

UNTERSUCHUNGEN AN DIAZOVERBINDUNGEN, VI. MITTEILUNG: ¹⁾
DIE UMSETZUNG VON DIAZOVERBINDUNGEN MIT AROYLPEROXYDEN.

H.Lind²⁾ und E.Fahr

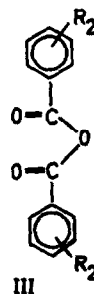
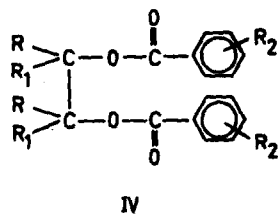
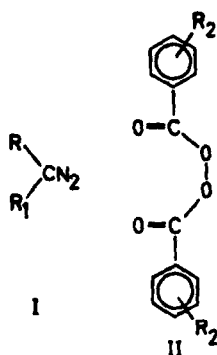
Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Received 4 July 1966)

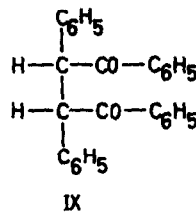
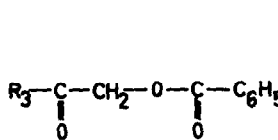
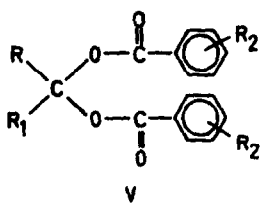
Im Rahmen einer größeren Untersuchung über die Einwirkung von Radikalen auf Diazoverbindungen wurde von uns auch deren Umsetzung mit den Diaroylperoxyden II untersucht³⁾. Erhitzt man diese in Gegenwart von Diazofluoren Ia, so entstehen Fluorenone, die entsprechenden Säureanhydride III sowie bei Verwendung von Iia-e die Di-biphenylen-Verbindungen IVa-e (mit $R/R_1=Fl$ =Fluoren-Rest) (s. Tabelle). Verwendet man die NO_2 -substituierten Diaroylperoxyde IIh,i, so erhält man in siedendem Benzol⁴⁾ nicht IV, sondern Vh,i (Vh: 16, Vi: 60 % d.Th., bezogen auf das eingesetzte Diazofluoren).

Phenyl-diazomethan Ib, Diphenyl-diazomethan Ic, Benzoyl-diazomethan Id, Diazoessigsäureester Ie und Azibenzil If liefern mit Dibenzoylperoxyd unter N_2 - und CO_2 -Entwicklung folgende Reaktionsprodukte⁵⁾:

Ib: Benzaldehyd (16), etwas Vk, etwas IV (mit $R=C_6H_5$, $R_1=R_2=H$); Ic: VI (48); Id: VIa (50) und Benzoessäure; Ie: VIb (58) und Benzoessäure; If: Diphenylketen, Diphenylessigsäurebenzoessäure-anhydrid (10) und IX (6).



- a: $R/R_1 = \text{Fl}$ a: $R_2 = (p)\text{CH}_3\text{O}$
 b: $R = \text{C}_6\text{H}_5$, $R_1 = \text{H}$ b: $R_2 = (p)\text{CH}_3$
 c: $R = R_1 = \text{C}_6\text{H}_5$ c: $R_2 = \text{H}$ g: $R_2 = (m)\text{Br}$
 d: $R = \text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}$, $R_1 = \text{H}$ d: $R_2 = (p)\text{Cl}$ h: $R_2 = (p)\text{NO}_2$
 e: $R = \text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}$, $R_1 = \text{H}$ e: $R_2 = (p)\text{Br}$ i: $R_2 = (o)\text{NO}_2$
 f: $R = \text{C}_6\text{H}_5$, $R_1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ f: $R_2 = (m)\text{CH}_3\text{O}$



- h: $R/R_1 = \text{Fl}$, $R_2 = (p)\text{NO}_2$
 i: $R/R_1 = \text{Fl}$, $R_2 = (o)\text{NO}_2$
 k: $R_1 = R_2 = \text{H}$, $R = \text{C}_6\text{H}_5$
 l: $R_1 = R = \text{C}_6\text{H}_5$, $R_2 = \text{H}$

- a: $R_3 = \text{C}_6\text{H}_5$
 b: $R_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$

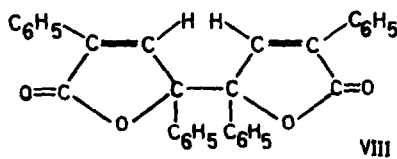
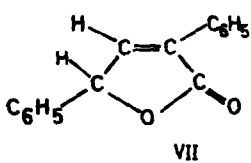


TABELLE: Die Umsetzung von Diazofluoren mit Diaroylperoxyden
(in Benzol bei 80°C)^{d)}

Diaroylperoxyd II ^{a)}	IV ^{b)}	Ausbeuten (% d.Th.)	
		Fluorenon ^{b)}	Anhydrid III ^{c)}
a	a: 80	0	a: 0
b	b: 60	14	b: 15
c	c: 50	20	c: 25
d	d: 30	40	d: 37
e	e: 17	50	e: 52
f	-	79	f: 84
g	-	72	g: 78

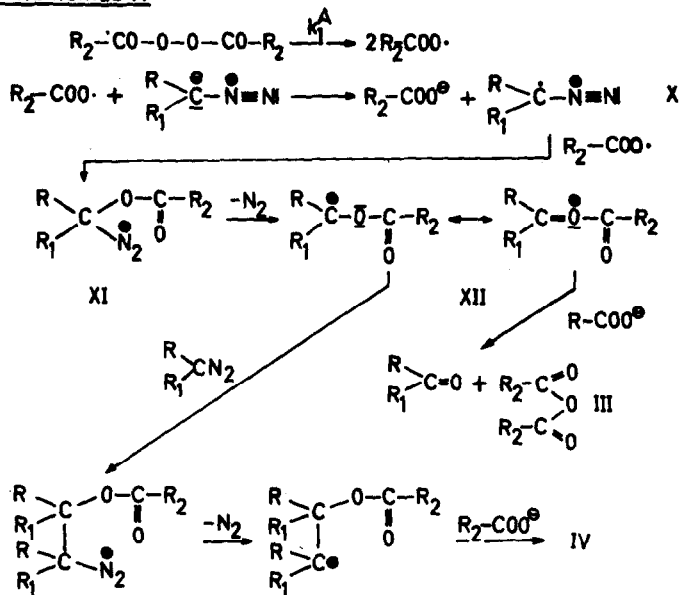
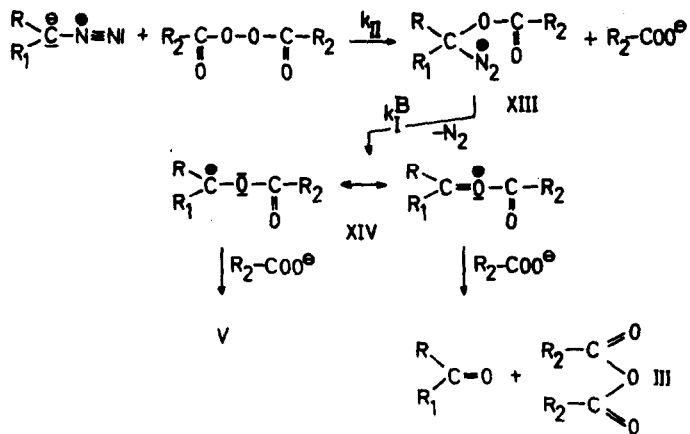
- a) Die Diaroylperoxyde IIa-e wurden im Verhältnis Diazoverbindung/Peroxyd = 2:1, If und Ig im Verhältnis 1:1 umgesetzt. Verwendet man auch bei If und Ig ein Verhältnis 2:1, so erhält man die Hälfte des eingesetzten Diazofluorens unumgesetzt zurück.
- b) Ausb. bezogen auf Diazofluoren.
- c) Ausb. bezogen auf Diaroylperoxyd.
- d) Das Reaktionsgemisch wurde bis zu Beendigung der Gasentwicklung erwärmt.

Die kinetische Untersuchung des Reaktionsablaufes (Bestimmung der N₂- und CO₂-Entwicklung sowie der Abnahme an Diazoverbindung und Diaroylperoxyd) ergab folgende Reaktionsmechanismen:⁶⁾

- 1) Die Umsetzung von Diazofluoren mit den Diaroylperoxyden IIa-g verläuft so, daß primär das Diaroylperoxyd thermisch

in die Aroyloxy-Radikale Ar-COO^\bullet gespalten wird (k_T^A in Anwesenheit und Abwesenheit der Diazoverbindung gleich groß). Diese greifen - vermutlich unter Bildung des Zwischenstoffs X - an der Diazoverbindung an, die dann über XI in N_2 und das Ion XII zerfällt. Von XII führt der Reaktionsablauf entweder zu III oder IV (Mechanismus A).

- 2) Die Reaktivität von Benzoyl-diazomethan, Diazoessigsäureester und Azibenzil reicht nicht mehr zur Reaktion mit den Aroyloxy-Radikalen aus. Dementsprechend verläuft die Umsetzung von Azibenzil als "Carben-Reaktion"¹⁾ (thermische N_2 -Abspaltung und nachfolgende Umlagerung des Keto-carbens zum Diphenylketen). Bei der Umsetzung von Benzoyl-diazomethan oder Diazoessigsäureester in absol. Xylol greifen die Aroyloxy-Radikale nicht die Carbonyl-diazo-Verbindung, sondern das Lösungsmittel unter Bildung von Benzoesäure an, die dann mit der Diazoverbindung VI bildet. Führt man die Umsetzung von Benzoyl-diazomethan in Tetrachloräthylen bei 100° aus, so entstehen dementsprechend die Carben-Folgeprodukte VII und VIII⁷⁾.
- 3) Bei der Umsetzung der NO_2 -substituierten Diaroylperoxyde IIh,1 mit Diazofluoren greift die Diazoverbindung unmittelbar an dem Diaroylperoxyd an (Abnahme an Diaroylperoxyd und Diazofluoren nach II. Ordnung). Vermutlich entsteht der Zwischenstoff XIII, der relativ langsam (N_2 -Entwicklung nach I. Ordnung) in das Ion XIV zerfällt, das jetzt V und III bildet (Mechanismus B).

Mechanismus A:Mechanismus B:

Wir danken dem Fonds der Chemie für die freundliche Gewährung von Forschungsbeihilfen, Herrn Dr.G.Kaupp für seine Hilfe bei der Diskussion der kinetischen Messungen.

- 1) V.Mitteilung: E.Fahr, K.H.Keil, H.Lind und F.Scheckenbach, Z.Naturforsch. 20b, 526 (1965).
- 2) Teil der Dissertation, Univ. Würzburg 1964.
- 3) Die Umsetzung von Sauerstoff-Radikalen mit Diazoverbindungen wurde von E.Müller, A.Moosmayer und A.Rieker, Z.Naturforsch. 18b, 982 (1963) untersucht.
- 4) Bei $+40^{\circ}$ entsteht quantitativ Fluorenon neben o.o'- bzw. p.p'-Dinitro-benzoesäureanhydrid.
- 5) Die Zahlen in Klammern geben die Ausb. in % d.Th. (bezogen auf die eingesetzte Diazoverbindung) an. Die Umsetzungen wurden in absol. Xylol bei folgenden Temperaturen ausgeführt: Ib 120° , Ic und Id bei 100° , Ie bei 110° , If in siedendem Xylol.
- 6) S. dazu Lit.1. Die Abnahme an Diazoverbindung wurde IR-spektroskopisch mittels der asym. Diazo-Valenzschwingungsbande, die Abnahme an Aroylperoxyd durch jodometrische Titration bestimmt.
- 7) Siehe dazu P.Yates und T.J.Clark, Tetrahedron Letters (London) 1961, 435, sowie R.Huisgen, G.Binsch und L.Ghosez, Chem.Ber. 97, 2628 (1964).