

STRUKTUR UND REAKTIVITÄT ALIPHATISCHER DIAZOVERBINDUNGEN, V. MITTEILUNG (1)
 STERISCHE EFFEKTE IN DER SÄUREKATALYSIERTEN HYDROLYSE

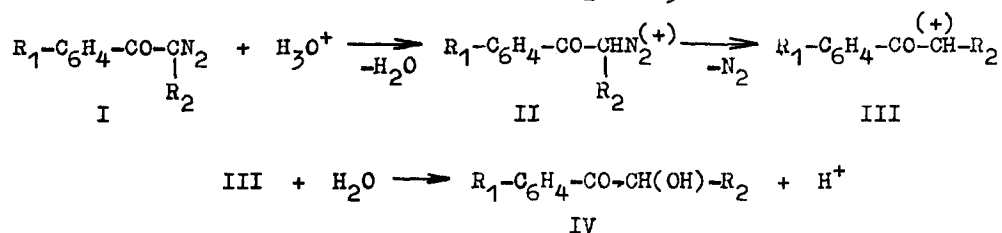
VON p-NITROBENZOYL-DIAZOALKANEN (2)

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)

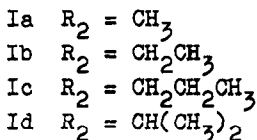
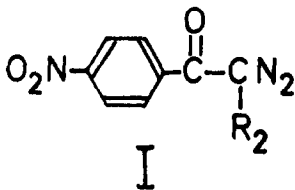
In der vorhergehenden Mitteilung (1) berichteten wir über den A-S_E2-Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse der Aroyl-diazoäthane I (R₂ = CH₃). Der Alkylrest als Substituent am Diazo-Kohlenstoffatom führt, im Unterschied zum A-1-Mechanismus der entsprechenden Diazomethan-Derivate I (R₂ = H), zur geschwindigkeitsbestimmenden C-Protonierung des α-Diazoketons. In einem raschen Reaktionsschritt folgt der Zerfall des intermediär entstandenen, reaktionsfähigen Diazonium-Ions II (R₂ = CH₃).



Die für den Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse von α-Diazoketonen entscheidende Stabilität des Diazonium-Ions II wird weitgehend durch die Stabilisierungsmöglichkeit des durch seinen monomolekularen Zerfall entstehenden Carbonium-Ions III bestimmt. Für die Hydrolyse von I (R₂ = CH₃) gibt die Stabilisierung des Carbonium-Ions III (R₂ = CH₃) durch den +I-Effekt des Alkylrestes und die damit parallelgehende Erniedrigung der Stabilität des Diazonium-Ions II (R₂ = CH₃) die Erklärung für die Protonierung als langsamsten Schritt der Reaktion (1).

Zur Bestätigung der Allgemeingültigkeit des Zusammenhanges zwischen der Art des Substituenten am Diazo-Kohlenstoffatom und dem Hydrolyse-Mechanismus

bezogen wir die p-Nitrobenzoyl-diazoalkane Ib-d in unsere Untersuchungen ein.



Die Darstellung von Ia-c erfolgte nach der Methode von FRANZEN (3). Für das p-Nitrobenzoyl-diazo-n-butan Ic erhielten wir einen Schmp. 46-47° (Zers.) [gelbe Nadeln (aus Petroläther)]; Ausbeute 62 %; $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$ (Mol.-Gew. 233.22), ber. 56.65 %C, 4.75 %H, 18.02 %N; gef. 56.59 %C, 4.82 %H, 17.98 %N]. Ein offenbar unreines Produkt (Schmp. 36°) wurde bereits beschrieben (3). Das zur Syn-

these von Id erforderliche Diazo-iso-butan konnte aus N-Nitroso-iso-butyl-urethan (4) nach der für die Darstellung niederer Diazoalkane bewährten Methode (5) erhalten werden (Ausbeute etwa 40 %). Seine Umsetzung nach der Triäthylamin-Methode (3) ergab das p-Nitrobenzoyl-diazo-iso-butan Id [Schmp. 86-87°(Zers.), gelbe Nadeln aus Petroläther] in 56-proz. Ausbeute [$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$ (Mol.-Gew. 233.22), ber. 56.65 %C, 4.75 %H, 18.02 %N; gef. 56.51 %C, 4.59 %H, 17.95 %N](6).

Die durch Anwendung einer manometrischen Meßtechnik (7) erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_1 pseudo-erster Ordnung (8) in Dioxan- H_2O bzw. Dioxan- D_2O unter katalytischer Wirkung von Perchlorsäure (1-1.5 mMol α -Diazoketon I in 60 ml Lösungsmittelgemisch) sind in Tab. 1 zusammengestellt.

TABELLE 1

Hydrolyse der p-Nitrobenzoyl-diazoalkane Ia-d in Dioxan- H_2O bzw. Dioxan- D_2O (66.6 : 33.3 v/v) bei $20.0^\circ \pm 0.02^\circ\text{C}$; $[\text{HClO}_4]$ bzw. $[\text{DClO}_4] = 0.075 \text{ Mol/l}$

	R_2	$10^5 \cdot k_1(\text{H}_2\text{O})$ [sec ⁻¹]	$10^5 \cdot k_1(\text{D}_2\text{O})^{**}$ [sec ⁻¹]	$\frac{k_D}{k_H}$
Ia	CH_3	60.7	26.1	0.430
Ib	CH_2CH_3	49.8	20.3	0.408
Ic	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	26.7	10.9	0.408
Id	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	29.4	11.9	0.405

** D-Gehalt der Lösung: 98.12 - 98.18 %.

Diskussion der Ergebnisse: Die Größe des D_2O -Lösungsmittel-Isotopeneffektes k_D/k_H beweist, daß der $A-S_E2$ -Mechanismus der Hydrolyse von p-Nitrobenzoyl-diazoäthan Ia (1) auch beim Übergang zu den homologen Aroyl-diazoalkanen Ib-d gültig bleibt. Überraschend ist jedoch die Abstufung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 innerhalb dieser Reihe. Mit zunehmendem +I-Effekt der Alkylreste R_2 (vgl. die σ^+ -Werte der Tab. 2) sollte sowohl durch die Erhöhung der Elektronendichte (Basizität) am Diazo-Kohlenstoffatom, als auch infolge der steigenden Stabilisierung der Carbonium-Ionen III, eine erhebliche Beschleunigung der Hydrolyse eintreten. An anderen, nach dem $A-S_E2$ -Mechanismus hydrolysierenden α -Diazoketonen konnten wir zeigen, daß parallel mit der Fähigkeit eines Substituenten, die Elektronendichte am Reaktionszentrum zu erhöhen, k_1 erwartungsgemäß beträchtlich wächst. Darüber hinaus besitzt dieser Reaktionstyp eine relativ große Empfindlichkeit gegenüber polaren Substituenteneffekten [Phenyl-benzoyl-diazomethane, $\rho = -2.38$ (9); Aroyl-diazoäthane, $\rho = -1.0$ (1)]. Die im vorliegenden Falle beobachtete Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem +I-Effekt der Alkylreste läßt hingegen den Schluß zu, daß deren polarer Effekt durch sterische Wechselwirkungen überkompensiert wird. Die Gültigkeit der TAFT-Gleichung $\lg k/k_0 = \sigma^+ \rho^+$ (10) ist für diesen Reaktionstyp (ρ^+ negativ) deshalb nicht zu erwarten. Vielmehr sollte eine Beziehung der allgemeinen Form $\lg k/k_0 = P + S$ den Einfluß der Struktur des α -Diazoketons auf die relative Reaktionsgeschwindigkeit als Summe der elektronischen Aktivierung (polarer Effekt P, positiver Wert) und des reaktionshemmenden sterischen Faktors S (negativer Wert) wiedergeben. Das Auftreten eines geschwindigkeitsvermindernden sterischen Effektes in einer Reaktion, deren entscheidender Schritt in einer Protonenübertragung besteht, ist bemerkenswert (11).

Der die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Ia-d herabsetzende Einfluß S der Alkylgruppen R_2 läßt sich durch eine sterische Behinderung der Solvatisierung des Übergangszustandes der Protonierung erklären. Diese Deutung ist auch vom energetischen Standpunkt verständlich, da die Energie zur Darstellung des Diazonium-Ions II um so höher liegt, je geringer dessen Solvatisierbarkeit

ist. Mit zunehmender Raumbanspruchung der Alkylreste steigt die Aktivierungsenthalpie der Protonierung. Die Geschwindigkeit der den Hydrolyse-Mechanismus bestimmenden Protonenübertragung wird herabgesetzt. Diese den reaktionsfördernden Einfluß P der Alkylgruppen überspielende Solvatationsbehinderung S läßt den Gang der ermittelten k_1 -Werte (Tab. 1) verständlich werden. Nicht zu entscheiden ist, inwieweit die Protonenübertragung von H_3O^+ bzw. $H_9O_4^+$ auf das α -Diazoketon sterisch behindert wird. Der mit der Protonierung verknüpfte Übergang des Diazo-Kohlenstoffatoms vom sp^2 - in den sp^3 -Zustand (12) ist mit der Verkleinerung der Valenzwinkel verbunden, die durch die relativ große Raumerfüllung der Alkylgruppen erschwert sein kann. Die als Maß für den sterischen Effekt von Alkylresten dienenden E_s -Werte nach TAFT (10) (Tab. 2) zeigen das relativ starke Anwachsen des sterischen Einflusses beim Übergang von Äthyl zu n-Propyl, während in diesem Falle die Zunahme des +I-Effektes gering ist. Für den Übergang von n-Propyl zu iso-Propyl gilt das Umgekehrte (13).

TABELLE 2

Polare Substituentenkonstanten σ^{st} und E_s -Werte nach TAFT

R_2	σ^{st}	E_s
CH_3	0	0
CH_2CH_3	- 0.100	- 0.07
$CH_2CH_2CH_3$	- 0.115	- 0.36
$CH(CH_3)_2$	- 0.190	- 0.47

Dies erklärt den geringen Anstieg von k_1 beim Übergang von $R_2 = n$ -Propyl zu $R_2 = iso$ -Propyl (Tab. 1). In der Hydrolyse des p-Nitrobenzoyl-diazo-isobutans Id wird im Vergleich zu Ic die relativ große Zunahme des geschwindigkeitserhöhenden Beitrages P durch den sterischen Effekt S weniger stark kompensiert, so daß eine Vergrößerung von k_1 resultiert. Diese Beobachtung unterstreicht den Antagonismus von elektronischen und sterischen Effekten in der säurekatalysierten Hydrolyse der p-Nitrobenzoyl-diazoalkane. Quantitative Aussagen über die Aufteilung auf die Beiträge P und S sind bisher nicht möglich.

Über Ergebnisse weiterer Untersuchungen wird zu einem späteren Zeitpunkt berichtet.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- (1) W. Jugelt und L. Berseck, IV. Mitteilung, *8*, vorstehend.
- (2) Vorläufige Mitteilung.
- (3) V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 602, 199(1957).
- (4) J.W. Cook, R.A. Raphael und A.I. Scott, J. Chem. Soc. 1951, 697.
- (5) A.L. Wilds und A.L. Meader, J. Org. Chem. 13, 763(1948).
- (6) Die IR-Spektren (Nujol) zeigen folgende Diazo- und Carbonylbanden (in cm^{-1}): Ia 2080, 1620; Ib 2074, 1614; Ic 2076, 1618; Id 2070, 1614.
- (7) Vgl. W. Jugelt und L. Berseck, VI. Mitteilung, in Vorbereitung.
- (8) Mittelwerte aus drei, innerhalb einer Fehlergrenze von maximal $\pm 1\%$ reproduzierbaren Einzelmessungen.
- (9) W. Jugelt und L. Berseck, Z. Chem. 6, 420(1966).
- (10) R.W. Taft in: M.S. Newman, Steric Effects in Organic Chemistry, S. 556, John Wiley & Sons, Inc., New York 1956.
- (11) W. Pritzkow, Theoretische Gesichtspunkte in der organischen Chemie, S. 102, Verlag Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1963.
- (12) P. Schuster und O.E. Polansky, Mh. Chem. 96, 396(1965).
- (13) Da die Übergangszustände der Protonierung eines α -Diazoketons und der säurekatalysierten Esterverseifung in ihrer Geometrie nicht vergleichbar sind, ist die Gültigkeit der Zahlenwerte E_s für unseren Fall nicht zu erwarten. Es kann jedoch vorausgesetzt werden, daß auch für die Hydrolyse der p-Nitrobenzoyl-diazoalkane die relative Abstufung des sterischen Einflusses der Alkylreste durch diese E_s -Werte qualitativ richtig wiedergegeben wird.