Untersuchungen an Diazoverbindungen

V. Mitteilung*: Eine kinetische Methode zur Prüfung der Frage, ob die unter Stickstoffentwicklung verlaufende, thermische Umsetzung einer Diazoverbindung als „Diazo“- oder „Carben-Reaktion“ abläuft¹

EGON FAHR, KARL-HEINZ KEIL, HANNS LIND und FRANZ SCHECKENBACH

Chemisches Institut der Universität Würzburg

(Z. Naturforschg. **20 b**, 526—536 [1965]; eingegangen am 3. Februar 1965)

An Hand eines größeren Untersuchungsmaterials (Umsetzungen von Diazoverbindungen mit α -Carbonyl- und α,α' -Dicarbonyl-azo-Verbindungen, aromatischen Azoverbindungen, Nitrosoverbindungen, Schiffschen Basen, Cyanessigsäure-äthylester, *p*-Tolunitril und Nitromethan) konnte gezeigt werden, daß sich mittels einer einfachen kinetischen Methode [Vergleich der Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung der Umsetzung mit der der thermischen Zersetzung der Diazoverbindung allein („Eigenzerfall“)] entscheiden läßt, ob die unter Stickstoffentwicklung verlaufende, thermische Umsetzung einer Diazoverbindung als „Diazo-Reaktion“ (Reaktion der Diazoverbindung selbst) oder als „Carben-Reaktion“ (primäre Bildung des entsprechenden Carbens) abläuft.

Die Vielzahl der unter Stickstoffentwicklung ablaufenden thermischen Reaktionen der Diazoverbindungen² lassen sich in zwei Gruppen unterteilen: In solche, bei denen die Diazoverbindungen unmittelbar mit dem Reaktionspartner in Reaktion treten („Diazo-Reaktion“); in solche, bei denen primär aus der Diazoverbindung das entsprechende Carben gebildet wird („Carben-Reaktion“), das sich dann entweder als solches mit dem Reaktionspartner umsetzt oder Secundär-Reaktionen zeigt.

A) „Diazo-Reaktion“

B) „Carben-Reaktion“

Schematisch³ dargestellt geht beim Reaktions-

ablauf als „Diazo-Reaktion“ die Diazoverbindung I beim elektrophilen Angriff des Reaktionspartners Y entweder in den Zwischenstoff II über, der dann in das Endprodukt der Reaktion III zerfällt, oder liefert unter synchron ablaufender Stickstoffabspaltung direkt III. Beim Ablauf als „Carben-Reaktion“ geht I dagegen in das Carben IV über, das nun entweder mit dem Reaktionspartner Y III gibt oder Secundär-Reaktionen des Carbens zeigt.

Anders liegen die Verhältnisse bei der Umsetzung einer α -Carbonyl-diazo-Verbindung. Hier führt die „Diazo-Reaktion“ entweder über den Zwischenstoff II a oder in synchronem Ablauf zum Endprodukt III a. Dagegen entsteht bei der „Carben-Reaktion“ das α -Keto-carben IV a, das im allgemeinen nicht als solches mit Y reagiert, sondern sich unter Wolffscher Umlagerung in das Keten V umlagert⁴. V setzt sich dann in Abhängigkeit von der Natur des Reaktionspartners Y entweder mit diesem z. B. zu VI oder VII um oder zeigt, ohne mit Y zu reagieren, Secundär-Reaktionen wie Dimerisation, Polymerisation und ähnliches.

* I. Mitt.: E. FAHR, Chem. Ber. **92**, 398 [1959]; II. Mitt.: E. FAHR, Liebigs Ann. Chem. **627**, 213 [1959]; III. Mitt.: E. FAHR, Liebigs Ann. Chem. **638**, 1 [1960]; IV. Mitt.: E. FAHR u. W. D. HÖRMANN, Liebigs Ann. Chem. **682**, 48 [1965].

¹ Die Arbeit enthält Teile folgender Dissertationen (alle Univ. Würzburg): a) K. H. KEIL, 1963; b) H. LIND, 1964; c) F. SCHECKENBACH, 1961.

² Vgl. dazu die Übersicht von R. HUISGEN, Angew. Chem. **67**, 439 [1955].

³ Die von uns gewählte vereinfachende schematische Darstellung genügt, wie im folgenden gezeigt wird, völlig für die Anwendung der kinetischen Methode.

⁴ Zur Frage des Verhaltens von α -Keto-carbenen s. die eingehende Diskussion bei: a) R. HUISGEN, H. KÖNIG, G. BINSCH u. H. J. STURM, Angew. Chem. **73**, 368 [1961]; b) R. HUISGEN, G. BINSCH u. L. GHOSEZ, Chem. Ber. **97**, 2628 [1964]; c) R. HUISGEN, H. J. STURM u. G. BINSCH, **97**, 2864 [1964]; d) R. HUISGEN, G. BINSCH u. H. KÖNIG, **97**, 2868, 2884 [1964]; e) G. BINSCH, R. HUISGEN u. H. KÖNIG, **97**, 2893 [1964].

A') "Diazo-Reaktion"

B') "Carben-Reaktion"

Das Verhalten der aus α -Carbonyl- und α,α' -Dicarbonyl-diazo-Verbindungen

in Freiheit gesetzten α -Keto-carbene ist von der Natur der Reste R und R' sowie von den Reaktionsbedingungen abhängig. Während Azibenzil und die α,α' -Dicarbonyl-diazo-Verbindungen im allgemeinen ausschließlich in die entsprechenden Ketene übergehen, isomerisieren sich die bei der Zersetzung von α -Carbonyl-diazo-Verbindungen der Struktur $R-CO-CN_2-CH_2-R'$ entstehenden α -Keto-carbene bei niedriger Temperatur zu den Olefinen $R-CO-CH=CH-R'$, bei höherer Temperatur erfolgt Wolffsche Umlagerung zu den Ketenen ^{5a-c}.

Die α -Keto-carbene der Diazoessigsäure- und Diazo-malonsäureester sowie einiger Perfluor- und Perchlor-carbonyl-diazo-Verbindungen lagern sich nicht zu den Ketenen um; sie reagieren als solche weiter ^{6, 7}.

Während nun die Feststellung, ob das Reaktionsprodukt III in einer „Diazo-Reaktion“ oder „Carben-Reaktion“ gebildet wird, nur für die Kenntnis der Reaktionsmechanismen nicht aber für die präparative organische Chemie von Bedeutung ist, liefern dagegen bei der Umsetzung einer zum Keten umlagerbaren α -Carbonyl-diazo-Verbindung „Diazo-

Reaktion“ und „Carben-Reaktion“ verschiedene Produkte; d. h. also, daß die Entscheidung, ob die Umsetzung einer α -Carbonyl-diazo-Verbindung mit einem bestimmten Reaktionspartner als „Diazo“- oder „Carben-Reaktion“ abläuft, eine Voraussage auf die Konstitution des sich bei dieser Umsetzung bildenden Produktes erlaubt und damit für die präparative organische Chemie von Wert ist.

Um auf einfachem kinetischen Wege unterscheiden zu können, ob die Umsetzung als „Diazo-“ oder „Carben-Reaktion“ abläuft, wurden von uns folgende Annahmen gemacht:

- Der Ablauf als „Diazo-Reaktion“ erfolgt nach II. Ordnung (entweder synchroner Ablauf oder $k_2 > k_1$).
 - Der Reaktionspartner Y begünstigt beim Ablauf als „Carben-Reaktion“ die Bildung des Carbens bzw. α -Keto-carbens nicht. Damit wird die Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung der Umsetzung gleich der des Eigenzerfalls ⁸ der Diazoverbindung sein und nach I. Ordnung ablaufen ⁹.
 - Beim Ablauf als „Diazo-Reaktion“ wird die Diazogruppierung durch den elektrophilen Angriff von Y aktiviert ¹⁰; d. h. die Stickstoffentwicklung der Umsetzung verläuft schneller als der Eigenzerfall der Diazoverbindung.
- Für die kinetische Messung durch Bestimmung der Stickstoffentwicklung war allerdings zu erwarten, daß der Ablauf im strengen, von den Mechanismen A, B, A' und B' geforderten Sinne nur relativ selten auftreten wird; und zwar für die Mechanismen A und A' nur dann, wenn die „Aktivierung“ der Diazogruppierung durch den Reaktionspartner

⁵ a) V. FRANZEN, Liebigs Ann. Chem. **602**, 199 [1957]; b) Vgl. dazu auch die von P. YATES u. T. J. CLARK, Tetrahedron Letters [London] **1961**, 435, bei der thermischen Zersetzung des Benzoyl-diazomethans erhaltenen Produkte sowie Lit. 4a-e. c) Erfolgt die thermische Zersetzung der α -Carbonyl-diazo-Verbindung in Gegenwart von Metallen oder deren Salze, so kommt es in vielen Fällen zu Carben-Reaktionen ⁹; vgl. dazu J. NOVAK, J. RATUSKY, V. SNEBERG u. F. SORM, Chem. listy **51**, 479 [1957] (C. A. **51**, 10508 [1957]), J. RATUSKY u. F. SORM, Chem. listy **51**, 1091 [1957] (C. A. **51**, 13843 [1957]), I. ERNEST u. H. JELINKOVA, Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 3341 [1959] (C. A. **54**, 4375 [1960]), H. STRZELECKA u. M. SIEMIATYCKI, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **252**, 3821 [1961] (C. A. **55**, 22209 [1961]) sowie P. YATES, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5376 [1952].

⁶ F. WEYGAND, W. SCHWENKE u. H. J. BESTMANN, Angew. Chem. **70**, 506 [1958]; F. WEYGAND, H. DWORSCHAK, K. KOCH u. S. KONSTAS, Angew. Chem. **73**, 409 [1961]; F. WEYGAND u. K. KOCH, Angew. Chem. **73**, 531 [1961].

⁷ A. ROEDIG, E. FAHR u. H. AMAN, Chem. Ber. **97**, 77 [1964]; A. ROEDIG, H. AMAN u. E. FAHR, Liebigs Ann. Chem. **675**, 47 [1964].

⁸ Mit Eigenzerfall ist die Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung des Zerfalls der Diazoverbindung in Abwesenheit von Reaktionspartnern bezeichnet.

⁹ Der Eigenzerfall von Diazoverbindungen wird durch Metalle, Metallsalze, rauhe Oberflächen (Glasschliffe, rauhe oder angeritzte Glasoberflächen, Siedesteinchen u. ä.) sowie mechanische Verunreinigungen z. T. grundlegend verändert. Die Anwendung der hier beschriebenen Methode setzt deshalb deren Abwesenheit voraus (vgl. dazu auch die Ausführungen auf S. 529). So dürfte der kürzlich von H. GOETZ u. H. JUDES, Liebigs Ann. Chem. **678**, 1 [1964] beobachtete Zerfall des Diazofluorens nach II. Ordnung vermutlich durch die Metallteile der Meßzelle ausgelöst worden sein.

¹⁰ Unter „Aktivierung“ der Diazogruppierung sei die durch den Angriff des Reaktionspartners Y bewirkte Lockerung der C-N₂-Bindung verstanden.

so stark ist, daß der Eigenzerfall der Diazoverbindung bei der Umsetzungstemperatur praktisch gleich null ist.

So erfolgt die Umsetzung der Diazoalkane und Diazoketone mit anorganischen Säuren unter sehr starker „Aktivierung“ der Diazogruppe. Sie verläuft deshalb schon bei Raumtemperatur, bei der diese Verbindungen nur einen sehr kleinen Eigenzerfall haben, sehr schnell.

Ist dagegen die durch den Reaktionspartner ausgelöste „Aktivierung“ der Diazogruppierung geringer, so wird zur Ausführung der Reaktion eine entsprechend höhere Temperatur nötig sein. Das bedeutet, daß in mehr oder weniger ausgeprägtem Maße der Eigenzerfall der Diazoverbindung mit dem Ablauf nach A bzw. A' konkurrieren wird. Als Konkurrenz-Reaktionen kommen dabei in Frage:

- a) Der Zerfall der Diazoverbindung zum Äthylen-Derivat;
- b) Die Umsetzung des Carbens mit der Diazoverbindung zum Ketazin.

Eine a entsprechende Störung bewirkt als Zweigreaktion ein Absinken der Konzentration der Diazoverbindung; b verursacht durch Fixierung eines Teils der eingesetzten Diazoverbindung einen Fehlbetrag an gasförmigem Stickstoff. Um diese Zweigreaktionen von der Hauptreaktion zu eliminieren und damit exakte kinetische Angaben zu erhalten, wäre es notwendig, nicht nur die Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung, sondern auch die Konzentrations-Abnahme der eingesetzten Diazoverbindung und die des Reaktionspartners zu bestimmen. Wie im folgenden gezeigt wird, genügt im allgemeinen jedoch ein Vergleich des Eigenzerfalls der Diazoverbindung und der Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung der Umsetzung bei gleicher Temperatur und im gleichen Lösungsmittel, um ein *präparativ verwertbares* Ergebnis zu erhalten.

Außer der Umsetzung nach den Mechanismen A, A' und B, B' besteht noch die Möglichkeit, daß die Diazoverbindung mit dem Reaktionspartner Y die cyclische Verbindung VIII bildet, die nun unter den Reaktionsbedingungen Stickstoff abspaltet und so

eine unter Stickstoffabspaltung ablaufende Reaktion der Diazoverbindung *selbst* vortäuscht.

Das Vorliegen von Mechanismus C¹¹ wird vor allem daran zu erkennen sein, daß die Reaktion — bedingt durch k_4 — eine vom Eigenzerfall der Diazoverbindung verschiedene, aber nach der I. Ordnung ablaufende Stickstoffentwicklung zeigt, während beim Ablauf nach A bzw. A' mit $k_2 > k_1$ bzw. synchronem Mechanismus die Stickstoffentwicklung der Umsetzung nach II. Ordnung erfolgt. Unter den von uns bis jetzt ausgeführten Messungen befindet sich nur ein Fall, bei dem vermutlich ein Ablauf nach Mechanismus C vorliegt¹³.

In der vorliegenden Arbeit haben wir an einem größeren Substanzmaterial durch gasvolumetrische Messungen den Eigenzerfall einer Diazoverbindung mit der Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung ihrer Umsetzung mit einem Reaktionspartner verglichen und geprüft, wieweit sich auf diesem Wege die obigen Annahmen bestätigen lassen¹⁴. Als Reaktionspartner wurden Vertreter folgender Substanzklassen ausgewählt: α -Carbonyl- und α, α' -Dicarbonyl-azo-Verbindungen, aromatische Azoverbindungen, Nitrosoverbindungen, Schiffsche Basen sowie Cyanessigsäure-äthylester, *p*-Tolunitril und Nitromethan.

Ausführung der kinetischen Messungen

Die Umsetzung erfolgt im Reaktionsgefäß 1 (Volumen der Kugel ca. 50 ml)¹⁵, das in ein thermostatisiertes Heizbad (Ölthermostat) 2 eintaucht. In das Reaktionsgefäß wird diejenige der Reaktionskomponenten gegeben, die bei der gewählten Reaktionstemperatur thermisch am beständigsten ist, und in 10 ml des Lösungsmittels¹⁶ gelöst. Das Einwurfgefäß 3 enthält die zweite Reaktionskomponente. Löst sich diese bei der Reaktionstemperatur im verwandten Lösungsmittel nur langsam, so empfiehlt es sich, die Substanz bereits gelöst in das dann dementsprechend größer zu dimensionierende Einwurfgefäß zu geben. Danach wird das Reaktionsgefäß mit Stickstoff gespült, über das Kapil-

¹¹ Ein dem Mechanismus C entsprechender Reaktionsablauf ist sehr eingehend von L. HORNER u. E. LINGNAU¹² diskutiert und an Hand der Umsetzung von Olefinen mit Diazo-fluoren kinetisch untersucht worden.

¹² L. HORNER u. E. LINGNAU, Liebigs Ann. Chem. **591**, 21 [1955].

¹³ Siehe dazu die Umsetzung von Diazo-fluoren mit Benziliden-anilin auf S. 534.

¹⁴ Kürzlich ist von R. HUISGEN u. Mitarbb.^{4c-e} der analoge Vergleich von Eigenzerfall und Stickstoffentwicklung der Umsetzung zum Nachweis des aus Tetrachlorbenzol-*o*-diaz-oxid entstehenden α -Keto-carbens angewandt worden.

¹⁵ Die oben beschriebene Apparatur ist auf Umsetzungen mit 4 mMol Substanz dimensioniert.

¹⁶ Von uns wurde im allgemeinen absolutes Xylol verwandt.

larrohr 4^{16a} an die thermostatisierte Gasbürette 5 angeschlossen und mit Hilfe des Exzentrers 6 intensiv geschüttelt¹⁷. Nach einigen Min. wird durch Auslösen der Fallmechanik 7 (Herausziehen des glasummantelten Eisenkerns mittels eines Magneten) die im Einwurfgefäß befindliche Substanz in das Reaktionsgefäß gegeben.

Abb. 1. Apparatur zur Messung der Gasentwicklung.

Analog erfolgt die Bestimmung des Eigenzerfalls. Hier wird das Lösungsmittel in 1 vorgelegt und die Diazoverbindung in das Einwurfgefäß 3 gegeben.

Um eine präparativ verwertbare Aussage zu erhalten, ist es nicht nötig, die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante (RGK) der Umsetzung bzw. des Eigenzerfalls aus den Daten der Stickstoffentwicklung zu bestimmen. Es genügt völlig, das entwickelte Stickstoffvolumen der Umsetzung gegen die Zeit aufzutragen und mit dem Eigenzerfall der Diazoverbindung zu vergleichen (s. dazu die Abb. 3 bis 7).

In den Fällen, in denen von uns RGK-Werte in den

Tabn. 1 bis 5 angegeben worden sind, erfolgte deren Bestimmung unter folgenden Bedingungen: Temperatur-Genauigkeit im Reaktionsbad $\pm 1^\circ$, in der Gasbürette $\pm 0,5^\circ$; bei Reaktionen II. Ordnung wurde das Volumen der Reaktionslösung bei der Umsetzungstemperatur in einem getrennten Ansatz durch Volummessung bestimmt.

Während sich die RGK der als „Diaz-Reaktionen“ nach Mechanismus A bzw. A' ablaufenden Reaktionen recht genau bestimmen lassen, macht eine zuverlässige Angabe der RGK des Eigenzerfalls Schwierigkeiten; und zwar scheint nach unseren Erfahrungen der Eigenzerfall der Diazoverbindungen u. a. von der Reinheit der Substanz und des Lösungsmittels abhängig zu sein. So erhielten wir für den Eigenzerfall des Diazofluorens (80° , Xylol) bei sechs verschiedenen Bestimmungen Werte zwischen $2,0 \cdot 10^{-4}$ und $4,1 \cdot 10^{-4}$ [min^{-1}]. Die RGK des Eigenzerfalls ist deshalb von uns nur größenordnungsmäßig angegeben worden¹⁸.

Bei einigen Umsetzungen (s. Tabn. 3 und 4) wird außer Stickstoff auch Kohlendioxyd entwickelt. Um hier den Eigenzerfall und die Stickstoffentwicklung der Umsetzung miteinander vergleichen zu können, muß die CO_2 -Entwicklung eliminiert werden. Das kann nach folgender Methode geschehen:

In das Reaktionsgefäß 1 (Abb. 2)^{16a}, das mit einem seitlichen Gaseinleitungsrohr versehen ist, wird die xylolische Lösung der thermisch stabilsten Substanz gegeben und im thermostatisierten Reaktionsbad 2 mit Hilfe des Exzentrers 3 geschüttelt. Das Gaseinleitungsrohr ist so einzuführen, daß es gerade über der Flüssigkeitsoberfläche zu stehen kommt. Bei geöffneten Hähnen 6 reguliert man den Stickstoffstrom¹⁹ aus der Bombe mittels des Blasenzählers 10 (gefüllt mit 50-proz. KOH) auf einen Gasdurchsatz von ca. 6 Blasen/Sek. ein und erhält die Apparatur nach ca. 15 Min. luftfrei. Danach wird die Reaktion durch Betätigung des Fallmechanismus ausgelöst und die CO_2 -Bestimmung durch abwechselndes Beladen und Auswägen der Absorptionsrohre 7 (in Richtung des Gasdurchganges gefüllt mit Watte, Natronasbest, Watte, feinkörnigem Calciumchlorid, Watte) ausgeführt. Das U-Rohr 8 (gefüllt mit Natronasbest und Calciumchlorid) schließt die Apparatur nach außen ab.

Abb. 2. Apparatur zur Messung der Kohlendioxyd-Entwicklung.

^{16a} Die Mikro-Vakuumschläuche 8 (Abb. 1) bzw. 11 (Abb. 2) dienen zur elastischen Verbindung von Reaktionsgefäß und Apparatur.

¹⁷ Exzenterhub zwischen 5 und 10 mm bei 100 bis 300 Motor-Umdrehungen/Minute.

¹⁸ Die oben erwähnte Beeinflussung des Eigenzerfalls ist jedoch so klein, daß sie die Anwendbarkeit der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Methode nicht beeinflußt.

¹⁹ Gereinigt im Trockenturm 9 (aufeinanderfolgende Schichten von Glaswolle, P_2O_5 , Glaswolle, Natronasbest und Glaswolle).

Schwierig ist es, das durch den Gasstrom mitgeschleppte Lösungsmittel zu entfernen. Wir absorbierten den weitaus größten Teil mit Hilfe der sich an das Reaktionsgefäß anschließenden, mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlten Kühlfalle 4 und des mit Blaugel²⁰ gefüllten Trockenrohres 5. Da trotzdem immer noch geringe Lösungsmittelmengen in die Absorptionsrohre 7 gelangen und dadurch eine Verfälschung der Kohlendioxyd-Werte verursachen, wurden mit der Strömungsgeschwindigkeit und Badtemperatur der Umsetzung diese Blindwerte bestimmt und damit die gemessenen Werte korrigiert²¹. Da das Kohlendioxyd nicht im Augenblick seines Entstehens, sondern in Abhängigkeit von der Größe der Apparatur und der Strömungsgeschwindigkeit des Gases in 7 absorbiert wird, ist das Verhältnis von Geschwindigkeit der Kohlendioxyd-Entwicklung/Strömungsgeschwindigkeit des Gases so zu wählen, daß letztere groß gegenüber der ersteren ist.

Um zu prüfen, ob auf diese Weise der „Verschleppungsfaktor“ zuverlässig beseitigt werden kann, haben wir den zeitlichen Ablauf verschiedener Reaktionen, die ausschließlich Kohlendioxyd liefern, sowohl nach der unmittelbar ansprechenden gasvolumetrischen als auch nach der hier angegebenen gravimetrischen Methode bestimmt. Wir erhielten übereinstimmende Ergebnisse²¹.

Die gewünschte Kurve der Stickstoffentwicklung erhält man, indem man die so erhaltenen CO₂-Werte von der volumetrisch gemessenen Gesamtgas-Entwicklung (N₂ + CO₂) abzieht. Abb. 6 zeigt eine derartige Messung.

Die Umsetzung von Diazoverbindungen mit Azoverbindungen²²

Aus den Tabn. 1 und 2 geht hervor, daß die Umsetzung von Diazofluoren, Diazoessigsäureester und Diazoketonen mit Azodicarbonsäureester sowie Azodibenzoyl als „Diazo-Reaktion“ erfolgt. Den Ablauf der Reaktion zeigen die Abbn. 3 und 5. Die Kurvenbilder der anderen Umsetzungen sind analog. Die Reaktion muß also als elektrophiler Angriff der α, α' -Dicarbonyl-azo-Verbindung an der Diazoverbindung ablaufen. Wir vermuten, daß dabei das Diazonium-Ion IX durchlaufen wird, das dann in X zerfällt.

Die Stabilisierung von X ist von den Reaktionsbedingungen und der Natur der Reste R, R₁ und R₂ abhängig²². Sie führt bei der Umsetzung von Diazofluoren und Diazoessigsäureester mit Azodicarbonsäureestern bei Temperaturen unter 80–100° zu den Oxdiazolinen XI, von denen die aus Diazofluoren und Azodicarbonsäureester dargestellten in Lösung mit der dazu isomeren Azomethin-imin-Form XII im Gleichgewicht stehen^{22a, b, e}. Bei Temperaturen oberhalb 100° erfolgt dagegen die Bildung der Hydrazone XIII.

Die Mono-carbonyl-azo-Verbindungen Phenylazocarbonsäure-äthylester und Phenylazocarbonamid reagieren dagegen auch mit Diazofluoren nicht mehr. Analog verhält sich Azobenzol und ω, ω' -Azotoluol. In allen diesen Fällen ist die Kurve der Stickstoffentwicklung der Umsetzung innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmung mit der des Eigenzerfalls identisch. Hier erfolgt also keine Reaktion der Azoverbindung mit der Diazoverbindung selbst, sondern – wenn überhaupt – eine Umsetzung der Azoverbindung mit Produkten des thermischen Zerfalls der Diazoverbindung.

Analog verläuft die Umsetzung von Diazoacetessigsäure-äthylester, Benzoyl-diazoessigsäure-methylester, Diazodimedon, Benzoyl-diazoacetone und Azibenzil. Auch hier geht, wie der Vergleich von Eigenzerfall und Stickstoffentwicklung der Reaktion zeigt (s. Abb. 4), keine Reaktion zwischen der Azoverbindung und der α -Carbonyl-diazo-Verbindung vor sich. Für den Reaktionsablauf ist damit zu erwarten, daß es nicht wie bei Umsetzung von Diazoessigsäureester und Diazoketonen zur Bildung von Oxdiazolin- bzw. Diacylhydrazon-Derivaten (entsprechend XI bzw. XIII) kommt, sondern daß entweder das aus der α -Carbonyl-diazo-Verbindung durch Umlagerung des α -Keto-carbens gebildete Keten mit der Azoverbindung reagiert oder nur Sekundär-Reaktionen wie Dimerisation oder Verharzung zeigt. Die Aufarbeitung der Ansätze ergab, daß die Umsetzung von Azibenzil und Benzoyl-di-

²⁰ Durch Blindversuche ist zu prüfen, ob das Blaugel CO₂ absorbiert.

²¹ Siehe dazu die Ausführungen in Lit. I. c.^{1b} und zwar auf S. 75 und 76.

²² Die präparativen Ergebnisse dieser Umsetzungen sowie die Untersuchung der Struktur der dabei entstehenden Produkte werden an anderer Stelle veröffentlicht; s. dazu die

Dissertationen (Lit. I. c.^{1a u. b}), die Diplomarbeiten a) K. DÖPPERT, 1962, b) K. KÖNIGSDORFER, 1964 und c) A. JUNG, 1963 (alle Univ. Würzburg) sowie d) E. FAHR u. F. SCHECKENBACH, Liebigs Ann. Chem. **655**, 86 [1962], e) E. FAHR, K. DÖPPERT u. F. SCHECKENBACH, Angew. Chem. **75**, 670 [1963], f) E. FAHR, Angew. Chem. **73**, 536 [1961], ebenda **76**, 505, 579 [1964].

azoessigsäure-methylester mit Azodicarbonsäure-diäthylester zu den Addukten der entsprechenden Ketene an die Azoverbindung führt²³, während bei der Umsetzung von Diazoacetessigsäure-äthylester, Diazodimedon und Benzoyl-diazoacetone keine Addition des Azodicarbonsäureesters an die Ketene erfolgt²⁴; erhalten wurde neben nicht umgesetztem Azodicarbonsäureester beim Diazodimedon das Dimere des Ketens XIV, beim Diazoacetessigsäureester und Benzoyl-diazoacetone ein stickstoffreies zähes Öl.

Abb. 3. Diazofluoren mit Azodicarbonsäure-diäthylester, — Umsetzung²⁵, ... Eigenzerfall des Diazofluorens.

Diazoverbindungen	Azoverbindung	Reaktions-Temperatur [°C]	Vergleich von Eigenzerfall und N ₂ -Entwicklung der Reaktion ²⁶	RGK der Reaktion		RGK des Eigenzerfalls [min ⁻¹]
				[min ⁻¹ · mol ⁻¹]	[min ⁻¹]	
Diazofluoren	Azodicarbonsäure-diäthylester ²⁷	80	(+) Abb. 3	1,28		2 · 10 ⁻⁴ 28
„	Azodicarbonsäure-dibenzylester	60	(+)	2,0		0,5 · 10 ⁻⁴
Diazoessigsäure-äthylester	Azodicarbonsäure-diäthylester	80	(+)	29		29
Azibutanon	„	80	(+)	0,15		29
Azibenzil	„	80	(-) Abb. 4		0,2	0,2
Diazoacetessigsäure-äthylester	„	120	(-)		0,01	0,01
Benzoyl-diazoessigsäure-methylester	„	120	(-)		0,04	0,04
Diazodimedon	„	120	(-)		0,05	0,05
Benzoyl-diazoacetone	„	110	(-)		0,2	0,2
Diazofluoren	Azobenzol	80	(-)		2 · 10 ⁻⁴	2 · 10 ⁻⁴ 28
„	Phenylazocarbon-säure-äthylester	80	(-)		5 · 10 ⁻⁴	2 · 10 ⁻⁴ 28
„	Phenylazocarbonamid	80	(-)		5 · 10 ⁻⁴	2 · 10 ⁻⁴ 28
„	Azodibenzoyl	60	(+)	0,77		0,5 · 10 ⁻⁴
„	ω,ω'-Azotoluol	80	(-)		2 · 10 ⁻⁴	2 · 10 ⁻⁴ 28
o-Nitrobenzoyl-diazomethan	Azodibenzoyl	80	(+)	0,13		29

Tab. 1. Umsetzungen von Diazoverbindungen mit Azoverbindungen²⁵.

²³ Benzoyl-diazoessigsäure-methylester liefert mit Azodicarbonsäure-diäthylester das 1,2-Dicarbäthoxy-3-phenyl-3-carbomethoxy-diazetidion^{1c}; zur Struktur der aus Azibenzil und Azodicarbonsäure-diäthylester entstehenden komplizierten Substanzen siehe Lit. I. c. ^{1a}.

²⁴ Analog verhalten sich die Umsetzungen von Propionyl-diazoessigsäure-äthylester, Dibenzoyl-diazomethan und 2-Diazo-3-ketobornsteinsäure-äthylester.

²⁵ Wenn nicht anders angegeben, 4,0 mMol der Diazoverbindung und 4,0 mMol der Reaktionskomponente in 10,0 ml absol. Xylol gelöst.

²⁶ (+): Eigenzerfall und Stickstoffentwicklung der Umsetzung sind deutlich verschieden. (-): Eigenzerfall und Stickstoffentwicklung der Umsetzung sind innerhalb der Meßgenauigkeit identisch.

²⁷ Die Umsetzung von Diazofluoren mit Azodicarbonsäure-diäthylester und Azodibenzoyl wurde bereits von L. HORNER u. E. LINGNAU¹² kinetisch untersucht. Sie diskutierten für die Umsetzung mit Azodicarbonsäure-diäthylester eine Reaktion, die anfangs nach I. Ordnung verläuft, dann durch eine Simultan-Reaktion verdrängt wird. Für die Umsetzung mit Azodibenzoyl erhielten sie keinen über einen längeren Zeitraum konstanten Wert für die RGK. Die wiederholte von uns ausgeführte Umsetzung von Diazofluoren mit Azodicarbonsäure-diäthylester zeigte einen eindeutigen Verlauf nach II. Ordnung mit der oben angegebenen RGK.

²⁸ Zum Eigenzerfall des Diazofluorens s. die Ausführungen auf S. 529.

²⁹ Die RGK der Umsetzung bzw. des Eigenzerfalls konnte nicht zuverlässig bestimmt werden.

Diazoketon	Vergleich von Eigenzerfall und N ₂ -Ent- wicklung der Reaktion ²⁶	RGK der Reaktion [min ⁻¹ · mol ⁻¹]
CHN ₂ -CO-COOC ₂ H ₅	(+)	0,007
<i>p</i> -Nitro-benzoyl- diazomethan	(+)	0,039
<i>p</i> -Brom-benzoyl- diazomethan	(+)	0,060
α -Naphthoyl- diazomethan	(+)	0,063
<i>o</i> -Nitro-benzoyl- diazomethan	(+)	0,066
Benzoyl-diazomethan	(+) Abb. 5	0,086
<i>p</i> -Methyl-benzoyl- diazomethan	(+)	0,12
Phenyl-acetyl- diazomethan	(+)	0,17

Tab. 2. Umsetzung von Diazoketonen mit Azodicarbonsäure-diäthylester bei 80° in absol. Xylol²⁵.

Abb. 4. Azibenzil mit Azodicarbonsäure-diäthylester, —x—x— Umsetzung²⁵, ••••• Eigenzerfall des Azibenzils.

Abb. 5. Benzoyl-diazomethan mit Azodicarbonsäure-diäthylester, — Umsetzung²⁵, Eigenzerfall des Benzoyl-diazomethans.

Die Umsetzung von Diazoverbindungen mit Nitrosoverbindungen

Aus der Tab. 3 geht hervor, daß die Umsetzung von Diazofluoren und Diazoessigsäure-äthylester mit Nitrosobenzol bzw. *p*-Nitroso-dimethylanilin als „Diazo-Reaktion“ abläuft. Die Kurvenbilder entsprechen der Abb. 3.

Als Mechanismus ist deshalb ein elektrophiler Angriff der Nitrosoverbindung anzunehmen, der entweder über die Diazonium-Verbindung XV oder unter synchroner Stickstoffabspaltung zum Nitron XVI führt.

Diazoverbindung	Nitrosoverbindung	Reaktions- Temperatur (°C)	Vergleich von Eigenzerfall und N ₂ -Entwicklung der Reaktion ²⁶	RGK der Reaktion [min ⁻¹ × mol ⁻¹]	RGK des Eigenzerfalls [min ⁻¹]
Diazofluoren	Nitrosobenzol	20	(+)	ca. 0,5	29
Diazofluoren	<i>p</i> -Nitroso-dimethyl- anilin	80 ^{30a}	(+)	0,18	2 · 10 ⁻⁴ 28
Diazoessigsäure- äthylester	Nitrosobenzol	60	(+)	29	29
Benzoyl-diazomethan	Nitrosobenzol	110	(+)	29	29
Azibenzil	Nitrosobenzol	70 ^{30b}	(-) ³¹ Abb. 6	0,03	0,03
Benzoyl-diazoessig- säure-methylester	Nitrosobenzol	105 ^{30b}	(-) ³¹	0,008	0,008
Diazodimedon	Nitrosobenzol	110 ^{30c}	(-) ³¹	0,01	0,01

Tab. 3. Die Umsetzung von Diazoverbindungen mit Nitrosoverbindungen²⁵.

³⁰ a) Wegen der schlechten Löslichkeit von *p*-Nitroso-dimethylanilin in Xylol 2,0 mMol der Nitrosoverbindung und 2,0 mMol Diazofluoren in 10,0 ml Xylol. b) 2,0 mMol der Diazoverbindung und 2,0 mMol Nitrosobenzol in 10,0 ml

Xylol. c) 1,0 mMol Diazodimedon und 1,0 mMol Nitrosobenzol in 10,0 ml Xylol.

³¹ Bei der Reaktion entsteht neben Stickstoff auch Kohlendioxyd.

Die Umsetzung von Alkyl- und Aryl-diazomethanen mit Nitrosoverbindungen zu Nitronen ist präparativ von STAUDINGER und MIESCHER³² untersucht worden. Benzoyl-diazoessigsäure-methylester und Diazo-malonsäureester reagieren nach Angabe der Autoren nicht, Diazoessigsäureester nur langsam.

Wir erhielten bei der schon bei +20° ablaufenden Umsetzung von Diazofluoren mit Nitrosobenzol das Nitron XVI a in 83-proz. Ausbeute. Die Umsetzung von Diazofluoren mit *p*-Nitroso-dimethylanilin, die allerdings erst bei 80° mit gut meßbarer Geschwindigkeit abläuft, liefert das Nitron XVI b in 80-proz. Ausbeute. Diazoessigsäure-äthylester und Nitrosobenzol geben ein nicht destillierbares Öl. Die Umsetzung von Benzoyl-diazomethan mit Nitrosobenzol verläuft erst bei 110°, so daß der Eigenzerfall des Diazoketons bereits eine Rolle spielt. Dennoch zeigt der Vergleich von Eigenzerfall und Stickstoffentwicklung der Reaktion eine deutliche „Aktivierung“ der Diazogruppierung und beweist damit den elektrophilen Angriff des Nitrosobenzols. Die Aufarbeitung lieferte nur harzige Schmieren.

Die kinetische Untersuchung der Umsetzung von Azibenzil, Benzoyl-diazoessigsäure-methylester und Diazodimedon kompliziert sich dadurch, daß außer Stickstoff auch Kohlendioxyd entwickelt wird. Durch getrennte Bestimmung der Gesamtgas- und der Kohlendioxyd-Entwicklung läßt sich die Stickstoffentwicklung jedoch wie beschrieben eliminieren (vgl. Abb. 6). Wir erhielten so Kurven der Stickstoffentwicklung, die mit denen des Eigenzerfalls der α -Carbonyl-diazo-Verbindung identisch waren. Die Nucleophilie dieser Diazoverbindungen reicht

also nicht mehr aus, um eine Reaktion mit der Nitrosoverbindung auszulösen, sondern es erfolgt primäre Bildung der entsprechenden Ketene, die nun, wie die CO₂-Entwicklung zeigt, die Nitrosoverbindung zum 1.2-Oxazetidinon-(4)-Derivat XVII addieren, das unter den Reaktionsbedingungen u. a. in Kohlendioxyd zerfällt³³.

Abb. 6. Azibenzil mit Nitrosobenzol, — Gesamtgasentwicklung der Umsetzung von 2,0 mMol Azibenzil mit 2,0 mMol Nitrosobenzol, --- Eigenzerfall des Azibenzils, ····· CO₂-Entwicklung, ····· N₂-Entwicklung der Umsetzung³⁴.

Die Umsetzung von Diazoverbindungen mit Schiff'schen Basen

Wie Tab. 4 zeigt, sind bei der Umsetzung von Diazoverbindungen mit Schiff'schen Basen mit Ausnahme der Umsetzung von Diazofluoren der Eigen-

Diazoverbindung	Schiff'sche Base	Reaktions-Temperatur [°C]	Vergleich von Eigenzerfall und N ₂ -Entwicklung der Reaktion ²⁶	RGK der Reaktion [min ⁻¹]	RGK des Eigenzerfalls [min ⁻¹]
Diazofluoren	Benzilidenanilin	110	35		
Azibenzil	Benzilidenanilin	80	(—)	0,2	0,2
Azibenzil	Benzophenonanil	80	(—)	0,2	0,2
Azibenzil	Cyclohexanonanil	80	(—)	0,2	0,2
Benzoyl-diazoessigsäure-methylester	Benzilidenanilin	120	(—)	0,07	0,04
Benzoyl-diazoessigsäure-methylester	Cyclohexanonanil	120	(—)	0,05	0,04
Diazodimedon	Benzilidenanilin	120	(—) ³¹	29	

Tab. 4. Die Umsetzung von Diazoverbindungen mit Schiff'schen Basen²⁵.

³² H. STAUDINGER u. K. MIESCHER, *Helv. chim. acta* **2**, 554 [1919].

³³ Vgl. dazu H. STAUDINGER u. S. JELAGIN, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **44**, 365 [1911] sowie G. KRESZE u. A. TREDE, *Tetrahedron* [London] **19**, 133 [1963].

³⁴ Rechnerisch aus den Werten der Gesamtgas- und Kohlendioxyd-Entwicklung bestimmt.

³⁵ Siehe dazu die Ausführungen auf S. 534.

zerfall und die Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung der Reaktion identisch, d. h. daß diese Reaktionen als „Carben-Reaktionen“ ablaufen und damit Reaktionsprodukte der entsprechenden Ketene liefern müssen. In Übereinstimmung damit erhielten wir Derivate des Azetidinon-Systems XVIII:

Aus Azibenzil und Benzilidenanilin XVIII a, aus Azibenzil und Benzophenonanil XVIII b und aus Benzoyl-diazoessigsäure-methylester und Benzilidenanilin XVIII c³⁶.

Bei der Umsetzung von Diazofluoren mit Benzilidenanilin läuft die Stickstoffentwicklung der Reaktion zwar schneller als der Eigenzerfall, die Kurve zeigt jedoch einen unspezifischen Verlauf. Wir vermuten deshalb, daß hier ein Fall vorliegt, bei dem ein Ablauf nach Mechanismus C erfolgt. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von MUSTAFA³⁷, BUCKLEY³⁸ sowie KADABA und EDWARDS³⁹, die bei der Umsetzung von Diazomethan und Diphenyl-diazomethan mit Schiffischen Basen die Bildung der Triazoline XIX beobachteten, die beim Erwärmen unter Stickstoffabspaltung in die Schiffischen Basen und Zersetzungsprodukte der Diazoverbindungen zerfallen. In unserem Fall konnten wir nur das Olefin XX isolieren.

Reaktionskomponente	Vergleich von Eigenzerfall und N ₂ -Entwicklung der Reaktion ²⁶	RGK der Reaktion [min ⁻¹]	RGK des Eigenzerfalls [min ⁻¹]
Cyanessigsäure-äthylester	(—)	4 · 10 ⁻³	3 · 10 ⁻³
p-Tolunitril	(—) Abb. 7	3 · 10 ⁻³	3 · 10 ⁻³
Nitromethan	(—)	4 · 10 ⁻³	3 · 10 ⁻³

Tab. 5. Die Umsetzung von Diazofluoren mit Cyanessigsäure-äthylester, p-Tolunitril und Nitromethan²⁵ bei 110°.

³⁶ a) Die Struktur der bei der Umsetzung von Cyclohexanonanil mit Azibenzil oder Benzoyl-diazoessigsäure-methylester entstehenden Produkte konnte von uns nicht aufgeklärt werden. b) Die Bildung dieser Azetidinone wurde von W. KIRMSE u. L. HORNER, Chem. Ber. **89**, 2759 [1956] bei der photochemischen Zersetzung von α-Carbonyl-diazo-

Die Umsetzung von Diazofluoren mit Cyanessigsäureester, p-Tolunitril und Nitromethan

Die Ergebnisse der Tab. 5 (vgl. auch Abb. 7) zeigen, daß die Umsetzung von Diazofluoren mit Cyanessigsäure-äthylester, p-Tolunitril und Nitromethan ohne Aktivierung der Diazoverbindung abläuft. Damit ist es also illusorisch im Reaktionsansatz nach Umsetzungsprodukten der Diazoverbindung selbst zu suchen. Dementsprechend lieferte die Aufarbeitung bei der Umsetzung mit Cyanessigsäure-äthylester bzw. Nitromethan das Ketazin XXI und mit p-Tolunitril das Olefin XX.

Abb. 7. Diazofluoren mit p-Tolunitril, —x—x— Umsetzung²⁵, o—o—o Eigenzerfall des Diazofluorens.

Experimentelles

Biphenylen-N-phenyl-nitron (XVI a). — Zu 0,43 g (4,0 mMol) Nitrosobenzol in 10 cm³ absol. Xylol werden 0,77 g (4,0 mMol) Diazofluoren gegeben. XVI a scheidet sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung ab; Umkrist. aus Benzol/Petroläther (Sdp. 30–50°). Ausb. 83% d. Th.; Schmp. 192–193°.

Biphenylen-N-[p-dimethylamino-phenyl]-nitron (XVI b). — Zu 0,30 g (2,0 mMol) p-Nitroso-dimethylanilin in 10 cm³ absol. Xylol werden bei 80° 0,38 g (2,0 mMol) Diazofluoren gegeben. Umkrist. des Nitrons aus Benzol/Ligroin oder aus Isoamylalkohol.

Verbindungen in Gegenwart von Schiffischen Basen beobachtet.

³⁷ A. MUSTAFA, J. chem. Soc. [London] **1949**, 234.

³⁸ G. D. BUCKLEY, J. chem. Soc. [London] **1954**, 1850.

³⁹ P. K. KADABA u. J. O. EDWARDS, J. org. Chemistry **26**, 2331 [1961].

Ausb. 80% d. Th.; Schmp. 219° (Isoamylalkohol), 208–209° (Benzol/Ligroin mit etwas CHCl_3)⁴⁰.

Die Umsetzung von Diazofluoren mit Benzilidenanilin. — 0,73 g (4,0 mMol) Benzilidenanilin und 0,77 g (4,0 mMol) Diazofluoren in 10 cm³ absol. Xylol werden auf 110° erhitzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und das als Öl verbleibende α,β -Bisdiphenyl-äthylen (XX) aus Chloroform/Methanol umkristallisiert. Ausb.: 35% d. Th.; Schmp. 187–188°.

Die Umsetzung von Azibenzil, Benzoyl-diazoessigsäure-methylester und Diazodimedon mit Benzilidenanilin, Benzophenonanil und Cyclohexanonanil. Zu einer Lösung von 4,0 mMol der Schiffschen Base in 10 cm³ absol. Xylol werden bei der in der Tabelle angegebenen Temperatur 4,0 mMol der Diazoverbindung gegeben. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und das als Rückstand verbleibende Azetidinon XVIII umkristallisiert (s. Tabelle 6).

Diazoverbindung	Schiffsche Base	Reaktions-Temperatur [°C]	Umsetzungsprodukte	Ausbeute (% d. Th.) ^{36b}
Azibenzil	Benzilidenanilin	80	Azetidinon XVIIIa	16
Azibenzil	Benzophenonanil	80	Azetidinon XVIIIb	42
Benzoyl-diazoessigsäure-methylester	Benzilidenanilin	120	Azetidinon XVIIIc	36
Diazodimedon	Cyclohexanonanil	120	rotes Öl, nicht analysenrein zu erhalten	

Tab. 6. Umsetzung von α -Carbonyl-diazo-Verbindungen mit Schiffschen Basen.

Umsetzung von Cyanessigsäure-äthylester, *p*-Tolunitril oder Nitromethan. Eine Lösung von 4,0 mMol Diazofluoren und 4,0 mMol Cyanessigsäureester, *p*-Tolunitril oder Nitromethan werden in 10 cm³ absol. Xylol auf 110° erwärmt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus Chloroform/Methanol umkristallisiert (Tab. 7).

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die freundliche Gewährung von Forschungsbeihilfen.

Reaktionspartner	Umsetzungsprodukte	Ausbeute [% d. Th.]
Cyanessigsäure-äthylester	Ketazin XXI	20
<i>p</i> -Tolunitril	Olefin XX	70
Nitromethan	Ketazin XXI	7

Tab. 7. Zersetzung von Diazofluoren in Gegenwart von Cyanessigsäure-äthylester, *p*-Tolunitril oder Nitromethan bei 110°.

⁴⁰ Von E. BERGMANN u. J. HERVEY, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 893 [1929], wurde ein Schmp. von 223–224°, von F. KRÖHNKE, Chem. Ber. **83**, 253 [1950], von 201° angegeben.

An dem von uns hergestellten Produkt beobachteten wir, daß der Schmp. von der Art des zur Umkristallisation verwandten Lösungsmittels abhängig ist.