

Z, E-ISOMERIE AROMATISCHER DIAZOKETONE¹⁾

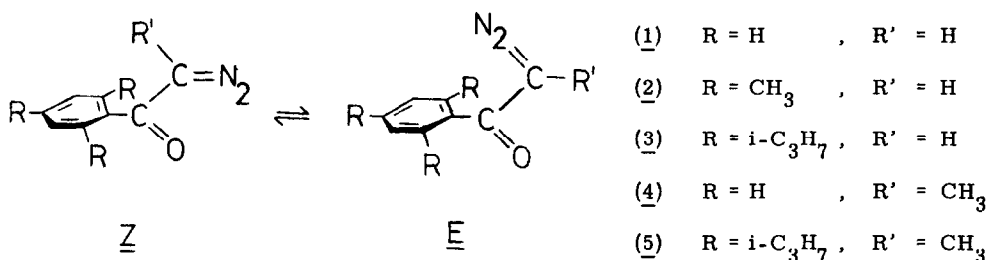
Horst Kessler und Dieter Rosenthal

Institut für Organische Chemie der Universität, D 6 Frankfurt/M., Sandhofstr. 3

Germany

(Received in Germany 15 December 1972; received in UK for publication 4 January 1973)

Die Konformation der Diazoketongruppe könnte bei Deutung deren Reaktivität eine grosse Rolle spielen. Zur Untersuchung dieser Frage schienen uns aromatische Diazoketone besonders geeignet, weil durch die Wahl von Substituenten im Arylring die Stabilität der Konformationen und deren Umwandelbarkeit in weiten Bereichen variiert werden kann. Während bei aliphatischen Diazoketonen und im Diazoessigester die Z, E-Isomeren an der partiellen CC-Doppelbindung DNMR-spektroskopisch erfaßt werden konnten²⁾, war das NMR-Spektrum von 2-Diazoacetophenon (1) bis -40°C temperaturunabhängig³⁾.



Dieser negative Befund kann zweierlei Ursachen haben: entweder ist die Rotationsbarriere niedrig, d. h. die Z, E-Isomerisierung ist häufig im Sinne der NMR-Zeitskala⁴⁻⁶⁾, oder eine Form ist thermodynamisch viel stabiler als die andere und überwiegt daher im Gleichgewicht stark⁷⁾.

In beiden Fällen sollte bei Substitution in ortho-Stellung die Z, E-Isomerie nachweisbar werden, weil die Rotation sterisch erschwert^{6, 8-11)} und durch die gegenseitige Verdrehung von Benzolring- und Diazoketon-Ebene der aromatische Ring "sterisch kleiner" wird⁸⁾.

Das Experiment bestätigt diese Erwartungen. Die NMR-Spektren von (2), (3) und (5)¹²⁾ sind temperaturabhängig. Die Auswertung durch Linienformanalyse⁴⁾ lieferte die in der Tabelle angegebenen Parameter. Die Zuordnung der Rotameren erfolgte durch Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ bei -10°C ^{13, 14)}. Die Komplexbildung am Carbonyl-Sauerstoff führt zu einer stärkeren Beeinflussung von R' in der E-Konformation als in der Z-Konformation¹⁵⁾.

Tabelle. Z, E-Isomerie von aromatischen Diazoketonen^{a)}

Nr.	$\delta_{\text{R}'}$		Intensität		T_c	ΔG_{298}^\ddagger	E_a	log A
	[ppm]		[in %]					
	<u>Z</u>	<u>E</u>	<u>Z</u>	<u>E</u>				
(1)	5.84		>98	<2				
(2)	5.45	5.36	76	24	298	15.0 ± 0.3	15.7 ± 0.6	13.0
(3)	5.50	5.37	78	22	301	15.5 ± 0.3	16.9 ± 0.5	13.8
(4)		2.12	<2	>98				
(5)	1.39	1.84	23	77	335	16.8 ± 0.3 ^{b)}	13.3 ± 0.4 ^{b)d)}	10.2 ^{b)d)}
						16.7 ± 0.4 ^{c)}	17.2 ± 1.1 ^{c)}	14.2 ^{c)}

a) NMR-Verschiebungs- und Intensitätsmessungen der Signale für R' bei 263°K in CDCl_3 ; b) Lösungsmittel: $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$; c) vorläufige Messungen in CDCl_3 unter dem Koaleszenzpunkt; d) auch die kinetische Auswertung der polaren Rotation um die CC-Doppelbindung in Ketenaminalen ergibt in Brombenzol stärker negative ΔS^\ddagger Werte (kleinere log A Faktoren) als in nichtaromatischen Lösungsmitteln¹⁶⁾.

Die Barrieren der Rotation liegen in der gleichen Größenordnung wie in aliphatischen

Diazoketonen²⁾. Der geringe Anstieg der ΔG^\ddagger -Werte beim Übergang von (2) zu (3) und von (3) zu (5) läßt sich durch sterische Rotationshinderung interpretieren¹⁰⁾.

Wir nehmen an, daß die Barriere in (1) ebenfalls etwa 15 kcal/Mol beträgt, daß das Gleichgewicht jedoch ganz auf der Seite der Z-Konformation liegt. Dies schließen wir aus der Analogie zu den Ergebnissen bei den ortho-substituierten Formaniliden¹⁷⁾ und aus den Verschiebungswerten der LIS-Messungen¹⁵⁾. Dies entspricht HMO-Berechnungen des Systems¹⁸⁾.

Wir versuchen z. Z. die unterschiedliche Reaktivität der beiden Rotameren bei tiefen Temperaturen nachzuweisen.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur und Anmerkungen

- 1) 27. Mitteilung über den Nachweis innermolekularer Beweglichkeit durch NMR-Spektroskopie. 26. Mitteilung H. O. Kalinowski, H. Kessler, D. Leibfritz u. A. Pfeffer, Chem. Ber., im Druck.
- 2) F. Kaplan u. G. K. Meloy, Tetrahedron Letters 1964, 2427; J. Amer. Chem. Soc. 88, 950 (1966).
- 3) Bei eigenen Messungen von (1) in CDCl_3 bis -70°C und in CD_2Cl_2 bis -100°C bei 90 MHz konnte die in loc. zit. 1 bemerkte Verbreiterung nicht reproduziert werden.
- 4) G. Binsch, Topics in Stereochemistry 3, 97 (1968).
- 5) H. Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970); Angew. Chem. Intern. Ed. 9, 219 (1970).
- 6) H. O. Kalinowski u. H. Kessler, Topics in Stereochemistry 7, 295 (1972).
- 7) Bei einem Unterschied von $\Delta G_{Z,E}^\circ > 2.3$ kcal/Mol entzieht sich das energetisch ungünstigere Isomere dem Nachweis ($< \text{ca. } 2\%$).
- 8) H. Kessler u. A. Rieker, Liebigs Ann. Chem. 708, 57 (1967).
- 9) H. Kessler u. D. Leibfritz, Chem. Ber. 104, 2158 (1971); H. Kessler u. H. O. Kalinowski, Angew. Chem. 82, 666 (1970);

- Angew. Chem. Intern. Ed. 9, 641 (1970); H. Kessler, Chem. Ber. 103, 973 (1970).
- 10) H. A. Staab u. D. Lauer, Chem. Ber. 101, 864 (1968).
 - 11) Die verminderte Konjugation zwischen Arylring und Carbonylgruppe bewirkt gleichzeitig eine Zunahme des Doppelbindungscharakters der Diazoketon-Bindung.
 - 12) Sämtliche Substanzen sind durch ihre Analysen sowie IR- und UV-Spektren charakterisiert. Die IR-Spektren lassen ebenfalls die Anwesenheit von zwei Isomeren erkennen.
 - 13) Der Zusatz von $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ führte zu breiten, schlecht auswertbaren Spektren. Bei größerer Menge LIS-Reagenz tritt Zersetzung der Diazoketone ein.
 - 14) R. v. Ammon u. R. D. Fischer, Angew. Chem. 84, 737 (1972); Angew. Chem. Intern. Ed. 11, 675 (1972) u. dort zit. Lit.
 - 15) Gleichzeitig ändert sich das Z,E-Isomerenverhältnis. Vergleiche dazu R. A. Fletton, G. F. H. Green u. J. E. Page, Chem. Comm. 20, 1134 (1972). Es gelang auf diese Weise auch das Z-Isomere von (4) bei -40°C in CDCl_3 mit $\text{Eu}(\text{fod})_3$ nachzuweisen. Über Einzelheiten berichten wir in einer späteren Mitteilung.
 - 16) H. H. Kalinowski, H. Kessler u. A. Walter, unveröffentlicht.
 - 17) H. Kessler u. A. Rieker, unveröffentlicht.
 - 18) I. G. Csizmadia, S. A. Houlden, O. Meresz u. P. Yates, Tetrahedron 25, 2121 (1969).