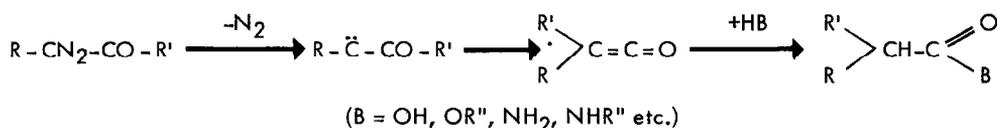


Ein Beitrag zum Mechanismus der thermischen Wolff-Umlagerung

Arnfried Melzer (1) und Erwin F. Jenny
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.
Deutschland

(Received in Germany 5 July 1968; received in UK for publication 29 July 1968)

Die als Wolff-Umlagerung (2) bezeichnete Umwandlung von α -Diazoketonen in Carbonsäuren oder Carbonsäurederivate wird meist wie folgt formuliert:



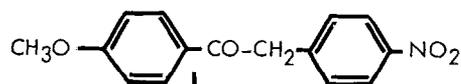
Dieser Carben-Keten-Mechanismus ist indes nur für wenige Beispiele gesichert. So konnten noch in den letzten Jahren Wilds et al. (3) die Keten-Zwischenstufe, Kaplan und Meloy (4) die Carben-Zwischenstufe bei gewissen Wolff-Umlagerungen in Frage stellen. Huisgen (5) wies auf die Möglichkeit einer mit der Stickstoffabspaltung synchronen Umlagerung hin* und verwarf diese Möglichkeit später (8), ohne sie zumindest im Falle des Azibenzils ausschliessen zu können. Systematische kinetische Untersuchungen standen bis vor kurzem aus.

Während nun Yukawa et al. (9) den Einfluss von Substituenten auf die Geschwindigkeit der katalysierten Zersetzung von α -Diazoacetophenon studierten, haben wir die thermische Zersetzung substituierter Azibenzile kinetisch verfolgt. Wir synthetisierten zu diesem Zwecke neben den bekannten Verbindungen Azibenzil (Ic) (10) und p,p'-Dinitroazibenzil (Id) (11) die Diazoketone Ia-b und Ie-g (siehe Tabelle)**. Ib-d wurden durch HgO-Dehydrierung*** der entsprechenden Arilmonohydrazone gewonnen, Ia und Ie-g aus den entsprechenden Desoxybenzoinen durch Diazogruppenübertragung (14) mit p-Tosylazid und Kaliumäthylat (für Ia) bzw. Ammoniak (für Ie-g). p-Methoxy-benzyl-p'-nitrophenyl-keton, die Vorstufe für Ia, erhielten wir aus dem isomeren Keton (15) nach dem folgenden Reaktionsschema:

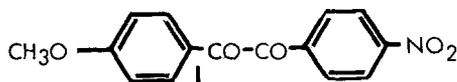
* Ähnliche Synchron-Mechanismen wurden inzwischen für die Curtius-, Hofmann- und Lossen-Umlagerungen (6,7) wahrscheinlich gemacht.

** Das wenig stabile Ib wurde in reiner Form in unserem Arbeitskreis erstmals von H. Droscher (12) erhalten. If ist inzwischen auch von W. Jugelt (13) beschrieben worden.

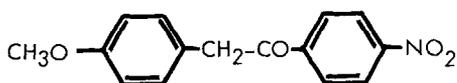
*** Über die Aktivität des Dehydrierungsmittels vgl. (12).



1. Isoamylnitrit
2. H₂SO₄ (16)
oder SeO₂(17)



1. NaBH₄
2. 20-proz. H₂SO₄



Fp 114°; NMR in CDCl₃:
8,22–7,33 ppm (A₂B₂; 4),
8,04–6,87 ppm (A₂B₂; 4),
4,35 ppm (2), 3,87 ppm (3)

Fp 163° [Lit.-Fp 156° (16)].

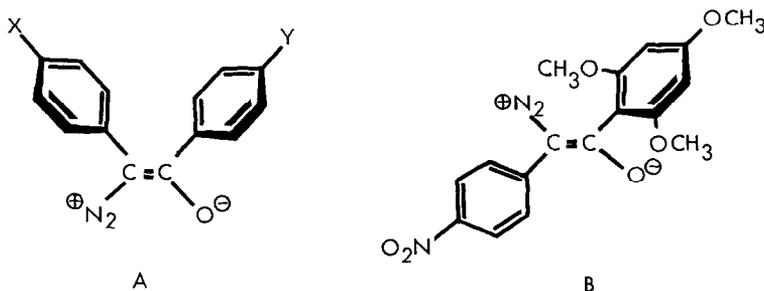
Fp 124°; NMR in CDCl₃:
8,35–8,00 ppm (A₂B₂; 4),
7,24–6,77 ppm (A₂B₂; 4),
4,26 ppm (2), 3,77 ppm (3)

Die Diazoketone Ia–g zerfallen in inerten Lösungsmitteln zu den Ketenen IIa–g, welche IR-spektroskopisch nachgewiesen wurden. IIb und IIc wurden ausserdem unter experimentellen Schwierigkeiten isoliert (1,12). Für die kinetischen Messungen setzten wir 0,055-molare Lösungen von Ia–g in 1.2-Dichloräthan ein, denen zur Entfernung des Ketens 1–16 Äquivalente (0,5–8 Vol-%) eines Alkohols zugefügt worden waren. Die Intensität der bei 2072–2090 cm⁻¹ (siehe Tabelle) liegenden Diazobande wurde sodann bei verschiedenen Reaktionstemperaturen über einen Zeitraum von 3–4 Halbwertszeiten verfolgt. Bei jedem Diazoketon und bei jeder Alkoholkonzentration gehorchte die Zersetzung gut der 1. Ordnung. Die in der Tabelle aufgeführten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten stammen aus Versuchen mit 1 Vol-% Äthanol (bei Ib–d) bzw. n-Butanol (bei Ia und Ie–g). Bei höheren Alkoholkonzentrationen, z.B. 4–8 Vol-%, zersetzten sich die meisten Diazoketone etwas schneller als in dem Medium geringerer Polarität bei 0,5–1 Vol-%. Aus diesen Befunden geht eindeutig hervor, dass der Alkohol erst nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in Reaktion tritt. Somit kommt der von Wilds et al. (3) wieder aufgegriffene Eistert-Mechanismus (18) nicht in Frage. Es darf vielmehr angenommen werden, dass die thermische Wolff-Umlagerung von Ia–g auch in Gegenwart von Alkohol über die Ketene verläuft.

Die Tabelle enthält auch die aus den Geschwindigkeitskonstanten ermittelten Aktivierungsparameter. Obwohl damit noch keine lineare Beziehung zwischen Struktur und Reaktivität, bzw. ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger hergeleitet werden kann, (19), nehmen wir an, dass sich Ia–g nach einem einheitlichen Mechanismus zersetzen.

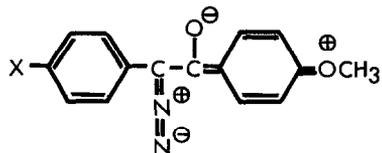
Über die Art dieses Mechanismus kann man durch Vergleich der Zerfallsgeschwindigkeiten folgendes aussagen:

- a) Konformationsfragen (4) spielen im vorliegenden Falle für die Reaktivität keine wesentliche Rolle. Wäre nämlich die Einstellung der für eine Synchron-Umlagerung höchstwahrscheinlich erforderlichen Konformation A geschwindigkeitsbestimmend, so sollte Ig schneller zerfallen als Ie, denn in der von Ig bevorzugten Konformation B* ist Konformation A schon teilweise vorgebildet.



* Dass der Trimethoxyphenyl-Ring senkrecht zur Molekülebene angeordnet ist, geht aus der Gleichwertigkeit der beiden o-Methoxygruppen im NMR-Spektrum von Ig hervor.

- b) Auch wenn der einer Synchron-Umlagerung vorangehende Konformationswechsel nicht geschwindigkeitsbestimmend ist, steht der Synchron-Mechanismus im Widerspruch zu den gefundenen Daten. Träfe er zu, so sollte man in Analogie zu anderen, unter Aryl-Nachbargruppenbeteiligung ablaufenden Reaktionen (20) erwarten, dass sich die Diazoketone I mit $Y = OCH_3$ cet. par. schneller umlagern als diejenigen mit $Y = NO_2$. Ib zersetzt sich jedoch langsamer als Ia, Ie langsamer als Id. Dabei wäre das Diazoketon Ie für eine synchrone Umlagerung prädestiniert, weil die Nitrogruppe die Carbenbildung erschwert und der p-Anisylrest besonders leicht wandert.
- c) Der Ketocarbon-Mechanismus erklärt zwanglos, weshalb die Diazoketone I mit $X = NO_2$ wesentlich langsamer, diejenigen mit $X = OCH_3$ wesentlich schneller zerfallen als Azibenzil ($X = H$). Als Elektronenmangelverbindungen nämlich sollten die Carbene und die zu ihnen führenden Übergangszustände durch Substituenten in der Reihenfolge p-Nitrophenyl Phenyl < p-Anisyl zunehmend stabilisiert werden. Nach diesem Mechanismus ist vom Substituenten Y nur ein geringer Einfluss auf die Zerfallsgeschwindigkeit zu erwarten. Dass $Y = OCH_3$ gegenüber $Y = NO_2$ etwas verlangsamt wirkt (Ib/Ia bzw. Ie/Id), dürfte auf den mit der Grenzstruktur

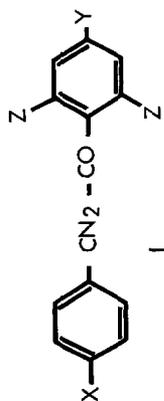
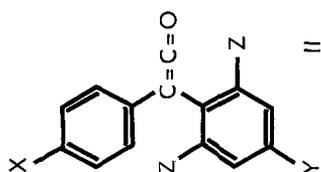


angedeuteten erhöhten C-N-Doppelbindungscharakter im Grundzustand der p-Anisoylverbindungen Ib und Ie zurückzuführen sein. Analog wird die besondere Stabilität von p-Methoxyphenyldiazoniumchlorid (21), p-Anisoylazid (22) und p-Anisoyldiazomethan (9) erklärt.

Wir danken der Stiftung Volkswagenwerke für ein Stipendium.

Literaturhinweise

- 1) Diese Veröffentlichung besteht aus Teilen der Diplomarbeit (Freiburg i. Br. 1964) und der Dissertation (Freiburg i. Br. 1967) von A. Melzer
- 2) Neueste Literaturübersicht: L. L. Rodina und I. K. Korobitsyna, Russian Chem. Reviews (Engl. Transl.) 36, 260 (1967)
- 3) A. L. Wilds, N. F. Woolsey, J. Van Den Berghe und C. H. Winestock, Tetrahedron Letters (London) 1965, 4841
- 4) F. Kaplan und G. K. Meloy, J. Amer. chem. Soc. 88, 950 (1966)
- 5) R. Huisgen, Angew. Chem. 67, 439 (1955)
- 6) W. Lwowski, Angew. Chem. 79, 922 (1967)
- 7) J. C. Wright und A. Fry, Chem. Engng. News 1968, 28
- 8) R. Huisgen, H. König, G. Binsch und H. J. Sturm, Angew. Chem. 73, 368 (1961); R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); R. Huisgen, G. Binsch und L. Ghosez, Chem. Ber. 97, 2628 (1964)
- 9) Y. Yukawa, Y. Tsuno und T. Ibata, Bull. chem. Soc. Japan 40, 2613, 2618 (1967)
- 10) C. D. Nenitzescu und E. Solomonica, Org. Syntheses Coll. Vol. II, S. 496, J. Wiley & Sons Inc., New York 1943
- 11) W. Neugebauer, O. Süs und F. Endermann, U. S. Pat. 2,959,482 (8. Nov. 1960); C. A. 55, 8134 (1961); Herstellung in reiner Form vgl. 12)
- 12) H. Droscher und E. F. Jenny, Helv. chim. Acta 51, 643 (1968)
- 13) W. Jugelt, Z. Chem. 5, 455 (1965)
- 14) M. Regitz, Tetrahedron Letters (London) 1964, 1403, und zahlreiche spätere Mitteilungen dieses Autors; M. Rosenberger, P. Yates, J. B. Hendrickson und W. Wolf, Tetrahedron Letters (London) 1964, 2285
- 15) E. Wedekind, J. Häussermann, W. Weisswange und M. Müller, Liebigs Ann. Chem. 378, 261 (1910)
- 16) S. Kanno und S. Suzuki, J. pharmac. Soc. Japan 71, 1247 (1951); C. A. 46, 6115 (1952)
- 17) K. Lempert und A. Wolfner, Periodica polytechn. (Budapest) 8, 237 (1964)
- 18) B. Eistert, Chem. Ber. 68, 208 (1935)
- 19) C. D. Ritchie und W. F. Sager, An Examination of Structure-Reactivity Relationships, in Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 2, Interscience Publishers, New York, 1964, S. 323
- 20) Übersichtsreferate: A. Streitwieser, Jr., Chem. Reviews 56, 571 (1956) speziell Seite 716 ff; W. Lwowski, Angew. Chem. 70, 483 (1958), speziell Seite 493
- 21) M. L. Crossley, R. H. Kienle und C. H. Benbrook, J. Amer. chem. Soc. 62, 1400 (1940)
- 22) Y. Yukawa und Y. Tsuno, J. Amer. chem. Soc. 79, 5530 (1957)



Substituent		Diazoketon						Keten				
		Zers.-P.	k (sec ⁻¹) a)			k _{rel}	ΔG# (kcal Mol ⁻¹)	ΔH# (kcal Mol ⁻¹)	ΔS# (cal Grad ⁻¹ Mol ⁻¹)	b) ν _v (cm ⁻¹)		
X	Y	Z	0,0°	25,0°	50,0°	75,0°						
CH ₃ O	NO ₂	H	73° c)	1,8 · 10 ⁻³			12000	21,2	20,8	-1,3	2077	IIa
CH ₃ O	OCH ₃	H	82°	3,0 · 10 ⁻⁴			2100	22,3	20,3	-6,7	2072	IIb
H	H	H	79°	7,8 · 10 ⁻⁶	1,9 · 10 ⁻⁴		54	24,5	23,8	-2,0	2079	IIc
O ₂ N	NO ₂	H	132°		7,7 · 10 ⁻⁶		2,2	26,5	28,0	+4,6	2088	IIId
O ₂ N	OCH ₃	H	122°		4,75 · 10 ⁻⁶		1,4	26,8	28,2	+4,3	2082	IIe
O ₂ N	H	H	118°		4,1 · 10 ⁻⁶		1,2	26,9	28,4	+4,4	2086	IIIf
O ₂ N	OCH ₃	OCH ₃	136°		3,5 · 10 ⁻⁶		1	27,0	28,0	+3,0	2090	IIg

a) 0,055-molare Lösungen von Ia-g in 1,2-Dichloräthan mit 1 Vol-% Äthanol (bei Ib-d) bzw. n-Butanol (bei Id und Ie-g).

b) Diazo- bzw. Ketenbanden in 1,2-Dichloräthan

c) Infolge seiner grossen Zerfallszeit bei 25° in 1,2-Dichloräthan 6,4 Min.) konnte das Diazoketon Ia nur in ca. 90-proz. Reinheit isoliert werden.