

STRUKTUR UND REAKTIVITÄT ALIPHATISCHER DIAZOVERBINDUNGEN—IX¹

KINETISCHE UNTERSUCHUNG DER THERMISCHEN WOLFF-UMLAGERUNG DER ARYL-AROYL-DIAZOMETHANE

W. JUGELT und D. SCHMIDT

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin

(Received in Germany 13 September 1968; Received in the UK for publication 19 September 1968)

Zusammenfassung—Durch thermische Wolff-Umlagerung von Phenylbenzoyl-diazomethan und seiner isomeren Substitutionsprodukte VIa–g und VIIa–e (*p*-OCH₃, *p*-C₂H₅, *p*-CH₃, *p*-F, *p*-Cl, *p*-Br und *p*-NO₂) in Di-*n*-butyläther in Gegenwart von Aminen werden die entsprechenden Diphenyllessigsäureamide neben Desylaminen erhalten. Im Temperaturbereich von 60° bis 95° verläuft die Zersetzung dieser α -Diazoketone nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten liegen in der gleichen Grössenordnung wie die Geschwindigkeiten ihres Eigenzerfalls in Abwesenheit des nucleophilen Reaktionspartners. Die k_1 -Werte sind unabhängig von der Amin-Konzentration und von der Basizität der Amine. Der bei Verwendung von N,N-Dideutero-anilin erhaltene Isotopeneffekt k_1^D/k_1^H ist etwa 1. Der Substituenteneffekt auf die Geschwindigkeit der Thermolyse der *p*-substituierten Phenylbenzoyl-diazomethane folgt in beiden Reaktionsserien VI und VII der Hammett-Beziehung. Die Reaktionskonstanten ρ besitzen jedoch entgegengesetzte Vorzeichen. Die thermische Zersetzung in Dioxan-Wassergemischen gibt Diphenyllessigsäure und Diphenyllessigsäurebenzoinester. Die Zersetzungsgeschwindigkeit steigt mit wachsender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittelsystems stark an. Ein D₂O-Lösungsmittel-Isotopeneffekt ist nicht nachweisbar. Ausgehend von den Resultaten der kinetischen Untersuchungen werden die möglichen Mechanismen der Thermolyse von α -Diazoketonen diskutiert. In guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen befindet sich der zweistufige α -Ketocarben-Keten-Mechanismus mit geschwindigkeitsbestimmender Stickstoff-Abspaltung. Ein Angriff der Diazoverbindung durch das Amin kann ausgeschlossen werden.

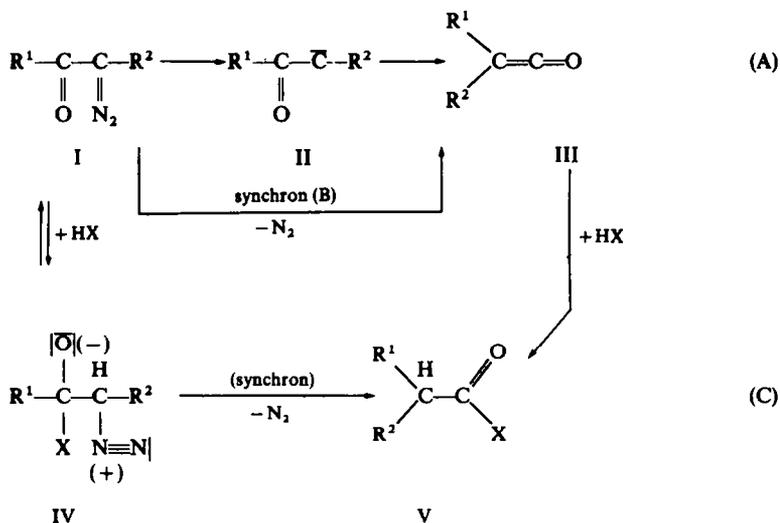
Abstract—The thermal Wolff rearrangement of phenylbenzoyldiazomethane and its isomeric substituted derivatives VIa–g and VIIa–e (*p*-OCH₃, *p*-C₂H₅, *p*-CH₃, *p*-F, *p*-Cl, *p*-Br and *p*-NO₂) in di-*n*-butylether in the presence of amines yields the corresponding diphenylacetamides and desylamines. In the temperature range of 60° to 95° the reaction is kinetically of the first-order for the α -diazoketone. The thermolyses proceeded at approximately the same rates in the presence or absence of nucleophilic reactants. The rate constants k_1 are independent of the concentration and basicity of the amines. By comparing N,N-dideutero-aniline with the protium compound the isotope effect k_1^D/k_1^H was found to be approximately 1. The substituent effect on the reaction rate of the thermolysis of *para*-substituted phenylbenzoyldiazomethanes can be correlated by the Hammett relationship for both reaction series VI and VII. However the reaction constants ρ are different in sign. The thermal decomposition in dioxan-water mixtures yields diphenylacetic acid and the benzoin ester of diphenylacetic acid. The rate of the thermolysis increases rapidly with increasing dielectric constant of the solvent mixture. No apparent solvent deuterium isotope effect was observed within the range of experimental error. The possible mechanisms of thermolysis of α -diazoketones have been discussed and based on experimental results the two-step α -ketocarben-keten mechanism with rate-controlling cleavage of nitrogen has been proposed. The attack of the diazo compound by the amine was excluded.

DIE Substanzklasse der α -Diazocarbonyl-Verbindungen, deren Reaktionsfähigkeit ihre grosse Anwendungsbreite in der präparativen organischen Chemie bedingt,^{2–6} wird in jüngerer Zeit auch durch theoretische Aspekte ständig erweitert. Im Rahmen

unserer Arbeiten über Struktur-Reaktivitäts-Zusammenhänge aliphatischer Diazoverbindungen berichten wir in vorliegender Mitteilung über Ergebnisse der kinetischen Untersuchung der thermischen Wolff-Umlagerung^{7,8} des Phenylbenzoyl-diazomethans und seiner Substitutionsprodukte.

Die Annahme, dass der einleitende Schritt der Thermolyse oder Photolyse bzw. der unter katalytischen Bedingungen hervorgerufenen Zersetzung von α -Diazocarbonyl-Verbindungen I unter Stickstoff-Abspaltung zum α -Ketocarbon II führt, das sich durch intramolekulare Umlagerung zum Keten III (Wolff-Umlagerung) stabilisiert, ist eine plausible Arbeitshypothese.⁹ In zahlreichen Fällen lassen sich Ketene beim Arbeiten in inerten Lösungsmitteln isolieren oder mittels geeigneter Abfangreagenzien nachweisen.¹⁰⁻¹⁶ Für das Auftreten von α -Ketocarbonen als echte Zwischenstufen der Thermolyse oder Photolyse von α -Diazoketonen existieren nur relativ wenige experimentelle Beweise. In diesem Zusammenhang müssen besonders die von Huisgen *et al.*^{17,18} durchgeführten Untersuchungen Erwähnung finden. An geeigneten α -Diazocarbonyl-Verbindungen gelingt unter bestimmten Reaktionsbedingungen die erfolgreiche Konkurrenz der intermolekularen 1,3-dipolaren Cycloaddition des α -Ketocarbens mit seiner intramolekularen Umlagerung zum Keten. Speziell im Falle des Phenylbenzoyl-diazomethans ist eine solche, die Existenz des Phenylbenzoyl-carbens beweisende Abfangreaktion mit Dipolarophilen nicht durchführbar.

Die Aktivierungsenergie der Stickstoff-Ablösung als Primärschritt des α -Ketocarbon-Keten-Mechanismus (Schema A) muss infolge der beträchtlichen Resonanz-Stabilisierung der α -Diazocarbonyl-Gruppierung nicht unbedingt niedrig sein,

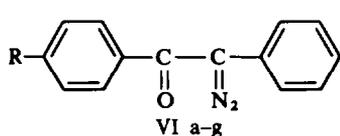


so dass der Reaktionsablauf A nicht ohne weiteres für alle im Sinne der Arndt-Eistert-Synthese zu Carbonsäuren und ihren Derivaten führenden Zersetzungsreaktionen akzeptiert werden muss. Für diese Reaktion lassen sich auch andere vernünftige Mechanismen denken. Diskutiert wird die Keten-Bildung durch Wanderung des Alkyl- oder Arylrestes in einem Mehrzentrenprozess gleichzeitig mit der

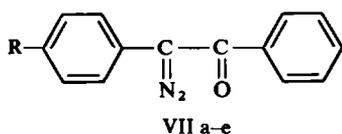
Abspaltung des Stickstoffs (Schema B), wenn auch die oben zitierten Ergebnisse Huisgens sowie Untersuchungen von Franzen¹⁹ einen Synchron-Mechanismus wenig wahrscheinlich machen. Beachtung verdient der von Eistert²⁰ vorgeschlagene und von Wilds *et al.*²¹ erneut zur Diskussion gestellte Additions-Protonierungs-Mechanismus (Schema C) für die Bildung von Carbonsäurederivaten V durch Zersetzung von α -Diazoketonen I in Gegenwart nucleophiler Reaktionspartner HX (Wasser, Alkohole, Amine). Dieser Mechanismus postuliert den Angriff des Reaktanten HX am Carbonyl-Kohlenstoff von I unter gleichzeitiger Protonierung des Diazo-Kohlenstoffatoms. Der Zerfall des Zwitterions IV, evtl. nach einem Synchron-Mechanismus, führt direkt zu V.

Die bisherigen kinetischen Studien der Thermolyse von Benzoyldiazomethanen in inerten Lösungsmitteln^{22,23} bzw. ihrer katalytischen Zersetzung durch Silberbenzoat/Triäthylamin²⁴ ermöglichen keine Aussagen über die Existenz des Additions-Protonierungs-Mechanismus. Fahr *et al.*²⁵ untersuchten die Frage, inwieweit die Umsetzung von Azo- und Nitrosoverbindungen sowie Azomethinen mit α -Diazocarbonyl-Verbindungen unter direktem Angriff der Diazoverbindung oder nach Mechanismus A abläuft. In einer Notiz berichten Jenny *et al.*²⁶ über die Kinetik der thermischen Diphenylketen-Bildung aus entsprechenden α -Diazoketonen.

Zur Entscheidung zwischen den möglichen Mechanismen A, B und C der Thermolyse von α -Diazoketonen in Gegenwart nucleophiler Reaktionspartner untersuchten wir die Kinetik der Umsetzung von Phenyl-benzoyl-diazomethan VI d und seiner isomeren Substitutionsprodukte VI a–c, VI e–g und VII a–e mit Aminen unterschiedlicher Basizität im Lösungsmittel Di-n-butyläther, sowie ihre Zersetzung in Dioxan-Wasser-Gemischen im Temperaturbereich zwischen 60° und 95° durch manometrische Messung der Stickstoff-Entwicklung.



VI	a	b	c	d	e	f	g
R	CH ₃ O	C ₂ H ₅	CH ₃	H	F	Cl	Br



VII	a	b	c	d	e
R	CH ₃	F	Cl	Br	NO ₂

In präparativen Untersuchungen wurde von uns bereits geklärt, dass die Aryl-aryldiazomethane VI a–g und VII a–e²⁷ mit guten Ausbeuten thermisch oder photolytisch in die entsprechenden Diphenyllessigsäureanilide²⁸ umgelagert werden können.

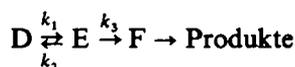
Thermolyse von Aryl-aryldiazomethanen in Gegenwart von Anilin. Bei einer nach Mechanismus A oder B ablaufenden Zersetzung des Phenyl-benzoyl-diazomethans in Di-n-butyläther/Anilin ist ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung zu erwarten. Ausgehend von der Voraussetzung, dass das Zwischenprodukt der Wolff-Umlagerung

TABELLE 1. GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k_1 UND AKTIVIERUNGSPARAMETER DER THERMOLYSE DER ARYL-ARYL-DIAZOMETHANE VI a-g UND VIIa-e IN DI-n-BUTYLÄTHER/ANILIN

($C_{\text{Diazoketon}} = 8 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; $C_{\text{Anilin}} = 28 \cdot 10^{-2}$ Mol/l)

R	$10^5 \cdot k_1$ [s^{-1}]										ΔH^\ddagger [kcal/Mol]	ΔS^\ddagger [cal/Mol · grd]	ΔG^\ddagger [kcal/Mol] (70°)
	$T \pm 0.02^\circ$	60	65	70	75	80	85	90	95				
VIa				85.9	146	249	418				24.6	-1	25.0
VIb			56.9	89.2		281					24.2	-2	24.9
VIc				94.8	157	273	447				23.1	-5	24.8
VId			62.0	118	201	325					25.3	+1	24.8
VIe			88.9	152	259	422					23.8	-2	24.8
VI f				184	307	537					25.5	+3	24.5
VIg			110	196	315	483					22.5	-5	24.3
VIIa			113	192	359	581					25.5	+4	24.0
VIIb			79.1	145	227	395					24.2	0	24.3
VIIc				51.6	87.5	166	269				26.5	+5	24.9
VII d				70.0	89.2	151	240				24.1	-2	24.9
VII e				8.4		22.6	34.7	60.3	120		22.1	-13	26.5

das kurzlebige Phenyl-benzoyl-carben ist, kann auf die kinetische Behandlung der Reaktionsfolge



(D α -Diazoketon, E α -Ketocarben, F Keten)

das Prinzip des quasi-stationären Zustandes angewendet werden. Die Ableitung²⁹ führt für die spezifische Geschwindigkeit der Gesamtreaktion zu dem Ausdruck

$$k_{\text{ges}} = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 + k_3}$$

Für die ohne messbare Rückreaktion verlaufende Abspaltung der energiearmen Stickstoff-Molekel ($k_2 \ll k_3$) ergibt sich die Gesamtgeschwindigkeit zu $k_{\text{ges}} = k_1$, d.h.

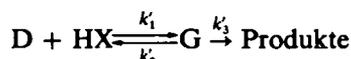
TABELLE 2.
GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k_1 DER THERMOLYSE VON
PHENYLBENZOYL-DIAZOMETHAN VI_d IN ABHÄNGIGKEIT VON
DER ANILIN-KONZENTRATION

(Di-n-butyläther, 70·0° ± 0·02°, $c_{\text{Diazoketon}} = 8 \cdot 10^{-3}$ Mol/l)

$10^2 \cdot c_{\text{Anilin}}$ [Mol/l]	$10^5 \cdot k_1$ [s ⁻¹]	k_1 rel.
5·16	105	1
9·27	110	1·05
14·3	112	1·07
28·5	118	1·12
39·3	121	1·15
53·5	126	1·20
85·1	132	1·26

sie wird praktisch unabhängig von der Natur des wandernden Restes. Die Geschwindigkeitskonstante k_1 der Stickstoff-Abspaltung bestimmt die Zersetzung des α -Diazoketons. Die Ergebnisse der Thermolyse von VIa–g und VIIa–e in Gegenwart von Anilin zeigt Tabelle 1. In den unter Verwendung eines 30 bis 40-fachen Aminüberschusses durchgeführten Umsetzungen erfolgt die Freisetzung des Stickstoffs nach 1. Ordnung, wie auch durch Variation der Anfangskonzentration an Diazoverbindung bestätigt werden konnte.

Bei Angriff des nucleophilen Reaktionspartners am α -Diazoketon vor der Stickstoff-Ablösung nach Mechanismus C



(D α -Diazoketon, HX Amin, G Zwitterion)

gilt im Vergleich zum Eigenzerfall der Diazoverbindung ohne Beteiligung desamins ein Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung ($k'_1 \ll k'_2, k'_3$). Die von uns infolge des Aminüberschusses gemessenen Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung (Tabelle 1) sollten dann einer deutlichen Abhängigkeit von der Anilin-Konzentration unterliegen. Wie die Werte der Tabelle 2 zeigen, führt eine Steigerung der Amin-Konzentration auf das 16,5-fache lediglich zur Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 1,26. Diese vernachlässigbare, wohl auf eine geringfügige Änderung der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittelsystems zurückzuführende Beeinflussung der Zersetzungsgeschwindigkeit von VI d durch das Amin spricht gegen den Additions-Protonierungs-Mechanismus.

Der fehlende Einfluss der Amin-Konzentration ist in Übereinstimmung sowohl mit der Stickstoff-Abspaltung unter primärer Bildung des α -Ketocarbens, als auch mit synchronem Reaktionsablauf B, da dieser Reaktionspartner den Austritt der Stickstoff-Molekel nur durch Solvatationseffekte begünstigen kann. Dies wird auch durch den Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse von VI d bzw. VIIC bei 70° in Di-n-butyläther/Anilin (Tabelle 1) und des Eigenzerfalls dieser Verbindungen im gleichen Lösungsmittel in Abwesenheit desamins (VI d $k_1 = 90,6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; VIIC $k_1 = 70,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) gestützt. Das Verhältnis der k_1 -Werte 1:0,77 für VI d bzw. 1:0,81 für VIIC lässt den Schluss zu, dass keine Reaktion zwischen dem α -Diazoketon und dem nucleophilen Reaktionspartner stattfindet. Gegen einen bimolekularen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt sprechen auch die Aktivierungsentropien $\Delta S^\ddagger = \text{ca. } 0$ der Tabelle 1 (zwischen +5 und -5 cal/Mol·grad, mit Ausnahme von VIIe), die auf geringe sterische Anforderungen des Übergangszustandes hinweisen.

Einfluss der Basizität von Aminen auf die Thermolyse. Die Reaktionsgeschwindigkeiten von VI d und seiner isomeren chlosubstituierten Verbindungen VI f und VIIC in Gegenwart von Aminen unterschiedlicher Basizität (Tabelle 3) bestätigen die Aussage, dass die Amin-Komponente nicht am geschwindigkeitskontrollierenden Schritt der Thermolyse teilnimmt. Zum Basizitätsvergleich der Amine dienen ihre in Wasser bei 25° bestimmten Basizitätskonstanten K_B^{30} unter der Voraussetzung,

TABELLE 3. GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k_1 DER THERMOLYSE DER PHENYL-BENZOYL-DIAZOMETHANE VI d, VI f UND VIIC IN GEGENWART EINIGER AMINE UNTERSCHIEDLICHER BASIZITÄT

(Di-n-butyläther, 70,0° ± 0,02°, $c_{\text{Diazoketon}} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$)

Amin	K_B^{30} (25°, H ₂ O)	$10^2 \cdot c_{\text{Amin}}$ [Mol/l]	VI d		VI f		VIIC	
			$10^5 \cdot k_1$ [s ⁻¹]	$k_1 \text{ rel.}$	$10^5 \cdot k_1$ [s ⁻¹]	$k_1 \text{ rel.}$	$10^5 \cdot k_1$ [s ⁻¹]	$k_1 \text{ rel.}$
4-Nitro-anilin	$1,3 \cdot 10^{-13}$	5,16	113	1,09	173	1,01	84,8	0,99
Anilin	$3,8 \cdot 10^{-10}$	5,16	104	1	171	1	85,2	1
		28,5					88,2	1,03
4-Methoxy-anilin	$1,96 \cdot 10^{-9}$	5,16	101	0,97	163	0,95	85,5	1
		28,5					83,3	0,98
Benzylamin	$2,35 \cdot 10^{-5}$	28,5			157	0,92		
N,N-Dideutero-anilin ³¹		28,5	114	$k_1^D/k_1^H = 0,97$				

dass die relative Abstufung der Basizität innerhalb dieser Gruppe strukturell verwandter Amine beim Übergang in das nichtwässrige Lösungsmittel erhalten bleibt. Nicht berücksichtigt wurden bei der Berechnung der relativen k_1 -Werte der Tabelle 3 die möglichen Abweichungen, die sich aus den in einigen Fällen gegenüber der Bezugskonzentration $c_{\text{Anilin}} = 5 \cdot 16 \cdot 10^{-2}$ Mol/l veränderten Amin-Konzentrationen ergeben können, da diese nur einen geringen Einfluss zeigen (vgl. Tabelle 2). Die zu vernachlässigenden Unterschiede in den Zersetzungsgeschwindigkeiten der α -Diazoketone VI d, VI f und VI c trotz Änderung der Basizitätskonstanten der Amine um 8 Zehnerpotenzen schliessen den Additions-Protonierungs-Mechanismus C für die von uns gewählten Reaktionsbedingungen mit einiger Sicherheit aus. Dieser Mechanismus fordert einen Zusammenhang zwischen der Basizität des Amins und seiner Fähigkeit zum nucleophilen Angriff des Carbonyl-Kohlenstoffs bzw. zur Protonierung des Diazo-Kohlenstoffatoms, der durch kinetische Untersuchungen nicht gefunden werden konnte. Der bei Ausführung der Thermolyse von VI d in Gegenwart von N,N-Dideutero-anilin³¹ erhaltene Isotopeneffekt $k_1^D/k_1^H = \text{ca. } 1$ (Tabelle 3) stützt die Aussage, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt die N—H-Bindung nicht gespalten wird.

Produktanalyse. Mögliche Konkurrenzreaktionen der Bildung des Diphenylessigsäureanilids sind der Zerfall des α -Diazoketons zum 1,2-Diacyläthylen, der nach Untersuchungen von Grundmann³² für VI d jedoch nicht typisch ist, die Bildung des Ketazins und des α -Anilino-ketons. Die Ketazin-Bildung sollte sich in einer Verminderung an freigesetztem Stickstoff bemerkbar machen. In unseren Experimenten entsprach die Stickstoffausbeute weitgehend (90 bis 100%) der theoretisch berechneten. Lediglich bei der Thermolyse von *p*-Chlorphenyl-benzoyl-diazomethan VI c sinkt diese auf etwa 80%. Der Differenzbetrag an Stickstoff wurde im *p*-Chlorphenyl-benzoylketazin VIII wiedergefunden, das neben 45% *p*-Chlor-diphenylessigsäureanilid und 25% 4-Chlor-desylanilin IX f in 25-proz. Ausbeute isoliert werden konnte. In allen anderen Fällen ergab die Aufarbeitung der Reaktionslösungen die Diphenylessigsäureamide in Ausbeuten zwischen 60 und 85%. Die Thermolyse von VI d in Gegenwart von Anilin lieferte 70% Diphenylessigsäureanilid und 25% Desylanilin (100% N₂-Freisetzung). Bei der Zersetzung von VI g wurde das 4'-Brom-desylanilin IX a mit 10% Ausbeute erhalten, während im Falle von VI a, c, e und f die Bildung der entsprechenden α -Anilino-ketone (Tabelle 7) dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden konnte.

Diskussion des Mechanismus der Thermolyse. Die Interpretation des experimentellen Materials führt zu dem Ergebnis, dass die thermische Zersetzung der Aryl-aryoldiazomethane in Gegenwart von Aminen nach einem α -Ketocarbon-Keten-Mechanismus (Reaktionsschema A') abläuft. Es darf angenommen werden, dass die Folgereaktionen des instabilen Phenyl-benzoyl-carbens wesentlich schneller ablaufen als seine Bildung, d.h. die Stickstoff-Abspaltung der die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion kontrollierende Schritt ist. Die Produktanalyse zeigt, dass als Konkurrenzreaktionen dieser Zwischenstufe die Wolff-Umlagerung zum Keten und die Bildung von Desylanilin von Bedeutung sind. Letzteres Produkt entsteht durch intermolekulare Reaktion des α -Ketocarbens mit Anilin (N—H-Insertion) innerhalb des kurzen Zeitintervalls zwischen der Stickstoff-Abspaltung und seiner Wolff-Umlagerung. Das Auftreten dieser α -Anilino-ketone ist ein Argument gegen den Synchron-Mechanismus B. Die Bildung von α -Anilino-ketonen durch Thermolyse von

Für $D > 5$ lässt sich diese Abhängigkeit durch die einfachere, graphisch ermittelte Beziehung

$$\lg k_1 = -40.6 \cdot \frac{1}{D} + 0.8$$

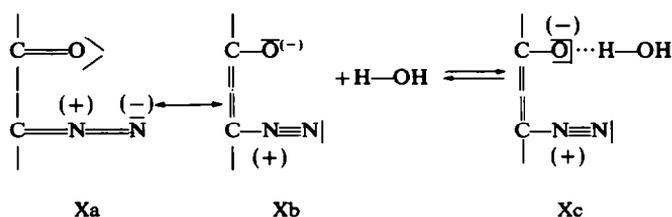
wiedergeben. Die sich mit dem Mischungsverhältnis Dioxan-Wasser ändernden Dielektrizitätskonstanten wurden für die Messtemperatur 70° aus den von Akerlöf und Short³⁵ angegebenen Werten graphisch interpoliert.

TABELLE 4. THERMOLYSE VON PHENYL-BENZOYL-DIAZOMETHAN VIId UND *p*-NITROPHENYL-BENZOYL-DIAZOMETHAN VIIe IN DIOXAN-H₂O- BZW. DIOXAN-D₂O-GEMISCHEN BEI $70.0^\circ \pm 0.02^\circ$
($c_{\text{Diazoketon}} = 8 \cdot 10^{-3}$ Mol/l)

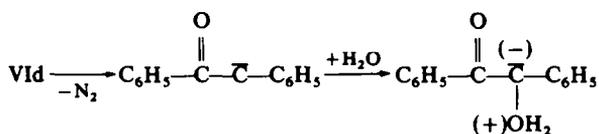
α -Diazoketon	Dioxan-H ₂ O		$10^5 \cdot k_1$	D	$10^2 \cdot D^{-1}$	$\frac{D-1}{2D+1}$	$\frac{k_1^D}{k_1^H}$
	m/m	v/v (20°)	[s ⁻¹]				
VIId	50 :50	1:1.035	1431	15.37	6.51	0.453	
VIId	67.43:32.57	2:1	718	13.90	7.19	0.448	
VIId	80.54:19.46	4:1	498	12.95	7.72	0.444	
VIId	87.87:12.13	7:1	341	12.45	8.03	0.442	
VIIe	67.43:32.57 Dioxan-D ₂ O*		22.4				
VIId		2:1	721				1.0
VIIe		2:1	22.6				1.0

* D₂O mit 99.81 Atom-% D.

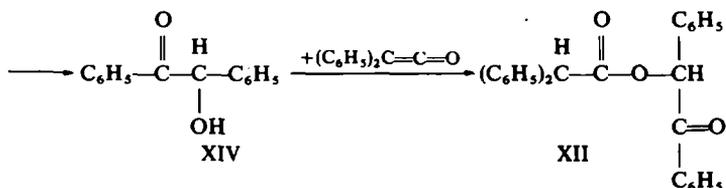
Der Vergleich der Zersetzungsgeschwindigkeiten von VIId bei 70° in Di-n-butyläther/Anilin (Tabelle 1) und Dioxan-Wasser (Tabelle 4) lässt für letztere Reaktionsbedingungen eine beträchtliche Erhöhung von k_1 erkennen. Nach UV-spektroskopischen Untersuchungen von Fahr³⁶ ist in hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmitteln die Ausbildung einer intermolekularen Wasserstoffbrücke unter Beteiligung der Carbonylgruppe des α -Diazoketons gemäss Xc anzunehmen.



Die dadurch hervorgerufene Behinderung der die Stabilität der α -Diazocarbonyl-Verbindung bedingenden Resonanz $\text{Xa} \leftrightarrow \text{Xb}$ ³⁷ führt zur Begünstigung der zwitterionischen Grenzstruktur Xb (Polaritätserhöhung im Übergangszustand) und zum erleichterten Bindungsbruch der C—N₂-Bindung. Als Lösungsmittel-Isotopeneffekt bei Ersatz von H₂O des Lösungsmittelgemisches durch D₂O wird sowohl für die

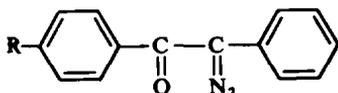


XV

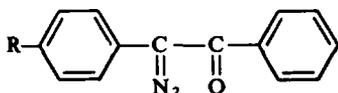


Die Zersetzung von VI d in Gegenwart einer äquimolaren Menge Benzoin XIV führt infolge des Wasserüberschusses zu keiner Erhöhung der Ausbeute an XII (Tabelle 5). Die Ergebnisse der Thermolyse von Phenyl-benzoyl-diazomethan in Dioxan-Wasser stützen den Zweistufen-Mechanismus A der Wolff-Umlagerung.

Substituenteneffekte auf die Thermolyse. Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 der Zersetzung der Phenyl-benzoyl-diazomethane in Di-n-butyläther/Anilin folgen in beiden Isomerenreihen VI und VII der Hammett-Gleichung. Für 70° (Tabelle 1) gelten die graphisch ermittelten Beziehungen (Abb. 1).



VI $\lg k_1 = +0.75\sigma - 2.89$
(Abb. 1, Gerade a)



VII $\lg k_1 = -1.49\sigma^+ - 2.89$
(Abb. 1, Gerade b)

Für die Verbindungen VI a–g wird dieser lineare Zusammenhang bei Verwendung der Hammettschen σ -Werte³⁹ erfüllt, während für VII a–e nur die σ^+ -Werte nach Brown und Okamoto⁴⁰ eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zeigen. Bemerkenswert ist das entgegengesetzte Vorzeichen der Reaktionskonstanten beider Reaktionsserien. Für die Diskussion der Beeinflussung der Zersetzungsgeschwindigkeiten der Glieder der Isomerenreihen VI und VII durch Substituenten ist deren Effekt auf den Bindungszustand der α -Diazocarbonyl-Gruppierung und damit auf die geschwindigkeitskontrollierende Stickstoff-Abspaltung ausschlaggebend. In der Reaktionsserie VII erschwert der von Substituenten mit einem –M- oder –I-Effekt auf das Diazo-Kohlenstoffatom ausgeübte Elektronenzug den Bruch der C–N₂-Bindung, während elektronenliefernde Substituenten die Stickstoff-Abspaltung begünstigen (negatives ρ). Die Isomerenreihe VI zeigt eine geringere Empfindlichkeit gegenüber Substituenteneinflüssen. In diesem Falle wird die elektronische Wechselwirkung des p -ständigen Substituenten mit der Diazogruppe

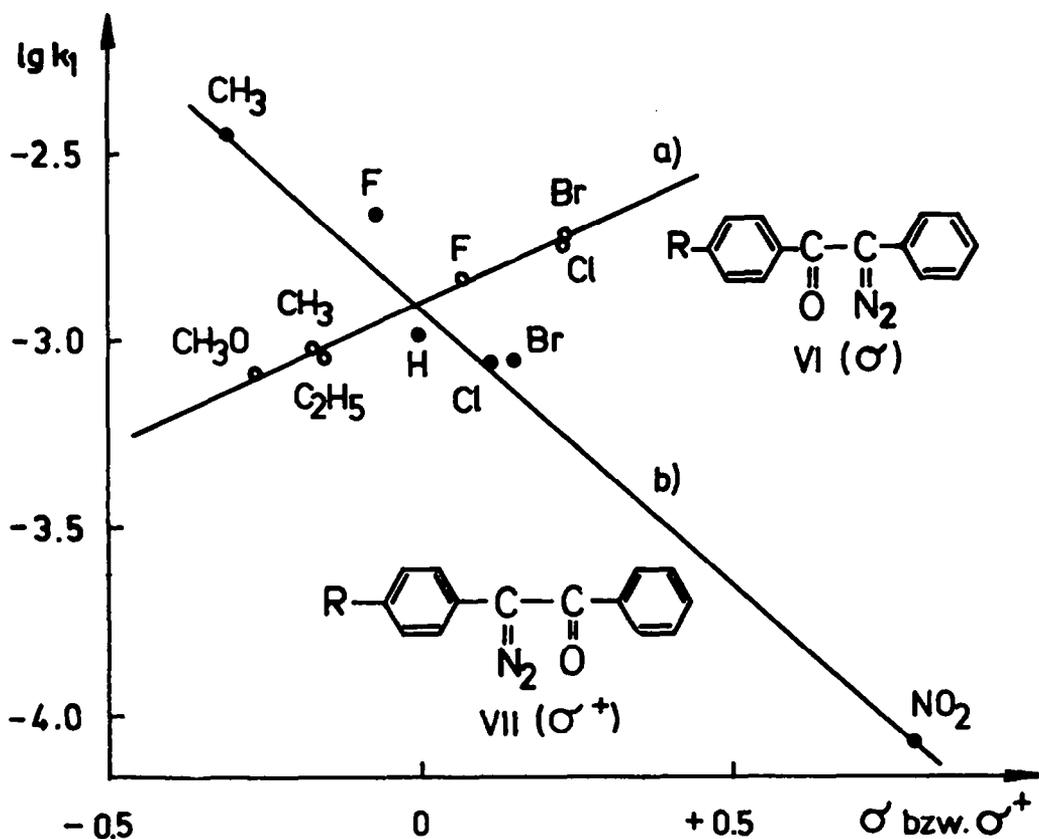
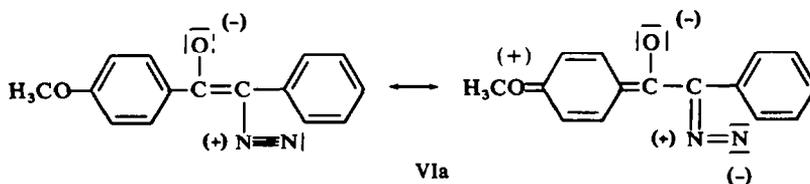


ABB. 1 Hammett-Beziehungen der Thermolyse der Aryl-aryldiazomethane VI (Gerade a) und VII (Gerade b) in Di-n-butyläther/Anilin bei 70°.

offenbar durch die Carbonylgruppe abgeschwächt. Der positive Wert von ρ erklärt sich dadurch, dass starker Elektronendruck (z.B. +M-Effekt der OCH₃-Gruppe) den Doppelbindungscharakter der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung verstärkt (vgl. VIa)



Dieser Bindungsenergieeffekt, der die Freisetzung des Stickstoffs erschwert, wird mit fallender Elektronendonator-Wirkung der Substituenten geringer und führt zur beobachteten Reaktivitätsabstufung der Verbindungen VIa-g.

Diese Interpretation des Substituenteneinflusses auf die Bildung der Phenylbenzoyl-carbene lässt sich durch die aus den IR-Spektren der Aryl-aryldiazomethane²⁷ ablesbaren Aussagen über den Bindungscharakter von Carbonyl- und

Diazo-Gruppe stützen. Mit unseren Befunden im Widerspruch ist die Tatsache, dass von Jordan²³ sowie Yukawa *et al.*²⁴ für die Zersetzung von Benzoyl-diazomethanen $\text{Ar}-\text{CO}-\text{CHN}_2$ schwach negative Reaktionskonstanten gefunden wurden. Nicht mit Sicherheit ist infolge der unsystematischen Änderungen der Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger (Tabelle 1) zu entscheiden, ob die Existenz einer "isokinetic relationship)⁴¹ zu einer Umkehrung der Substituenteneffekte auf die Thermolyse von VIa-g und damit zur Änderung des Vorzeichens von ρ führen kann. Die weitgehende Konstanz von ΔG^\ddagger in dieser Reaktionsserie (linearer Zusammenhang zwischen ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger) deutet auf das Auftreten einer isokinetischen Temperatur hin.

EXPERIMENTELLER TEIL*

Materialien. Die Aryl-aryol-diazomethane VIa-g und VIIa-e wurden aus den entsprechenden Phenylbenzyl-ketonen durch Diazogruppen-Übertragung mittels *p*-Tosylazid hergestellt²⁷ und stets frisch bereitet für die kinetischen Untersuchungen verwendet. Die Lösungsmittel und Reagenzien wurden nach in der Literatur angegebenen Methoden⁴² gereinigt und unter Argon-Atmosphäre fraktioniert destilliert.

Ausführung der kinetischen Messungen. Die Thermolyse wird in einem langhalsigen Quarzgefäß (Volumen der Kugel ca. 25 ml) durchgeführt, das 15 ml des Lösungsmittels (Di-n-butyläther/Amin bzw. Dioxan-Wasser) enthält und in ein auf $\pm 0.02^\circ$ Temperaturkonstanz thermostatisiertes Glycerinbad (Ultra-Thermostat U 10, VEB Prüfgeräte-Werk Medingen) eintaucht. Zur manometrischen Verfolgung der Freisetzung des Stickstoffs wird das Reaktionsgefäß über einen kurzen Vakuumschlauch mit einem thermostatisierten Huygens-Manometer⁴³ (Manometerflüssigkeit Siliconöl über Hg) elastisch verbunden, die Apparatur 15 min mit trockenem, sauerstofffreiem Argon gespült und mit einer Frequenz von 250 Schwingungen/min geschüttelt, bis am Manometer keine Niveauänderung mehr zu beobachten ist. Dann wird durch Herausziehen eines glasummantelten Eisenkerns mittels eines Magneten das im Hals des Quarzgefäßes befindliche Einwurfgefäß,²⁵ das das α -Diazoketon (im allgemeinen 0.12 mMol) enthält, in das Lösungsmittel gegeben. Die Messung des Druckes p_t in Abhängigkeit von der Zeit t erfolgt bis zu 80 proz. Umsatz der Diazoverbindung. Zur Bestimmung des Enddruckes p_∞ wird das Schütteln bis zur Niveauekonstanz des Manometers fortgesetzt. Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 erster Ordnung werden nach der Gleichung

$$k_1 = \frac{2.303}{t} \cdot \lg \frac{p_\infty - p_t}{p_\infty - p_0}$$

berechnet. Die Geschwindigkeit der Stickstoff-Abspaltung (Konzentrationsabnahme an α -Diazoketon) sämtlicher in dieser Arbeit untersuchter Thermolysen folgt dieser Beziehung. Die angegebenen k_1 -Werte sind Mittelwerte aus jeweils drei Messreihen (Reproduzierbarkeit $\pm 1\%$).

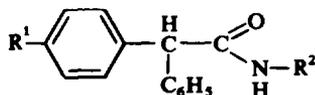
Produktanalyse

(a) *Thermolyse in Gegenwart von Aminen.* Die in Di-n-butyläther schwerlöslichen, bereits beschriebenen Diphenyllessigsäureanilide²⁸ bzw. die in Tabelle 6 aufgeführten Amide XVIa-e scheiden sich nach längerem Stehen aus der Reaktionslösung nahezu quantitativ aus und können durch Umkristallisation gereinigt werden. Nach dem Entfernen des überschüssigenamins mit 2N HCl wird die mit Wasser gewaschene und getrocknete Lösung im Vakuum eingedampft. Aus der Benzollösung des Rückstandes wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff das Desylamin-hydrochlorid ausgefällt. Letzteres gibt bei Behandlung mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung das α -Anilinoketon, das durch Extraktion mit Benzol isoliert wird. Auf diesem Wege ist die Bildung von Desylanilin (Schmp. 97° (Äthanol); Lit.-Schmp.⁴⁴ $97.4-98.6^\circ$), 4'-Brom-desylanilin IXa und 4-Chlor-desylanilin IXf (Tabelle 7) nachweisbar.

Die Desylaniline IXb-e konnten aus dem Reaktionsgemisch nicht in Substanz isoliert werden. Ihr Nachweis gelingt durch Dünnschichtchromatographie der von der Hauptmenge Diphenyllessigsäureamid sowie Amin befreiten Reaktionslösung an Kieselgel G (Merck, Darmstadt) unter Verwendung des Fließmittels Chloroform-Benzol (9:1 v/v). Nach Sichtbarmachung mittels $\text{KMnO}_4-\text{H}_2\text{SO}_4$ zeigt sich eine gute

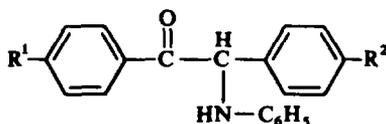
* Die angegebenen Schmelzpunkte wurden auf dem Mikro-Heiztisch nach Boetius bestimmt und sind korrigiert.

TABELLE 6. DIPHENYLESSIGSÄUREAMIDE XVIa-e



R ¹	R ²	Schmp. umkrist. aus	Summenformel Mol.-Gew.	Analyse				
				%C	%H	%N		
XVIa	H	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	188-189°	C ₂₀ H ₁₆ O ₃ N ₂	Ber.	72.28	4.85	8.43
			Äthanol	332.34	Gef.	72.42	4.95	8.29
XVIb	H	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	190-191°	C ₂₁ H ₁₉ O ₂ N	Ber.	79.47	6.03	4.41
			Äthanol	317.37	Gef.	79.58	6.13	4.43
XVIc	Cl	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	219°	C ₂₀ H ₁₅ O ₃ N ₂ Cl	Ber.	65.49	4.12	7.63
			Äthanol	366.81	Gef.	65.35	4.19	7.76
XVI d	Cl	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	175-176°	C ₂₁ H ₁₈ O ₂ NCl	Ber.	71.68	5.15	3.98
			Äthanol	351.84	Gef.	71.71	5.25	3.96
XVIe	Cl	C ₆ H ₅ -CH ₂	154.5°	C ₂₁ H ₁₈ ONCl	Ber.	75.10	5.40	4.17
			Äthanol	335.84	Gef.	75.01	5.53	4.22

TABELLE 7. DESYLANILINE IXa-f



R ¹	R ²	Schmp. umkrist. aus	Ausbeute %	Summenformel Mol.-Gew.	Analyse				
					%C	%H	%N		
IXa	Br	H	170° n-Propanol	86.0	C ₂₀ H ₁₆ ONBr	Ber.	65.58	4.40	3.83
					366.27	Gef.	65.67	4.48	3.92
IXb	Cl	H	152-152.5° Äthanol	80.0	C ₂₀ H ₁₆ ONCl	Ber.	74.65	5.01	4.35
					321.81	Gef.	74.57	5.10	4.46
IXc	F	H	99-99.5° Äther-Petroläther	65.5	C ₂₀ H ₁₆ ONF	Ber.	78.66	5.28	4.59
					305.36	Gef.	78.45	5.20	4.68
IXd	CH ₃	H	133-134° Äthanol-Wasser	83.0	C ₂₁ H ₁₉ ON	Ber.	83.69	6.35	4.65
					301.37	Gef.	83.69	6.39	4.72
IXe	OCH ₃	H	145-146° Äthanol	91.5	C ₂₁ H ₁₉ O ₂ N	Ber.	79.47	6.03	4.41
					317.37	Gef.	79.50	6.15	4.49
IXf	H	Cl	147-148° Äthanol-Wasser	75.5	C ₂₀ H ₁₆ ONCl	Ber.	74.65	5.01	4.35
					321.81	Gef.	74.71	4.94	4.37

Trennung von Diphenylessigsäureaniliden (R_1 0.10 bis 0.20) und Desylanilinen (R_2 0.35 bis 0.55), wie durch Verwendung von Vergleichssubstanzen (Tabelle 7) bewiesen werden konnte.

Das als Thermolyseprodukt von VIIc isolierte Ketazin VIII wird aus n-Butanol in gelben Kristallen vom Schmp. 192° erhalten. (C₂₈H₁₈O₂N₂Cl₂ (485.38) Ber.: C, 69.28; H, 3.74; N, 5.77. Gef.: C, 69.31; H, 3.82; N, 5.74%).

(b) Desylaniline. Die in Tabelle 7 zusammengestellten Desylaniline (mit Ausnahme von IXd und e gelbe

kristalline Substanzen) wurden in Analogie zur Darstellung des unsubstituierten Grundkörpers⁴⁴ durch Umsetzung der entsprechenden Deäthylbromide⁴⁵ mit Anilin in Äthanol erhalten. Bisher nicht beschrieben sind das α -Brombenzyl-*p*-bromphenyl-keton XVIIa, das α -Brombenzyl-*p*-methylphenyl-keton XVIIb und das α -Brombenzyl-*p*-fluorphenyl-keton XVIIc. Ihre Darstellung gelingt nach folgender Vorschrift: 50 mMol des entsprechenden Phenyl-benzyl-ketons^{27, 28} werden mit 9.35 g N-Bromsuccinimid (52.5 mMol) und einer Spatelspitze Bisbenzoylperoxyd in 200 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff 2 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach dem Stehen über Nacht wird das Succinimid abgetrennt, das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand durch Umkristallisation gereinigt, Verbindung XVIIa Schmp. 99° (Äthanol), Ausbeute 83.0%. ($C_{14}H_{10}OBr_2$ (354.07) Ber: C, 47.49; H, 2.85; Br, 45.14; Gef: C, 47.54; H, 2.91; Br, 45.17%). Verbindung XVIIb Schmp. 75° (Äther-Petroläther, Tieftemperaturkristallisation), Ausbeute 78.5%. ($C_{15}H_{13}OBr$ (289.19) Ber: C, 62.30; H, 4.53; Br, 27.63. Gef: C, 62.12; H, 4.42; Br, 27.51%). Verbindung XVIIc Schmp. 47–48° (Äther-Petroläther, Tieftemperaturkristallisation), Ausbeute 72.5%. ($C_{14}H_{10}OFBr$ (293.15) Ber: C, 57.36; H, 3.44. Gef: C, 57.20; H, 3.26%).

(c) *Thermolyse in Gegenwart von Wasser*. Die Reaktionslösung wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, die ätherische Lösung des Rückstandes mit 2N Na_2CO_3 ausgeschüttelt und durch Ansäuern des alkalischen Extraktes mit verd. Salzsäure die Diphenylelessigsäure ausgefällt (Schmp. 148° nach Umkristallisation aus Wasser). Die ätherische Phase wird nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen egedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Durch Vergleich mit einer authentischen Probe konnte die Substanz als Diphenylelessigsäure-benzoinester XII (Schmp. 154.5°; Lit.-Schmp.⁴⁶ 155°) identifiziert werden. ($C_{28}H_{22}O_3$ (406.46) Ber: C, 82.73; H, 5.45. Gef: C, 82.62; H, 5.46%).

LITERATUR

- ¹ VIII. Mitteilung: W. Jugelt und F. Pragst, *Tetrahedron* **24**, 5123 (1968).
- ² B. Eistert, *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie* Bd. I, S. 359. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1949).
- ³ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **67**, 439 (1955).
- ⁴ F. Weygand und H. J. Bestmann, *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie* Bd. III, S. 280. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1961).
- ⁵ W. Ried und H. Mengler, *Fortschr. Chem. Forsch.* **5**, 1 (1965).
- ⁶ H. Zollinger, *Azo and Diazo Chemistry*. Interscience, New York-London (1961).
- ⁷ W. E. Bachmann und W. S. Struve, *Organic Reactions* Vol. I; S. 38. Wiley, New York (1947).
- ⁸ V. Franzen, *Chemiker Z.* **81**, 359 (1957).
- ⁹ W. Kirmse, *Carbene Chemistry* S. 115. Academic Press, New York-London (1964).
- ¹⁰ G. Schroeter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **42**, 2336 (1909); **49**, 2704 (1916).
- ¹¹ H. Staudinger und H. Hirzel, *Ibid.* **49**, 2522 (1916).
- ¹² L. Horner, E. Spietschka und A. Gross, *Liebigs Ann.* **573**, 17 (1951).
- ¹³ L. Horner und E. Spietschka, *Chem. Ber.* **85**, 225 (1952).
- ¹⁴ L. I. Smith und H. H. Hoehn, *Organic Syntheses* Coll. Vol. III; S. 356 (1955).
- ¹⁵ W. Ried und P. Junker, *Angew. Chem.* **79**, 622 (1967).
- ¹⁶ W. Ried und W. Radt, *Liebigs Ann.* **676**, 110 (1964); **688**, 170 (1965).
- ¹⁷ R. Huisgen, H. König, G. Binsch und H. J. Sturm, *Angew. Chem.* **73**, 368 (1961).
- ¹⁸ R. Huisgen, G. Binsch und L. Ghosez, *Chem. Ber.* **97**, 2628 (1964).
- ¹⁹ V. Franzen, *Liebigs Ann.* **614**, 31 (1958).
- ²⁰ Ref. 2, S. 384; B. Eistert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **68**, 208 (1935).
- ²¹ A. L. Wilds, N. F. Woolsey, J. Van den Berghe und C. H. Winestock, *Tetrahedron Letters* 4841 (1965).
- ²² P. Yates und T. J. Clark, *Ibid.* 435 (1961).
- ²³ D. M. Jordan, *Chem. Abstr.* **64**, 12499 g (1966); *Dissertation Abstr.* **26**, 3633 (1966).
- ²⁴ Y. Yukawa, Y. Tsuno und T. Ibata, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40**, 2613, 2618 (1967).
- ²⁵ E. Fahr, K.-H. Keil, H. Lind und F. Scheckenbach, *Z. Naturforsch.* **20b**, 526 (1965).
- ²⁶ E. F. Jenny, H. Droscher und A. Melzer, *Angew. Chem.* **76**, 589 (1964).
- ²⁷ W. Jugelt und L. Berseck, VI. Mitteilung, in Vorbereitung. Vgl. auch W. Jugelt, *Z. Chem.* **5**, 455 (1965).
- ²⁸ W. Jugelt, *J. Prakt. Chem.* im Druck.
- ²⁹ H. Becker, *Einführung in die Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen* S. 104, 433. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1961).
- ³⁰ H. A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie* 3. Auflage, S. 636. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1962); Vgl. auch A. de Courville, *C.R. Acad. Sci., Paris (Série C)* **262**, 1196 (1966).

- ³¹ J. M. Briody und D. P. N. Satchell, *Tetrahedron* **22**, 2649 (1966).
- ³² Ch. Grundmann, *Liebigs Ann.* **536**, 29 (1938).
- ³³ P. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5376 (1952).
- ³⁴ Ch. Reichardt, *Angew. Chem.* **77**, 30 (1965).
- ³⁵ G. Akerlöf und O. A. Short, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1241 (1936).
- ³⁶ E. Fahr, *Chem. Ber.* **92**, 398 (1959).
- ³⁷ E. Fahr, *Liebigs Ann.* **617**, 11 (1958); **638**, 1 (1960).
- ³⁸ L. Wolff, *Ibid.* **394**, 23 (1912).
- ³⁹ H. H. Jaffé, *Chem. Rev.* **53**, 191 (1953).
- ⁴⁰ H. C. Brown und Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4979 (1958).
- ⁴¹ J. F. Bunnett in A. Weissberger, *Technique of Organic Chemistry* Vol. VIII/1, S. 204. Interscience, New York (1961).
- ⁴² Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Bd. I/2, S. 813, 815, 837. Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1959).
- ⁴³ Ostwald-Luther, *Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen*, 5. Auflage, S. 208. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1931).
- ⁴⁴ D. S. James und P. E. Fanta, *J. Org. Chem.* **27**, 3347 (1962).
- ⁴⁵ S. S. Jenkins, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 682 (1934).
- ⁴⁶ W. Madelung und M. E. Oberwegner, *Liebigs Ann.* **526**, 251 (1936).