

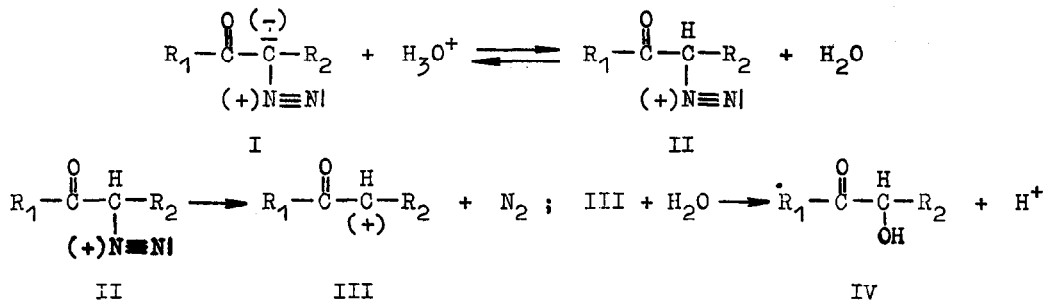
STRUKTUR UND REAKTIVITÄT ALIPHATISCHER DIAZOVERBINDUNGEN, IV. MITTEILUNG
 KINETIK UND MECHANISMUS DER SÄUREKATALYSIERTEN HYDROLYSE
 VON AROYL-DIAZOÄTHANEN (1)

W. Jugelt und L. Berseck

II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität zu Berlin

(Received in Germany 20 November 1967; accepted for publication 16 February 1968)

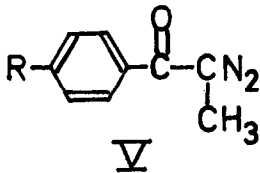
Der Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse von α -Diazocarbonyl-Verbindungen I wird in charakteristischer Weise von der Art des Substituenten R_2 am Diazo-Kohlenstoffatom bestimmt.



Die Ergebnisse der Untersuchung der Hydrolyse von Acyl-diazomethanen (I, $R_2 = \text{H}$) (2, 3) sind nur vereinbar mit dem geschwindigkeitsbestimmenden Zerfall des im vorgelagerten Protonierungsgleichgewicht gebildeten Diazonium-Ions II. Eindeutige kinetische Kriterien zur Entscheidung, ob der Zerfall von II monomolekular zum Carbonium-Ion III (A-1-Mechanismus) oder durch einen bimolekularen Reaktionsschritt $\text{II} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{IV} + \text{N}_2 + \text{H}^+$ (A-2-Mechanismus) erfolgt, liegen bisher nicht vor (4). Im Gegensatz dazu konnten wir in den vorhergehenden Mitteilungen (5, 6, 7) am Beispiel der Aryl-aroyl-diazomethane und des 2-Diazo-acenaphthenons-(1) zeigen, daß die Aryl-Substitution am Diazo-Kohlenstoffatom (I, $R_2 = \text{Aryl}$) zu einer Änderung des Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse führt. In diesen Fällen wird die Protonenübertragung auf das Substrat zum geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt,

dem sich der rasche Zerfall des Diazonium-Ions II zu IV anschließt (A-S₂-Mechanismus). Dies wurde auch durch Untersuchungen von ENGBERTS und Mitarbb. (8) bestätigt.

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß eines Alkylrestes als Substituent am Diazo-Kohlenstoffatom (I, R₂ = CH₃) auf den Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse beschrieben (9). Als Substrate dienten die nach der Me-



- Va R = NO₂
 Vb R = Cl
 Vc R = H
 Vd R = CH₃

thode von FRANZEN (10) synthetisierten Aroyl-diazoäthane Va-d, deren Zerfallsgeschwindigkeit zu IV (R₁ = p-R-C₆H₄, R₂ = CH₃) in Dioxan-Wasser unter katalytischer Wirkung von Perchlorsäure mittels einer manometrischen Meßtechnik (11) bestimmt wurde (Einwaage 1-1.5 mMol V in 60 ml Dioxan-Wasser-Gemisch). Die untersuchten Hydrolysen verlaufen bis zu mindestens 80-proz. Umsatz

als Reaktionen 1. Ordnung, bezogen auf die Konzentration an α -Diazoketon. Die in Tab. 1 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten k₁ pseudo-erster Ordnung sind Mittelwerte aus je drei Einzelmessungen, die innerhalb einer Fehlergrenze von maximal $\pm 1\%$ reproduzierbar sind.

TABELLE 1

Hydrolyse der Aroyl-diazoäthane p-R-C₆H₄-CO-C(CH₃)N₂ Va-d in Dioxan-H₂O (66.6 : 33.3 v/v) bei 20.0° \pm 0.02°C ; [HClO₄] = 0.01 Mol/l

R	10 ⁵ · k ₁ [sec ⁻¹]	IR-Banden ^{*)}	
		ν_{NN} [cm ⁻¹]	ν_{CO} [cm ⁻¹]
Va NO ₂ (10, 12)	5.69	2080	1620
Vb Cl (12)	20.7	2080	1601
Vc H (10, 12)	32.8	2075	1609
Vd CH ₃ (12)	55.4	2075	1602

*) Spektren in Nujol; Vc Aufnahme in kapillarer Schichtdicke.

D₂O-Lösungsmittel-Isotopeneffekt: Der als ein Kriterium für den Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse dienende D₂O-Lösungsmittel-Isotopeneffekt

(Tab. 2) liegt in der für geschwindigkeitsbestimmende Protonenübertragung auf das Substrat V zu erwartenden Größenordnung (13).

TABELLE 2

D₂O-Lösungsmittel-Isotopeneffekt auf die säurekatalysierte Hydrolyse der Aroyl-diazoäthane Va-d in Dioxan-D₂O (66.6 : 33.3 v/v)^{*)} bei 20.0° ± 0.02°C ; [DClO₄] = 0.01 Mol/l

	R	10 ⁵ · k ₁ [sec ⁻¹]	k _D /k _H
Va	NO ₂	2.45	0.43
Vb	Cl	8.37	0.40
Vc	H	13.4	0.41
Vd	CH ₃	22.3	0.40

*) D-Gehalt der Lösung: 99.48 - 99.52 %.

Zum Vergleich bestimmten wir unter den genannten Bedingungen $k_D/k_H = 2.75$ für die Hydrolyse von p-Nitrobenzoyl-diazomethan VI (A-1-Mechanismus; [HClO₄] = 0.50 Mol/l; $k_1(\text{H}_2\text{O}) = 10.5 \cdot 10^{-5}$ [sec⁻¹], $k_1(\text{D}_2\text{O}) = 28.9 \cdot 10^{-5}$ [sec⁻¹]).

Säurestabilität der Aroyl-diazoalkane: Zur Hydrolyse von VI ist eine Erhöhung der Perchlorsäure-Konzentration auf das Fünffache notwendig, um eine Geschwindigkeitskonstante k_1 in der Größenordnung der k_1 -Werte der Diazoäthan-Derivate V zu erhalten. Die im Vergleich zum p-Nitrobenzoyl-diazomethan VI verminderte Stabilität von V gegenüber elektrophilen Reaktionspartnern drückt sich auch in den IR-Spektren aus. Nach Untersuchungen von FAHR (14) führt die an einer Verschiebung der Diazobande nach höheren Wellenzahlen erkennbare größere Anteiligkeit der Betain-Grenzstruktur am Bindungszustand eines α -Diazoketons zu einer gesteigerten Säurestabilität. Dieser Zusammenhang wird beim Vergleich der Lage der Diazobanden des p-Nitrobenzoyl-diazomethans (ν_{NN} 2120 cm⁻¹, ν_{CO} 1622 cm⁻¹, Nujol) und der Aroyl-diazoäthane (Tab. 1) deutlich sichtbar.

HAMMETT-Beziehung: Innerhalb der Reihe der Aroyl-diazoäthane Va-d zeigen die p-ständigen Substituenten den erwarteten Einfluß auf die Hydrolysegeschwindigkeit. Die Darstellung sowohl der $\lg k_1(\text{H}_2\text{O})$ - als auch der $\lg k_1(\text{D}_2\text{O})$ -

Werte (Tabb. 1 und 2) in Abhängigkeit von den HAMMETTschen σ_p -Konstanten (15) gibt eine Reaktionskonstante $\rho = -1.0$.

Allgemeine Säurekatalyse: Die durch die Größe des D_2O -Lösungsmittel-Isotopeneffektes als langsamster Teilschritt der Hydrolyse von Va-d erkannte Protonierung (A-S_E2-Mechanismus) bedarf der Bestätigung durch den Nachweis der allgemeinen Säurekatalyse (16). Wir untersuchten die Hydrolyse von Benzoyldiazoäthan Vc in Chloressigsäure-Chloracetat-Puffer, dessen Acidität auch im Lösungsmittelsystem Dioxan-Wasser für eine bequem meßbare Reaktionsgeschwindigkeit ausreicht (Tab. 3). Das bei einem Molverhältnis $[ClCH_2COOH]/[ClCH_2COONa] = 1$ mit steigender Pufferkonzentration bei konstantem pH und konstanter Ionenstärke beobachtete starke Anwachsen von k_1 beweist den beträchtlichen katalytischen Effekt der undissoziierten Säure.

TABELLE 3

Hydrolyse von Benzoyl-diazoäthan Vc mit Chloressigsäure-Chloracetat-Puffer in Dioxan-Wasser (33.3 : 66.6 v/v) bei $20.0^\circ \pm 0.02^\circ C$
Ionenstärke = 0.1 Mol/l

$[ClCH_2COOH]$ in Mol/l	$[ClCH_2COONa]$ in Mol/l	$[NaClO_4]$ in Mol/l	$10^5 \cdot k_1$ [sec ⁻¹]	"pH" (± 0.05) [*]
0.010	0.010	0.090	20.1	3.70
0.025	0.025	0.075	46.7	3.65
0.050	0.050	0.050	85.8	3.65
0.100	0.100	0	135	3.65

^{*}) Gemessen mittels Glaselektrode.

Unter der Voraussetzung der Gültigkeit der Beziehung

$$k_1 = k_{H_3O^+}[H_3O^+] + k_{HA}[ClCH_2COOH] \quad (17)$$

wird für $20^\circ C$ die katalytische Konstante der undissoziierten Säure $k_{HA} = 1.57 \cdot 10^{-2}$ [1/Mol·sec] als Steigung der Gerade des $k_1/[ClCH_2COOH]$ -Diagramms erhalten. Die entsprechende Konstante des Hydronium-Ions $k_{H_3O^+} = 3.13 \cdot 10^{-1}$ [1/Mol·sec] ergibt sich aus dem Ordinatenabschnitt ($k_{H_3O^+}[H_3O^+] = 7 \cdot 10^{-5}$ [sec⁻¹]). Die katalytische Wirkung der Chloressigsäure ist somit

lediglich um etwa den Faktor 1/10 geringer als die des solvatisierten H^+ -Ions.

Diese kinetischen Untersuchungen zeigen, daß die säurekatalysierte Hydrolyse der Benzoyl-diazoäthane Va-d genauso wie die der am Diazo-Kohlenstoffatom Aryl-substituierten α -Diazoketone entsprechend dem A-S_E2-Mechanismus unter geschwindigkeitsbestimmender C-Protonierung (11) verläuft. Gegenüber der Hydrolyse der Acyl-diazomethane $R_1-CO-CHN_2$ ist eine eindeutige mechanistische Abgrenzung möglich (18). Der Grund für das Auftreten verschiedenartiger Hydrolyse-Mechanismen von α -Diazoketonen läßt sich anhand der Energieprofil-Diagramme aus den Unterschieden in den zur Spaltung der Diazonium-Ionen notwendigen Energiebeträgen und in der Stabilität der durch monomolekularen Zerfall entstehenden Carbonium-Ionen erklären (11).

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- (1) Auszugsweise vorgetragen am 23.6.1967 auf der Chemiedozenten-Tagung in Dresden.
- (2) H. Dahn und H. Gold, Helv. Chim. Acta 46, 983(1963).
- (3) L.L. Leveson und C.W. Thomas, J. Chem. Soc. (B) 1967, 680.
- (4) Vgl. B. Zwanenburg und J.B.F.N. Engberts, Rec. Trav. Chim. 84, 165(1965).
- (5) W. Jugelt und L. Berseck, Z. Chem. 6, 420(1966); gilt als I. Mitteilung.
- (6) W. Jugelt und D. Schmidt, Tetrahedron Letters 1967, 985; gilt als II. Mitteilung.
- (7) W. Jugelt und D. Schmidt, Tetrahedron 24, 59(1968); gilt als III. Mitteilung.
- (8) J.B.F.N. Engberts, N.F. Bosch und B. Zwanenburg, Rec. Trav. Chim. 85, 1068(1966).
- (9) S. auch W. Jugelt und L. Berseck, V. Mitteilung, nachstehend.
- (10) V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 602, 199(1957).
- (11) Vgl. W. Jugelt und L. Berseck, VI. Mitteilung, in Vorbereitung.
- (12) A.L. Wilds und A.L. Meader, J. Org. Chem. 13, 753(1948).

- (13) A.V. Willi, Säurekatalytische Reaktionen der organischen Chemie, S. 91, Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1965.
- (14) E. Fahr, Liebigs Ann. Chem. 617, 11(1958); 638, 1(1960). Über den Einfluß der Alkylgruppe als Substituent am Diazo-Kohlenstoffatom auf die Lage der Diazobande s. bei P. Yates, B.L. Shapiro, N. Yoda und J. Fugger, J. Am. Chem. Soc. 79, 5756(1957).
- (15) H.H. Jaffé, Chem. Reviews 53, 191(1953).
- (16) A.A. Frost und R.G. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, S. 212, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1964.
- (17) R.P. Bell, Acid-Base Catalysis, S. 48, Clarendon Press, Oxford 1949.
- (18) Orientierende Untersuchungen über den Hydrolyse-Mechanismus cyclischer α -Diazoketone zeigten, daß 2-Diazo-tetralon-(1) VII und Diazocampher VIII ebenfalls nach dem für Acyl-diazoäthane bewiesenen A-S_E2-Mechanismus reagieren [Dioxan-H₂O bzw. Dioxan-D₂O (66.6 : 33.3 v/v), 20°C : VII $k_D/k_H = 0.50$, [HClO₄] bzw. [DClO₄] = 0.0077 Mol/l; VIII $k_D/k_H = 0.77$, [HClO₄] bzw. [DClO₄] = 0.002 Mol/l]. Demgegenüber zeigt 2-Diazo-indanon-(1) unter gleichen Bedingungen einen D₂O-Lösungsmittel-Isotopeneffekt von $k_D/k_H = 1.67$ ([HClO₄] bzw. [DClO₄] = 0.05 Mol/l). Über diese Ergebnisse wird demnächst ausführlich berichtet.