzt und wiederholt mit Ether ausgeschüttelt. Der Etherauszug wird über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend über ca. 100 g Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Ausb. 0,78 g (97%); MS (70 eV):  $m/e = 121$  ( $M^+$ , 96%  $^{13}\text{C}$ ).

#### [2- $^{13}\text{C}$ ]1-Phenyl-1,3-butadion

0,75 g markiertes Acetophenon werden nach dem üblichen Verfahren<sup>10</sup> der Esterkondensation mit Essigsäure-ethylester unterworfen. Das Rohprodukt wird durch Chromatographie an einer kleinen Kieselgel-Säule mit Benzol als Elutionsmittel gereinigt. Ausb. 0,69 g (61%), Schmp. 61 °C; MS (70 eV):  $m/e = 163$  ( $M^+$ , 96%  $^{13}\text{C}$ ).

#### [2- $^{13}\text{C}$ ]1-Phenyl-2-diazo-1,3-butadion (8)

Aus 0,64 g markiertem 1,3-Diketon erhält man durch Diazogruppen-Übertragung nach *Regitz*<sup>6</sup> und anschließender Umkristallisation aus 1,5 ml Ethanol bei  $-30$  °C 0,65 g **8** (87%), Schmp. 62–64 °C; MS (70 eV):  $m/e = 189$  ( $M^+$ , 96%  $^{13}\text{C}$ ).

*Photolyse von 8*

0,4 g der markierten 2-Diazo-1,3-dicarbonyl-Verbindung **8** werden in 35 ml Dioxan/Ethanol (1:1) unter Spülung mit Reinstickstoff mit einem Quecksilber-Niederdruckbrenner (Hanau TNK 6/20) bestrahlt. Nachdem alles Diazoketon umgesetzt ist (DC-Test) wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand an 50 g Kieselgel mit Petrolether (50—70 °C)/Ether (5:1) in 2-Benzoylpropionsäure-ethylester (0,21 g = 48 %) und 2-Phenylacetessigsäure-ethylester (0,08 g = 18 %) zerlegt. Die <sup>13</sup>C-Verteilung wird in beiden Produkten <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch ermittelt.

*Hydrolyse der Photolyseprodukte*

Die säulenchromatographisch getrennten, isomeren Ester werden mit 5—10 ml halbkonzentrierter Salzsäure 4 h zum Rückfluß erhitzt. Die entstandenen Ketone werden mit Ether extrahiert. Nach gaschromatographischer Identifizierung wird die verbliebene <sup>13</sup>C-Anreicherung massenspektrometrisch ermittelt.

**Literatur**

- <sup>1</sup> a) *C. Wentrup*, Fortschr. Chem. Forsch. **62**, 173 (1976); b) *W. M. Jones* und *U. H. Brinker*, in: *A. P. Marchand* und *R. E. Lehr*, Pericyclic Reactions, Vol. 1, S. 165. New York: Academic Press. 1977.
- <sup>2</sup> *H. Meier* und *K.-P. Zeller*, Angew. Chem. **87**, 52 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 32 (1975).
- <sup>3</sup> *K.-P. Zeller*, Angew. Chem. **89**, 827 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 781 (1977); Chem. Ber., im Druck, und dort zitierte Literatur.
- <sup>4</sup> *R. Müller*, *K.-P. Zeller* und *H. Meier*, Chem.-Ztg. **102**, 107 (1978).
- <sup>5</sup> *D. Seebach*, Synthesis **1969**, 22.
- <sup>6</sup> *M. Regitz*, Synthesis **1972**, 369.
- <sup>7</sup> *J. Ratusky* und *F. Sorm*, Chem. Listy **51**, 1091 (1957); Chem. Abstr. **51**, 13 843 a (1957).
- <sup>8</sup> *S. Bien* und *Y. Segal*, J. Org. Chem. **42**, 1685 (1977).
- <sup>9</sup> *D. Seebach*, *B. W. Erickson* und *G. Singh*, J. Org. Chem. **31**, 4303 (1966).
- <sup>10</sup> Organikum, 14. Aufl., S. 519. Berlin: VEB Verlag der Wissenschaften. 1974.