

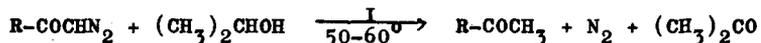
DIE DURCH RADIKALE AUSGELÖSTE
"REDUKTIVE ELIMINIERUNG VON DIAZOSTICKSTOFF"¹
AUS DIAZOCARBONYL- UND DIAZOSULFONYLVERBINDUNGEN

Leopold Horner und Helmut Schwarz

Aus dem Institut für Organische Chemie der Univer-
sität Mainz

(Received 21 May 1966)

DIE reduktive Eliminierung von Diazostickstoff aus Diazocar-
bonyl- und Diazosulfonylverbindungen läßt sich mit Diäthyl-
peroxy-dicarbonat (I) als Radikalquelle in Isopropylalkohol
als Lösungsmittel und Wasserstoffspender im Sinne einer Radi-
kalkettenreaktion verwirklichen:



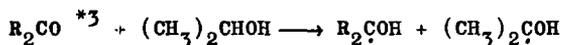
Einen Teil der bisher erhaltenen Ergebnisse zeigt die Tabelle.
Es sind zwei für eine Radikalkettenreaktion typische Kriterien
vorhanden:

1. Bereits "katalytische" Mengen von I genügen, um nach einer
kurzen Inhibitionszeit, in Temperaturbereichen, bei denen die
Diazoverbindungen noch stabil sind, eine vollständige Stick-
stoffentbindung auszulösen. In den meisten Fällen können die
Produkte der reduktiven Eliminierung von Diazostickstoff,
Aceton und das Reduktionsprodukt, in hohen Ausbeuten isoliert
werden.

p-Chinon und elementarer Sauerstoff sowie Aromaten mit Nitrogruppen sind starke Inhibitoren.

Auch bei der Photolyse von Diazoacetophenon entstehen in Abhängigkeit von der Natur des Alkohols wechselnde Mengen an homologem Ester (Wolff-Umlagerung) und Acetophenon (Reduktive Eliminierung von Diazostickstoff), wie Padwa und Layton² kürzlich fanden. Mit Michler's Keton als Sensibilisator entstehen in Isopropylalkohol nur noch geringe Mengen an homologem Ester und mehr als 300 mal soviel an Acetophenon.

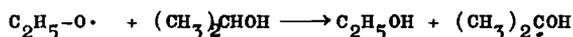
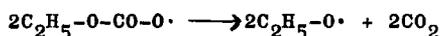
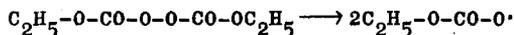
Die beiden Autoren sehen in der Bildung von Acetophenon einen Hinweis auf intermediär entstehendes Diazoacetophenon im Triplettzustand, das radikalisch zu Acetophenon abreagieren sollte. Unsere Versuche (siehe Tabelle) zeigen aber, daß diese Deutung nicht zutrifft. Es ist vielmehr anzunehmen, daß der Sensibilisator (Michler's Keton oder auch spurenweise gebildetes Acetophenon) in bekannter Weise mit Isopropylalkohol Radikale bildet, welche im Sinne einer Radikalkettenreaktion die Zersetzung der Diazoverbindungen auslösen.



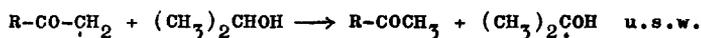
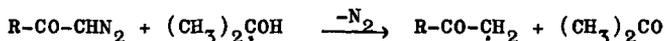
Entsprechendes gilt auch für die Photolyse des Bis-phenylsulfonyl-diazomethans in Alkoholen, bei der J. Diekmann³ in Abhängigkeit von der Natur des Alkohols wechselnde Mengen an Äther (Einschiebungsprodukt) und Reduktionsprodukt (reduktive Eliminierung des Diazostickstoffs) gefunden hat.

Für die durch Radikale ausgelöste reduktive Eliminierung von Diazostickstoff schlagen wir folgenden Reaktionsmechanismus vor:

Start⁴:

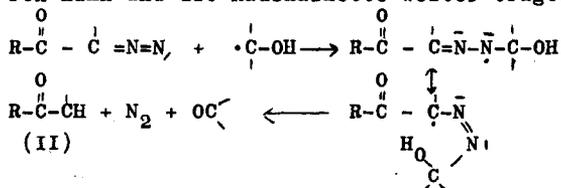


Reaktionskette:



(II)

Möglicherweise lagert sich das 2-Hydroxy-isopropylradikal an die Diazoverbindung zu einem kurzlebigen, radikalischen Zwischenprodukt an, das sich in folgender Weise stabilisieren kann und die Radikalkette weiter trägt:



Versuche mit Diazocyclopentadien, 9-Diazofluoren und Diphenyldiazomethan nahmen einen vom allgemeinen Reaktionsschema abweichenden Verlauf. Wir nehmen an, daß in diesen Fällen die II analog gebauten Zwischenradikale so stark mesomeriestabilisiert sind, daß die Reaktion mit Isopropylalkohol als Wasserstoffdonator unterbleibt. Radikalische Zwischenstufen als Ergebnis einer Redoxreaktion bei der Einwirkung von Diarylperoxyden auf Diazoverbindungen diskutieren auch Fahr und Lind⁵.

Einwirkung von Diäthylperoxy-dicarbonat (I) auf Diazoverbindungen in Isopropylalkohol

Diazoverbindung jeweils 10 mMol	I mg	Temp. o C	Inhib. Zeit Min.	Versuchs- dauer Min.	N ₂ % d.Th.	Aceton % d.Th.	Redukt. Prod. % d.Th.
C ₆ H ₅ COCHN ₂	250 (1,25 mMol)	50	5	54	100	88	96
"	250	40	5	130	45	-	-
" *	250 + 400	60	50	90 + 30	4 100	-	-
" **	250 + 2x500	60	80	60 + 120	0 100	-	-
P-NO ₂ C ₆ H ₄ COCHN ₂	250 + 850	50 70	22	60 + 195	10 100	90	83
C ₆ H ₅ COCHN ₂ + 10 mMol C ₆ H ₅ NO ₂	250	60	10	50	10	-	-
4-CH ₃ OC ₆ H ₄ COCHN ₂	250	50	4	55	100	95	95
(C ₆ H ₅ SO ₂) ₂ CN ₂	250	50	4	75	100	94	93

* mit 20 mg (0,18 mMol) p-Chinon

** Reaktionslösung und Reaktionsraum mit Sauerstoff gespült

Wenn man aber von einer kürzlich erschienenen Arbeit von Gale, Middleton und Krespan⁶ absieht, in der die möglicherweise über Radikale verlaufende Thermolyse von Bis-trifluormethyl-diazomethan in Cyclohexan bei 150^o beschrieben wird, so wurde in der vorliegenden Untersuchung erstmalig schlüssig gezeigt, daß die reduktive Eliminierung von Diazostickstoff unter schonenden Bedingungen mit klassischen Radikalinitiatoren und Alkoholen als Wasserstoffdonatoren im Sinne einer Radikalkettenreaktion gelingt.

Literaturhinweise:

- ¹ Zur Definition siehe L.Horner und G.Bauer, Tetrahedron Letters, vorstehende Arbeit
- ² A.Padwa und R.Layton, Tetrahedron Letters, No. 26, pp. 2167 (1965)
- ³ J. Diekmann, J.org.Chemistry 30, 2272 (1965)
- ⁴ L.M.Terman, Russian Chemical Reviews 34, 185 (1965)
- ⁵ E.Fahr und H.Länd, Angew.Chem. 75, 1118 (1963)
- ⁶ D.M.Gale, W.J.Middleton und C.G.Krespan, J.Amer.chem.Soc. 87; 657 (1965)