

während der Polymerisation beiträgt. Im vorliegenden Fall sollte eine Polymerstruktur mit Succinimideinheiten entstehen.

Eingegangen am 7. Mai 1974 [A 35]
Übersetzt von Dr. D. Nissen und Dr. V. Rossbach, Aachen

- [1] Siehe dazu H. K. Reimschuessel, J. Polym. Sci. Polym. Lett. B 4, 953 (1966).
[2] F. S. Dainton u. K. J. Ivin, Quart. Rev. Chem. Soc. 12, 61 (1958).
[3] R. Cubbon, Makromol. Chem. 80, 44 (1964).
[4] A. Schaffler u. W. Ziegenbein, Chem. Ber. 88, 1374, 1906 (1955).
[5] H. K. Reimschuessel, J. Heterocycl. Chem. 1, 193 (1964).
[6] H. K. Reimschuessel, J. P. Sibilia u. J. V. Pascale, J. Org. Chem. 34, 959 (1969).
[7] H. K. Reimschuessel, Trans. N. Y. Acad. Sci. Ser. II, 33, 219 (1971).

- [8] H. Henecka, U. Hörlein u. K. H. Risse, Angew. Chem. 72, 960 (1960).
[9] H. K. Reimschuessel, K. P. Klein u. G. J. Schmitt, Macromolecules 2, 567 (1969).
[10] K. P. Klein u. H. K. Reimschuessel, J. Polym. Sci. A-1, 9, 2717 (1971).
[11] K. P. Klein u. H. K. Reimschuessel, J. Polym. Sci. A-1, 10, 1987 (1972).
[12] H. K. Reimschuessel, US-Pat. 3384625, Brit. Pat. 1042640, Allied Chemical.
[13] H. K. Reimschuessel, L. G. Roldan u. J. P. Sibilia, J. Polym. Sci. A-2, 6, 559 (1968).
[14] H. K. Reimschuessel u. K. P. Klein, J. Polym. Sci. A-1, 9, 3071 (1971).
[15] H. K. Reimschuessel, Advan. Chem. Ser. 91, 717 (1969).
[16] M. L. Bender, Chem. Rev. 60, 53 (1960).
[17] H. K. Reimschuessel u. J. V. Pascale, unveröffentlichte Arbeiten.
[18] E. R. McCarthy, J. S. Smith u. H. K. Reimschuessel, unveröffentlichte Arbeiten.

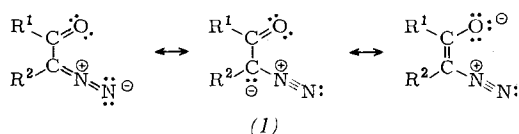
Die Wolff-Umlagerung von α -Diazocarbonyl-Verbindungen

Von Herbert Meier und Klaus-Peter Zeller^[*]

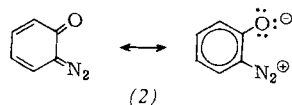
Die synthetisch leicht zugänglichen α -Diazocarbonyl-Verbindungen zeichnen sich durch eine hohe Reaktivität aus, die unter modifizierten Bedingungen eine Vielzahl von präparativen Möglichkeiten eröffnet. Bei der thermisch, photochemisch oder katalytisch induzierten Wolff-Umlagerung gehen die α -Diazocarbonyl-Verbindungen in Ketene über. Als Zwischenstufen oder Übergangszustände werden freie und komplexierte Carbene, 1,3-Dipole, 1,3-Diradikale und die antiaromatischen Oxirene diskutiert. Der vorliegende Fortschrittsbericht versucht, präparative und theoretische Aspekte zu integrieren.

1. Einleitung

Die α -Diazocarbonyl-Verbindungen (1) enthalten als charakteristisches Strukturelement die mesomeriefähige —CO—CN_2 -Gruppierung.



Die C—C-Bindung kann dabei Teil einer Kohlenstoffkette oder eines Ringes sein. Gehört sie einem aromatischen System an, so liegt ein inneres Diazoniumphenolat („o-Chinon-diazid“) (2) vor.



[*] Univ.-Doz. Dr. H. Meier und Dr. K.-P. Zeller [**]

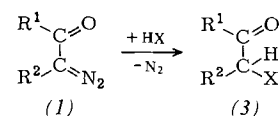
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle

[**] Stipendiat des European Science Exchange Program.

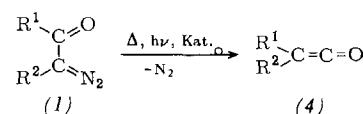
Die Schlüsselpositionen in den Resten können auch Heteroatome einnehmen. Besonders wichtig sind dabei die α -Diazocarbonsäure-Derivate (1), $\text{R}^1 = \text{OR}$, NH_2 , NHR , NR_2 etc.

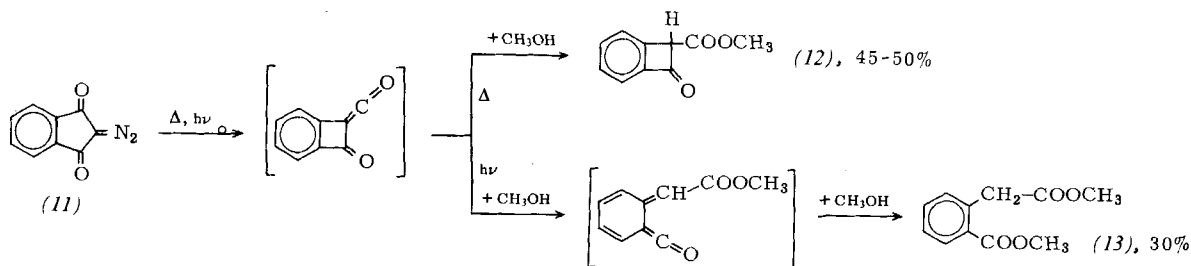
Ein einfaches analytisches Charakteristikum für die offenkettige α -Diazocarbonyl-Struktur ist neben der CO-Valenzschwingung die zwischen 2090 und 2190 cm^{-1} (meistens bei 2130 cm^{-1}) liegende Diazobande im IR-Spektrum. Die gegenseitige Beeinflussung von Diazo- und Carbonylgruppe erniedrigt die CO-Frequenz und erhöht die N_2 -Frequenz.

α -Diazocarbonyl-Verbindungen sind besonders reaktive Substanzen. Die Umsetzungen unter Verlust der N_2 -Gruppe wer-



den im allgemeinen thermisch, photochemisch, katalytisch oder mit (Lewis-)Säuren eingeleitet. Während die Zersetzung mit Säuren sich auf alle Diazoalkane übertragen läßt, beobachtet man bei den drei anderen Prozessen eine für α -Diazocarbo-



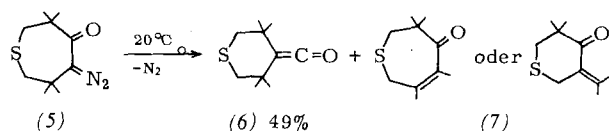


nyl-Verbindungen spezifische Umlagerung, die nach ihrem Entdecker Wolff-Umlagerung^[1,2] genannt wird. Die präparative Bedeutung der Wolff-Umlagerung geht auf die leichte Zugänglichkeit der α -Diazocarbonyl-Verbindungen^[3] und auf die vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten der entstehenden Ketene (4) zurück.

2. Methoden der Reaktionsführung

2.1. Thermolyse

α -Diazocarbonyl-Verbindungen können durch Zufuhr thermischer Energie Stickstoff abspalten und die Wolff-Umlagerung eingehen. Die Zersetzungstemperaturen variieren dabei von Raumtemperatur bis 750°C bei der Gasphasenpyrolyse^[4]. Die thermische Stabilität der α -Diazoketone, die im allgemeinen größer als bei gewöhnlichen Diazoalkanen ist, kann durch elektronische^[5,6] und noch wirksamer durch sterische Effekte^[7] verringert werden. So zersetzt sich das Diazoketon (5) – mit einer durch die Ringspannung verdrillten $-\text{CO}-\text{CN}_2$ -Gruppierung – bereits bei seiner Bildung bei Raumtemperatur^[7].



Mit steigender Thermolysetemperatur vergrößert sich häufig zunächst die Tendenz zur Wolff-Umlagerung auf Kosten anderer konkurrierender Prozesse. Präparativ bewährt hat sich das Arbeiten in siedendem Anilin oder in siedendem Benzylalkohol unter Zusatz tertiärer Basen wie Kollidin, Isochinolin oder *N,N*-Dimethylanilin.

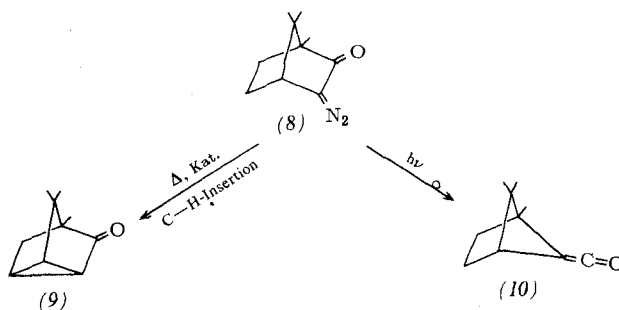
2.2. Photolyse

Die von Horner^[8] gefundene photochemische Variante der Wolff-Umlagerung ist den anderen Methoden häufig überlegen. Sie läßt sich auch anwenden, wenn die thermische oder katalytische Reaktionsführung wie beim Diazocampher (8)^[9-11] nur eine C—H-Insertion erbringt.

Die Grenzen der photochemischen Methode sind da gesetzt, wo die gewünschten Reaktionsprodukte unter den Bestrahlungsbedingungen selbst photolabil sind, z. B. beim 2-Diazo-1,3-indandion (11)^[4].

Die Wellenlängen sollte man nach dem allgemeinen photochemischen Grundsatz wählen: so langwellig wie möglich, so

kurzwellig wie nötig. Mit abnehmender Wellenlänge (zunehmender Energie) der verwendeten Strahlung erhöht sich der Anteil der Nebenprodukte. Der energieärmste angeregte Sin-



gulettzustand S_1 der Diazoketone, der durch Einstrahlung in einen intensitätsschwachen, verbotenen Übergang im nahen UV oder im sichtbaren Spektralbereich entsteht, zeigt allerdings eine geringe Reaktivität (vgl. Abschnitt 6). Bei Verwendung von Triplett-Sensibilisatoren wird die Wolff-Umlagerung zugunsten anderer Carbenreaktionen stark reduziert oder vollständig unterdrückt.

2.2. Katalyse

Die Zersetzungstemperatur von α -Diazocarbonyl-Verbindungen kann durch Metall(ionen)-Katalysatoren wie Ag, Ag⁺, Cu, Cu⁺, Cu²⁺, Pt, Pd, Rh etc. erheblich herabgesetzt werden. Am häufigsten wird dabei frisch gefälltes Ag(I)-oxid bei gleichzeitiger Anwesenheit alkalischer Reagentien verwendet. Die Kupfer-Katalysatoren wirken mit Ausnahme von CuI nicht nur aktivierend auf die Stickstoff-Abspaltung, sondern stabilisieren das entstehende Carben (siehe dazu Abschnitt 6.2) durch Komplexbildung^[3]. Dasselbe gilt für Rhodium^[12] und Palladium-Katalysatoren^[13]. Die Wolff-Umlagerung wird dadurch ganz verhindert oder erheblich erschwert. Auch bei der Photolyse von α -Diazocarbonyl-Verbindungen werden gelegentlich Katalysatoren verwendet^[14] (Tabelle 1).

Tabelle 1. Katalysatoren zur Wolff-Umlagerung der α -Diazoketone.

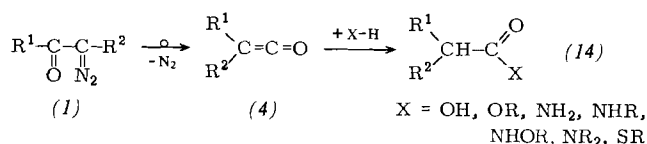
Katalysatoren	Lit.
Ag ₂ O/Na ₂ S ₂ O ₃	[1]
Ag ₂ O/Na ₂ S ₂ O ₃ /Na ₂ CO ₃	[15]
AgNO ₃	[16]
C ₆ H ₅ —CO ₂ Ag/tert.-Base	[17]
CF ₃ —CO ₂ Ag	[17]
Kolloidales Ag aus Ag ₂ O + H ₂ CO	[18]
CuO	[19]
CuI/Acetonitril	[20]
Cu/Acetonitril	[19]
Platin	[21]

3. Ketten-Folgereaktionen

Im allgemeinen werden bei der Wolff-Umlagerung nicht die Ketene (4), sondern ihre Folgeprodukte isoliert.

3.1. Addition von Nucleophilen

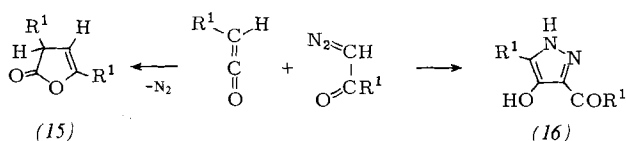
Wird die Wolff-Umlagerung in Gegenwart nucleophiler Reagentien nicht zu hoher Protonenaktivität vorgenommen, so entstehen aus den intermediären Ketenen Carbonsäuren (14) oder ihre Derivate^[3, 22, 22a].



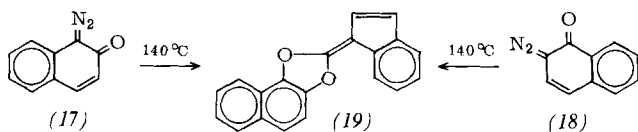
Diese Synthese stellt – insbesondere im Rahmen der Homologisierung von Carbonsäuren^[15] – die präparative Hauptanwendung der Wolff-Umlagerung dar. Bemerkenswert ist, daß die photochemische Wolff-Umlagerung von 2-Diazo-1,3-diketenen in Gegenwart von Wasser zu sonst nicht isolierbaren β -Ketocarbonsäuren führt^[151, 151a] (vgl. auch Abschnitt 4.5).

3.2. Inter- und intramolekulare Cycloadditionen

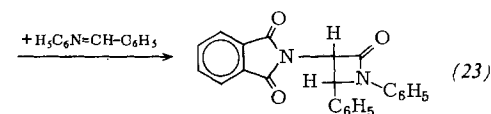
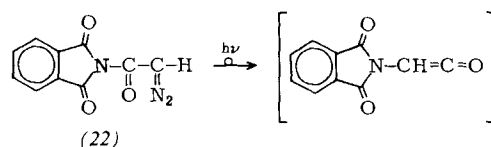
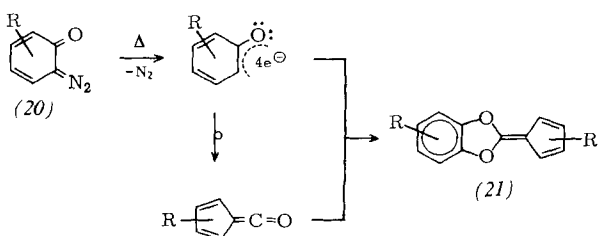
Während die relativ stabilen Ketoketene bei der Zersetzung entsprechender α -Diazoketone in inerten Lösungsmitteln isolierbar sind, können weder Aldoketene noch deren Dimere erhalten werden. In einigen Fällen reagieren die reaktiveren Aldoketene mit nicht umgesetztem α -Diazoketon zu 3-Buten-4-oliden (15)^[23–26] oder Pyrazolen (16)^[27].



Bei der Thermolyse von 1-Diazo-2-oxo- (17) und 2-Diazo-1-oxo-1,2-dihydronaphthalin (18) erhielten Yates und Robb das gleiche 2-Methylen-1,3-dioxol-Derivat (19)^[28].

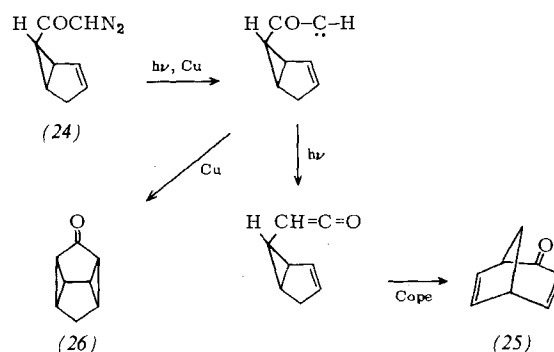


Fast alle *o*-Chinondiazoide verhalten sich bei der Thermolyse in dieser Weise^[28a]. Das entstandene Keten reagiert dabei mit nicht umgelagerten Primärfragmenten (Carbenen) zu Verbindungen vom Typ (21).



Vielfach wurden mit den bei der Wolff-Umlagerung „in situ“ gebildeten Ketenen Cycloadditionen mit $\text{C}=\text{C}$ -, $\text{C}=\text{N}$ - und $\text{N}=\text{N}$ -Doppelbindungen oder mit *o*-Chinonen durchgeführt^[29–35]. Als Beispiel sei hier die Abfangreaktion eines instabilen Aminoketens zum α -Amino- β -lactam (23) angeführt^[36].

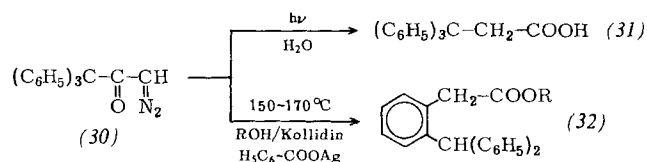
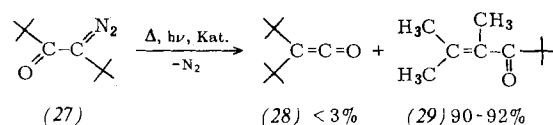
Der Anwendungsbereich dieser Cycloadditionen ist vor allem dadurch eingeschränkt, daß die Ausgangsdiazoverbindungen selbst oder ihre Primärfragmente (Carbene) vor der Umlagerung reagieren können. Beim Diazoketon (24) liegt der interessante Fall vor, daß intramolekulare Cycloadditionen bei der photochemischen Reaktion^[37] bevorzugt auf der Ketstufe, beim katalytischen Prozeß^[38] auf der Carbenstufe stattfinden.



4. Umlagerungsfähige Substrate

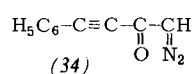
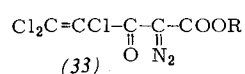
4.1. Offenkettige α -Diazoketone

Während über die Wolff-Umlagerung von α -Diazaldehyden^[39–41] wenig bekannt ist, existiert eine umfangreiche Literatur über die Fragmentierung offenkettiger α -Diazoketone^[3]. Grundsätzlich sind Alkyl-, Aryl- und Aralkylreste wanderungsfähig. Als Grenzfälle sind der tert.-Butylrest in (27)^[42] und der Triphenylmethylrest in (30)^[43] anzusehen.



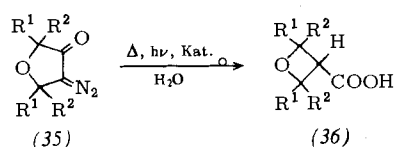
Während der tert.-Butylrest in (27) stets nur eine geringe Wanderungstendenz zeigt, lagert sich die Triphenylmethylgruppe photochemisch glatt um. Im katalytischen Prozeß beobachtet man dagegen in (30) einen anomalen Angriff auf die *o*-Position eines Phenylkerns. 9-Diazoacetyl-fluoren verhält sich ähnlich wie Triphenyl-diazoacetylmethan (30)^[43].

Die Anwesenheit zusätzlicher funktioneller Gruppen, speziell in α -Stellung zur CO-Gruppe, kann die Wolff-Umlagerung beeinträchtigen oder zu Sekundärreaktionen führen. Untersucht wurde u.a. der Einfluß von Halogen-^[44–53], substituierten Hydroxy-^[54, 55], freien und substituierten Amino-^[56–64], Cyclopropyl-^[65] und Cyclopropenyl-Resten^[35, 66–71]. Durch den Einbau von Doppel- oder Dreifachbindungen in die α -Diazocarbonyl-Verbindungen, insbesondere in α,β -Stellung zur CO-Gruppe^[78], wird die Wolff-Umlagerung ganz oder teilweise unterdrückt^[34, 37, 38, 72–78]. Gesichert ist die Wolff-Umlagerung in den α,β -ungesättigten Diazocarbonyl-Verbindungen (33)^[79] und (34)^[80].



4.2. Cyclische α -Diazoketone

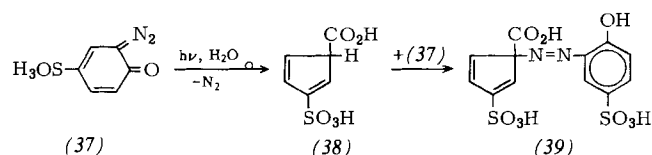
Neben der Arndt-Eistert-Homologisierung^[81, 82] ist die Ringverengung von 2-Diazo-cycloalkanonen die präparative Hauptanwendung der Wolff-Umlagerung. Vor allem die photochemische Variante eignet sich zur Erzeugung gespannter Systeme (Bicyclen^[10, 83–99], Polycyclen^[85, 87, 100–103], Paracyclophane^[104–106], Steroide^[107–112]). Als Beispiel sei hier die Bildung des Oxetans (36) angeführt^[113, 114].



2-Diazo-1-oxo-acenaphthen ist ein Gegenbeispiel – es zeigt keine Ringverengung^[115].

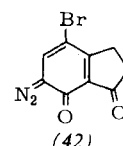
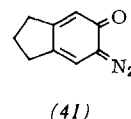
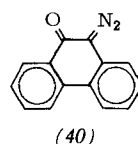
4.3. *o*-Chinondiazide

Die Wolff-Umlagerung läßt sich, wie zuerst O. Süß^[116–117a] gezeigt hat, auch bei den *o*-Chinondiaziden realisieren. Sie

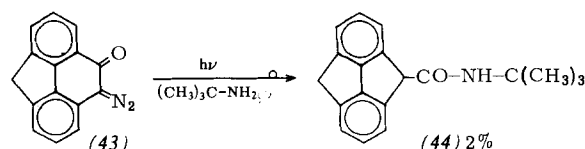


führt hier unter Ringverengung in die Cyclopentadien-Reihe (Süs-Reaktion). Die Reaktion wird beim Lichtpauverfahren (Diazotypie, Offset-Druck)^[116–118] angewendet, bei dem die Umlagerungsprodukte bei pH-Steigerung mit nicht umgesetztem *o*-Chinondiazid kuppeln, z.B. (38) mit (37) zum Azofarbstoff (39).

Kupplungsreaktionen lassen sich beim Arbeiten im sauren Medium vermeiden. Durch Belichtung von Derivaten des 1-Diazo-2-oxo- oder des 2-Diazo-1-oxo-1,2-dihydronaphthalins gelangt man so zu den gleichen Derivaten der 1-Indencarbonsäure^[116, 119, 120] [siehe dazu Formel (19) in Abschnitt 3.2]. Die Übertragung auf die Pyridin- und Chinolinreihe^[119–121] ermöglicht die Synthese von Pyrrol- und Indolcarbonsäuren. Bemerkenswert ist die photochemische Umwandlung von 3-Diazo-2-oxo-2,3-dihydropyridin in 2-Pyrrolcarbonsäure, da hierbei ein sp^2 -Stickstoff wandert^[120]. Während (40)^[122, 123], (41)^[120] und (42)^[124] glatt unter Wolff-Umlagerung reagie-



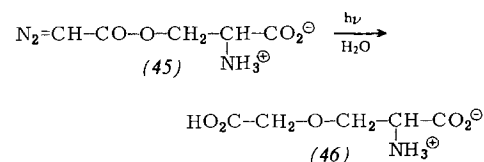
ren, geht (43) diese Ringkontraktion nur noch zu 2% ein^[125], was auf eine Zunahme der Spannungsenergie um ca. 50kcal/mol zurückgeführt wird^[123].



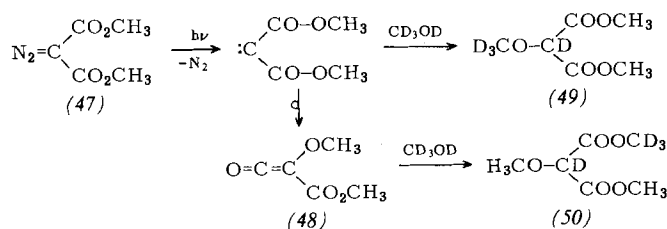
Die thermische Zersetzung von *o*-Chinondiaziden in inerten Lösungsmitteln führt zu 1,3-Dioxolen, wobei nur ein Teil des Ketocarbens eine Wolff-Umlagerung erleidet (vgl. Abschnitt 3.2).

4.4. α -Diazocarbonsäure-Derivate

Das erste Beispiel für die Wolff-Umlagerung einer funktionellen Gruppe, die an ein Heteroatom gebunden ist, wurde bei der Photolyse von *O*-Diazoacetyl-serin (45) in Wasser beobachtet^[126].



Heute kennt man eine Reihe von Beispielen für die meist photochemisch induzierte Wanderung von substituierten Hydroxy-^[127–133], Mercapto-^[134] und Aminogruppen^[127, 135–137]. Bei der Bildung von Methoxymalonsäure-dimethylester



aus Diazomalonsäure-dimethylester (47) ist z. B. zu etwa 30 % eine intramolekulare Methoxygruppenwanderung beteiligt, da die Belichtung von (47) in Perdeuteriomethanol bei 80 % Gesamtausbeute das Insertionsprodukt (49) und das Umlagerungsprodukt (50) im Verhältnis 9:4 liefert^[130].

4.5. 2-Diazo-1,3-dicarbonyl-Verbindungen

Bei der Umlagerung von unsymmetrisch substituierten^[138] 2-Diazo-1,3-dicarbonyl-Verbindungen (51) kann sowohl R¹

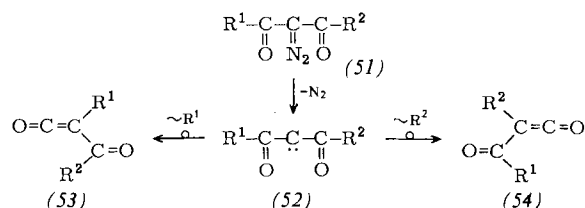
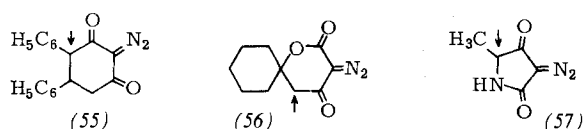


Tabelle 2. Wolff-Umlagerung von unsymmetrisch substituierten, offenkettigen 2-Diazo-1,3-dicarbonyl-Verbindungen vom Typ (51).

R ¹	R ²	Reaktionsführung	(53) + (54) Ausb. [%]	(53) : (54)	Lit.
C ₂ H ₅	CH ₃	hν	84	49	[151a]
C(CH ₃) ₃	CH ₃	hν	82	13	[151, 151a]
C ₆ H ₅	H	Δ	>90	0	[152]
		hν	>90	0	[152]
		Ag ⁺ -Kat.		0	[153]
C ₆ H ₅	CH ₃	Δ	74	62	[152]
		Δ		60	[154]
		hν	64	4	[152]
4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₃	Δ	74	76	[152]
		hν	53	25	[152]
4-NO ₂ -C ₆ H ₄	CH ₃	Δ	21	0	[152]
		hν	15	0	[152]
2,4,6-Br ₃ C ₆ H ₂	CH ₃	Δ	—	80	[154]
2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	CH ₃	Δ	—	98	[154]
OCH ₃	CH ₃	Δ	44	0	[155]
		hν	57	0	[155]
OC ₂ H ₅	CH ₃	hν	78	0	[150]
OCH ₃	C ₆ H ₅	hν	88	0	[150]
OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Δ	—	0	[156]
OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	Δ	—	0	[156]
OC ₂ H ₅	C(O)-OC ₂ H ₅	Δ	—	0	[156]
OCH ₃	CCl=CCl ₂	Δ	7	0	[79]
		hν	20–28	0	[79]
OCH ₃	N(CH ₃) ₂	hν	28	40	[155]
OC ₂ H ₅	NH(C ₆ H ₅)	Δ	14–18	0	[137]
		hν	16–25	0	[137]

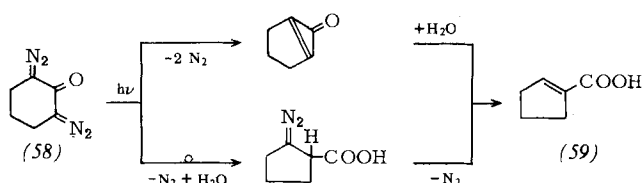
als auch R² wandern, da nach der N₂-Abspaltung ein Diacylcarben (52) vorliegt. Untersuchungen an den Verbindungen (51) (s. Tabelle 2) gestatten daher Rückschlüsse auf die relative Wanderungsfähigkeit verschiedener Reste (vgl. Abschnitt 6).



Auch cyclische 2-Diazo-1,3-dicarbonyl-Verbindungen können in diese Untersuchung einbezogen werden. Die Pfeile in den Formeln (55)^[157], (56)^[158] und (57)^[159] deuten auf das selektiv wandernde Zentrum.

4.6. Weitere Diazocarbonyl-Verbindungen

Die thermisch^[160] oder photochemisch^[161, 162] induzierte Wolff-Umlagerung von 1-Diazo-2,3-dicarbonyl-Verbindungen



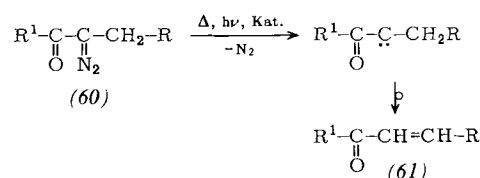
gen erfordert die Wanderung eines elektronenarmen Carbonylkohlenstoffs zu einem carbenoiden Zentrum, so daß diese Umsetzung nicht nur präparatives, sondern auch theoretisches Interesse beansprucht.

Nicht endgültig gesichert ist die Wolff-Umlagerung an 1,3-Bis-diazo-2-carbonyl-Verbindungen (58)^[163–166].

5. Konkurrenzreaktionen

5.1. [1.2]-Wasserstoff-Verschiebungen

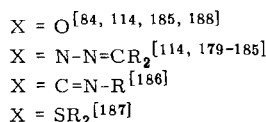
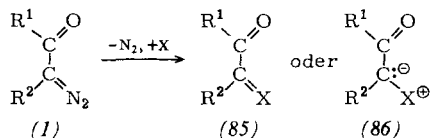
α-Diazoketone des Typs (60) reagieren sehr häufig – insbesondere bei katalytischer Reaktionsführung und niedriger Temperatur – auf der Carbenstufe unter [1.2]-H-Verschiebung zu α,β-ungesättigten Ketonen (61)^[167–171].





5.6. Weitere Konkurrenzprozesse

Wegen der hohen Reaktivität der Diazoverbindungen und ihrer Zerfallsprodukte kann die Wolff-Umlagerung durch die verschiedensten Reagentien gestört werden^[3]. Speziell sei hier noch hingewiesen auf die Addition an die Carbenzwischenstufe oder an die Ausgangsverbindung selbst:

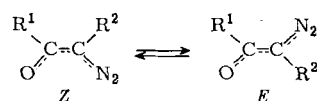


6. Reaktionsmechanismen und Zwischenstufen

6.1. Stickstoff-Eliminierung

6.1.1. Sterische Effekte

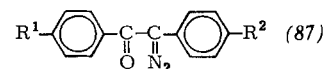
Aufgrund physikalisch-chemischer Untersuchungen (IR-, UV-, NMR-Daten, Dipolmomente) ist gesichert, daß α -Diazocarbonyl-Verbindungen in Lösung im allgemeinen in einem Z/E-Gleichgewicht um die C—C-Bindung mit partiellem Doppelbindungscharakter vorliegen^[189–193] ($\Delta G_{298}^\ddagger \approx 15 \text{ kcal/mol}$).



Im Hinblick auf einen konzertierten Mechanismus der Wolff-Umlagerung aus der Z-Konformation wurde gelegentlich eine unterschiedliche Reaktivität der beiden Rotameren postuliert^[189]. Das Verhalten der Verbindungen (5) (Z, labil) und (27) (E, Wolff-Umlagerung 3%) fügt sich zwar gut in dieses Konzept ein, ist aber kein Beweis. Als alternative Erklärung hat man für die Resistenz von (27) die sterische Hinderung und für die Labilität von (5) den Mangel an Delokalisierungsenergie angeboten. Die Mesomerie der ebenen —CO—CN₂-Gruppierung bewirkt normalerweise einen Gewinn an Delokalisierungsenergie von rund 0.7β ^[194]. In der verdrehten Ringverbindung (5) ist jedoch keine Mesomerie möglich, da CO- und CN₂-Gruppe orthogonal zueinander stehen. Kinetische Studien^[195–199] und der Befund, daß sich die Substituenteneinflüsse für die N₂-Eliminierung^[196, 200] und für die Wanderungsfähigkeit unterscheiden, sprechen unabhängig von der Reaktionsführung eindeutig gegen einen Synchronmechanismus.

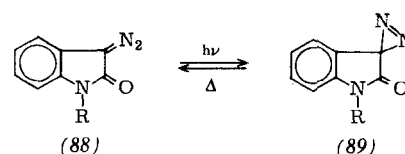
6.1.2. Elektronische Effekte

Die elektronischen Effekte bei der thermischen N₂-Abspaltung lassen sich an substituierten Azibenzilen (87) mit den Hammett-Konstanten σ korrelieren^[196].



Elektronenziehende Reste R² verlangsamen, elektronenschiebende beschleunigen den Zerfall. Der Einfluß der Reste R¹ ist umgekehrt, wirkt sich aber weniger aus^[196, 197].

Bei der photochemischen Variante erhält man eine N₂-Eliminierung sowohl bei der direkten Einstrahlung in den gesamten Absorptionsbereich der α -Diazocarbonyl-Verbindung als auch bei der Triplett-Sensibilisierung. Die scheinbare integrale Quantenausbeute ist stets kleiner als 1^[200]. Beim Diazoacetophenon erhält man bei 250, 294 und 325 nm die Werte 0.6, 0.5 bzw. 0.07^[201]. Der langwelligste, verbotene Übergang^[193], der zum energieärmsten angeregten Singulett-Zustand S₁ führt, ist also wenig effektiv. S₁ wird überwiegend strahlungslos deaktiviert. Unter geeigneten Bedingungen ist zusätzlich eine photochrome Valenzisomerisierung zu Diazirinen (89) möglich^[201, 202].



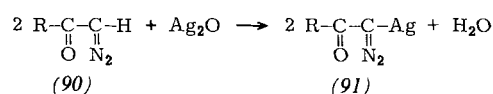
Zur Stickstoffabspaltung selbst liegen umfangreiche Quantenausbeutemessungen an substituierten Diazoacetophenonen vor^[200]. Elektronenziehende und -schiebende *p*-Substituenten setzen die Quantenausbeute herab.

Bei der katalytischen Reaktionsführung ließ sich für die elektronischen Effekte kein einheitlicher Trend ermitteln^[198, 199].

6.1.3. Medieneffekte

Die Stickstoffabspaltung ist nicht nur von der Umlagerung, sondern auch von der Anwesenheit nucleophiler Reagentien unabhängig^[195, 196]. Sie gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung^[196]. Das widerlegt den von Eistert diskutierten Additions-Protonierungs-Mechanismus^[203], der eine Beteiligung des Nucleophils vor der Stickstoff-Eliminierung vorsieht. Übrig bleiben gewisse Medieneffekte^[195–197, 204], die auf Polaritätsänderungen und auf die Ausbildung von H-Brückenassoziaten zum Carbonylsauerstoff oder zum Diazokohlenstoff zurückgehen. Das Vorliegen derartiger Assoziate in Mischsystemen aprotischer und protischer Lösungsmittel ist auch UV-spektroskopisch nachgewiesen^[205]. Die dadurch bedingte Behinderung der Mesomerie erleichtert die thermische N₂-Abspaltung. Das Ausbleiben von H/D-Isotopie-Effekten^[196] zeigt jedoch, daß keine völlige H⁺-Übertragung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt stattfindet.

Während man also im thermischen und photochemischen Prozeß von einer monomolekularen Zerfallsreaktion ausgehen



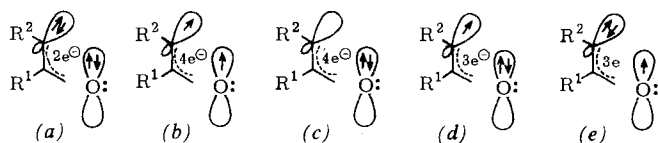
kann, beteiligt sich bei der Katalyse zwischenzeitlich das Metall oder das Metall-Ion. Nach einer Hypothese von Huisgen^[206] soll sich das elektrophile Ag⁺-Ion an den Diazokoh-

lenstoff anlagern und dadurch die N_2 -Abspaltung und die Wanderung des Restes bewirken. Tatsächlich erhält man bei der Umsetzung von Diazomethyl-ketonen (90) mit Silber(I)-oxid in Tetrahydrofuran bei -15°C silbersubstituierte Diazoketone (91) [207].

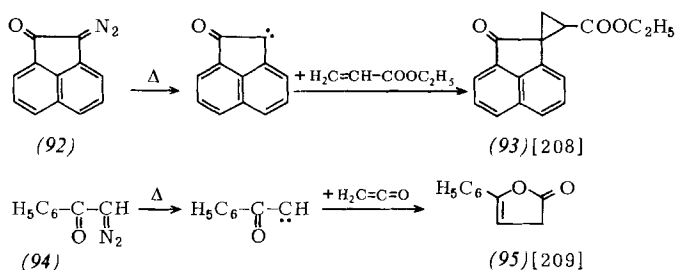
Newman und Beal^[17], die für die Ag^+ -katalysierte Umlagerung ein homogenes Medium entwickelt haben (Methanol in Gegenwart von Silberbenzoat und Triäthylamin), nehmen unter diesen Bedingungen einen Radikalketten-Mechanismus an. Triäthylamin zum Protonentransfer und Ag^+ zum Elektronentransfer haben dabei eine gemeinsame Starterfunktion^[17]. In neueren kinetischen Untersuchungen^[198] wird ein Komplex zwischen dem deprotonierten Diazoketon und $Ag[N(C_2H_5)_3]^+$ als entscheidende Zwischenstufe postuliert.

6.2. Primärfragmente

Für die nach der N_2 -Eliminierung zurückbleibenden Primärfragmente sind als Grundzustand das Singulettcarben (a), das 1,3-Diradikal (b), der 1,3-Dipol (c) und die Zweispinsysteme (d) und (e) plausibel.

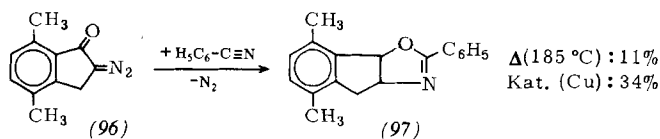


Zu besetzen sind dabei in der Ebene des σ -Bindungsgerüsts ein p-Orbital des Sauerstoffs und ein sp^2 - oder p-Orbital vom „Diazokohlenstoff“ und senkrecht dazu drei p-Orbitale, die ein Allylsystem bilden. (a) und (c) sind Singulettzustände. In (b) ist eine skalare und dipolare Spinkopplung und in (d) und (e) sind dipolare Spinkopplungen anzunehmen. Dies führt zu Singulett- und Triplett-Aufspaltungen, so daß sich daraus insgesamt fünf Singulett- und drei Triplett-Zustände ergeben. Bei Berücksichtigung der sp^2/p -Alternative oder antibindender Niveaus erhöht sich die Zahl der Möglichkeiten noch beträchtlich. Wegen der energetischen Nachbarschaft dieser Zustände ist eine theoretische Entscheidung schwierig. Im thermischen Fall [z. B. (92), (94)] gibt es für die Natur der Primärfragmente Hinweise aus Abfang- und Nebenreaktionen (vgl. Abschnitt 5).



Danach ist ein Singulettcarben unter Beteiligung eines 1,3-Dipols anzunehmen. Bei den zahlreichen 1,3-dipolaren Cycloadditionen mit $C=C$ -, $C=O$ -, $C=S$ -, $C=N$ -, $C\equiv C$ - und $C\equiv N$ -Bindungen^[210] ist allerdings häufig zweifelhaft, ob die Primärfragmente oder die ursprünglichen α -Diazocarbonyl-Verbin-

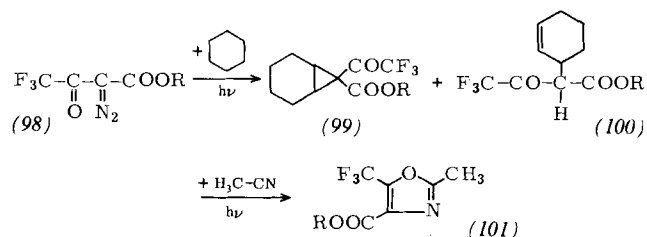
dungen selbst in die Reaktion eingreifen. Bei Primärfragmenten mit geringer Umlagerungstendenz und zusätzlicher Stabilisierung durch Komplexbildung mit Kupfer sind Abfangreaktionen, z. B. zu (97), sehr viel wahrscheinlicher^[211].



Bei der Ag^+ -katalysierten Wolff-Umlagerung liegt offensichtlich nach der N_2 -Eliminierung das freie Ketocarben vor.

Der Reaktionsablauf bei der direkten Photolyse wurde absorptionspektrometrisch (Blitzlichtphotolyse)^[212] und ESR-spektroskopisch^[213, 214] verfolgt. Bei 77 K entsteht aus Azibenzil ein Triplettcarben, das kaum mehr Wolff-Umlagerung zeigt (<3%). Aus dem Quotienten seiner Nullfeldparameter ($D/hc=0.3815\text{ cm}^{-1}$, $E/hc=0.0489\text{ cm}^{-1}$) kann man auf eine starke Abweichung vom 180° -Winkel schließen. (Bei Erhöhung der Temperatur verschwindet das Triplettcarben zugunsten eines Sauerstoffradikals^[214].)

Die Wolff-Umlagerung von Azibenzil verstärkt sich bis auf eine Ausbeute von 85–90% bei Raumtemperatur^[213]. Bei der triplett-sensibilisierten Zersetzung der α -Diazocarbonyl-Verbindungen kann die Wolff-Umlagerung höchstens in untergeordnetem Maß beobachtet werden^[152, 215–217]. Im wesentlichen erhält man dabei H-Abstraktion und Insertionen. Die naheliegende Schlußfolgerung aus all diesen Beobachtungen ist, daß die photochemische Wolff-Umlagerung in einem Singulettzustand des Primärfragments erfolgt. Da die relative Wanderungsfähigkeit einzelner Gruppen anders als bei der thermischen Reaktion ist (vgl. Abschnitt 4.7 und 6.4), muß es sich dabei um einen angeregten Singulettzustand handeln.



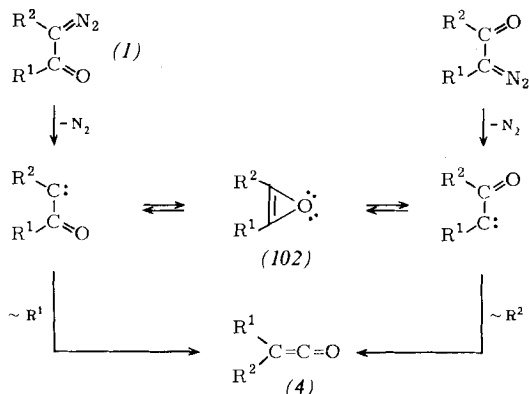
Bei einer kleinen Singulett-Triplett-Aufspaltung ist eine Spinkkehr („intersystem crossing“) mit kleiner Aktivierungsenergie in beiden Richtungen anzunehmen, so daß bei der direkten Photolyse auch die Reaktionen des Triplett-niveaus und bei der sensibilisierten Photolyse auch die Wolff-Umlagerung beobachtet wird. Für den Übergang $S_1 \rightarrow T_1$ nimmt die Quantenausbeute mit der Temperatur und der Energie des eingestrahlten Lichtes zu^[140].

Auch die photochemisch erzeugten Primärfragmente, z. B. aus (98), können im Sinn einer Carbenreaktion oder einer 1,3-dipolaren Reaktion abgefangen werden^[218–221].

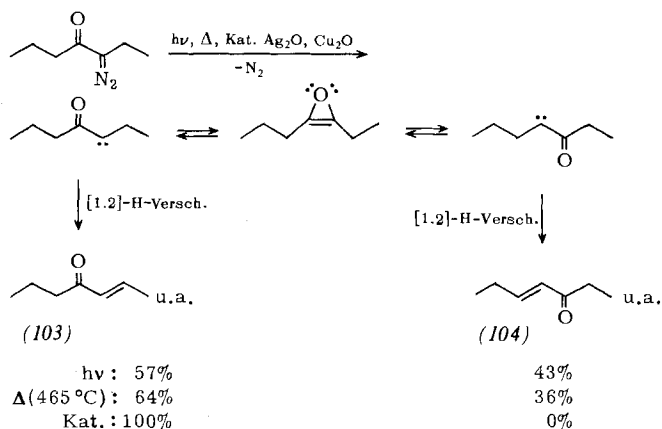
6.3. Die Oxirenz Zwischenstufe

Die durch Valenzisomerisierung der Primärfragmente entstehenden Oxirene (102), antiaromatische 4π -Elektronensysteme

me, sollten ähnliche Energie besitzen wie die α -Oxocarbenne^[222–224]. Die tatsächliche Rolle der Oxirene bei der Zersetzung von α -Diazocarbonyl-Verbindungen blieb aufgrund unzureichender Experimente lange ungeklärt^[225–227]. Bei der photochemischen Wolff-Umlagerung gelang mit Hilfe der Isotopenmarkierungstechnik und drei voneinander unabhängigen Aufklärungsmethoden ein eindeutiger Nachweis für das intermediäre Auftreten von Oxiren^[228].

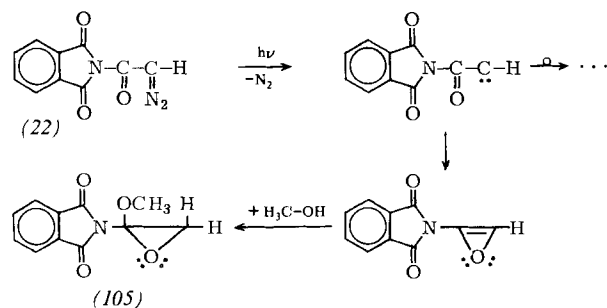


Das Ausmaß der Oxirenbildung^[19] ist von den Bedingungen abhängig, z. B. von der Wasserkonzentration^[228]. Aussagen über die Wanderungsfähigkeit der Reste R^1 und R^2 werden durch das Carben-Oxiren-Gleichgewicht erschwert. Bei allen bisher untersuchten Systemen^[229] reagiert jedoch überwiegend das primär nach der Stickstoff-Eliminierung entstehende Carben. Bei der sensibilisierten Photolyse, bei der Katalyse und bei der Thermolyse in Lösung konnte eine Oxirenbeitragsung ausgeschlossen werden^[227–231]. Ein von der Wolff-Umlagerung völlig unabhängiger Beweis der Oxirenbildung gelang an unsymmetrischen α -Diazodialkylketonen^[170] und an einigen speziellen, arylsubstituierten α -Diazoketonen^[232a].



Daß es sich bei den Oxiren um echte Zwischenstufen und nicht nur um Übergangszustände handelt, legt die Abfangreaktion zu (105) nahe^[232].

[*] Bei der Photolyse von α -Diazohomo-adamantanon in Gegenwart von Wasser konnte kein Oxiren gefunden werden [228a].

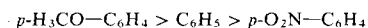


6.4. Die Umlagerung der Primärfragmente

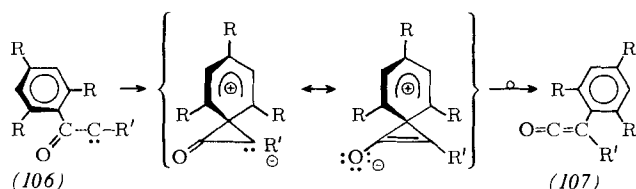
In den Beispielen des Abschnitts 4 ist dargelegt, daß Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, substituierte Hydroxy-, Mercapto- und Aminogruppen wandern können. Als wandernde Zentren kommen also H, C(sp³), C(sp²), C(sp), N(sp³), N(sp²), O oder S in Frage. Neben dieser absoluten Wanderungsfähigkeit ist vor allem die an den 2-Diazo-1,3-dicarbonyl-Verbindungen (Abschnitt 4.5) ermittelte relative Wanderungsfähigkeit einzelner Gruppen von Interesse. Generell ergibt sich im thermischen Fall die Abstufung^[152, 155, 156, 137].



Im photochemischen Fall sind Phenyl und Methyl vertauscht. Die elektronischen Effekte sind beide Male gleichgerichtet^[152].



Der Mesityl- und vor allem der 2,4,6-Tribromphenyl-Rest wandern viel besser, als es rein elektronischen Einflüssen der Methyl- und Bromsubstituenten entspricht^[154]. Dieser ausgeprägte sterische Effekt geht wohl auf eine Einschränkung der Mesomerie im Ketocarben-Zwischenprodukt (106) zurück.



Alle diese Befunde zeigen, daß für die relative Wanderungsfähigkeit der Reste R^1 (in Übereinstimmung mit den klassischen Vorstellungen einer anionotropen Wanderung) eine hohe Elektronendichte am wandernden Zentrum und eine energiearme R^1 -CO-Bindung günstig ist. Ungünstig – besonders im angeregten Zustand – ist ein partieller Doppelbindungscharakter dieser Bindung durch Einbeziehung der CO-Gruppe in eine Mesomerie von R^1 .

Auch der Rest R^2 beeinflusst die Wanderungsfähigkeit von R^1 ^[233]. Unabhängig von der Reaktionsführung lösen sich die wandernden Gruppen nicht vollständig aus dem Molekülverband, so daß alle stereochemischen Informationen weitgehend oder vollständig erhalten bleiben^[234–242]. Insbesondere sind dadurch alle intermolekularen Mechanismen auszuschließen.

7. Schlußbetrachtung

Die Grundzüge der hier dargestellten mechanistischen und präparativen Arbeiten an der Wolff-Umlagerung zeigen, wie im Lauf der Entwicklung an einer seit rund 70 Jahren bekannten Reaktion immer wieder neue Aspekte gefunden werden. Diese Thematik wurde in letzter Zeit erheblich erweitert durch die elektronenstoß-induzierte Wolff-Umlagerung^[243–246] und durch thermische und photolytische Umlagerungen an verwandten Systemen wie α -Diazosulfonen^[247], α -Diazophosphanoxiden^[248,249], β -Oxo-sulfonium-yliden^[250] und ihren S-Oxiden^[251], 1,2,3-Triazolen^[252], 1,2,3-Thiadiazolen^[253–256] und 1,2,3-Selenadiazolen^[257–259].

Eingegangen am 18. Juli 1974 [A 36]

- [1] L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 325, 129 (1902); 333, 1 (1904); 394, 23 (1912).
- [2] Unabhängig von Wolff und zeitlich nahezu parallel sind die Arbeiten von G. Schröter, Ber. Deut. Chem. Ges. 42, 2346 (1909); 49, 2704 (1916).
- [3] Neuere Übersichtsartikel über allgemeine Synthesen und Reaktionen der α -Diazocarbonylverbindungen: B. Eistert, M. Regitz, G. Heck u. H. Schwall in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1968, Bd. 10/4, S. 473 ff.; F. Weygand u. H. J. Bestmann, Angew. Chem. 72, 535 (1960); W. Ried u. H. Mengler, Fortschr. Chem. Forsch. 5, 1 (1965); W. Kirmse: Carbene Chemistry. 2. Aufl., Academic Press, New York 1971; W. J. Baron, M. R. De Camp, M. E. Hendrick, M. Jones, Jr., R. H. Levin u. M. B. Sohn in M. Jones, Jr. u. R. A. Moss: Carbenes. Wiley, New York 1973, Bd. 1, S. 2 ff.; L. L. Rodina u. I. K. Korobitsyna, Russ. Chem. Rev. 36, 260 (1967); A. Mustafa, Advan. Photochem. 2, 113 (1964).
- [4] M. P. Cava u. R. J. Spangler, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4550 (1967).
- [5] W. Jungelt u. D. Schmidt, Tetrahedron 25, 969 (1969).
- [6] A. Melzer u. E. F. Jenny, Tetrahedron Lett. 1968, 4503.
- [7] A. de Groot, J. A. Boerma, J. de Valk u. H. Wynberg, J. Org. Chem. 33, 4025 (1968).
- [8] L. Horner u. E. Spietschka, Chem. Ber. 85, 225 (1952).
- [9] J. Bredt u. W. Holz, J. Prakt. Chem. [2] 95, 133 (1917).
- [10] L. Horner u. E. Spietschka, Chem. Ber. 88, 934 (1955).
- [11] T. Gibson u. W. F. Erman, J. Org. Chem. 31, 3028 (1966).
- [12] R. Paulissen et al., Tetrahedron Lett. 1973, 2233.
- [13] N. Yoshimura, S.-J. Murahashi u. J. Moritani, J. Organometal. Chem. 52, C 58 (1973).
- [14] U. R. Ghatak et al., J. C. S. Chem. Comm. 1973, 548.
- [15] F. Arndt u. B. Eistert, Ber. Deut. Chem. Ges. 68, 200 (1935); vgl. auch [81].
- [16] A. Burger u. S. Avakian, J. Org. Chem. 5, 606 (1940).
- [17] M. S. Newman u. P. F. Beal, J. Amer. Chem. Soc. 72, 5163 (1950).
- [18] R. Casanova u. T. Reichstein, Helv. Chim. Acta 32, 649 (1949).
- [19] P. Yates u. J. Crawford, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1562 (1966).
- [20] P. Yates u. J. Fugger, Chem. Ind. (London) 1957, 1511.
- [21] L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 394, 23 (1912).
- [22] F. Weygand u. H. J. Bestmann, Chem. Ber. 92, 528 (1959).
- [22a] M. T. W. Hearn u. A. D. Ward, Austr. J. Chem. 1969, 1731.
- [23] K. B. Wiberg u. T. W. Hutton, J. Amer. Chem. Soc. 76, 5367 (1954).
- [24] J. Quintana, M. Torres u. F. Serratos, Tetrahedron 29, 2065 (1973).
- [25] P. Yates u. T. J. Clark, Tetrahedron Lett. 1961, 435.
- [26] J. E. Baldwin, Tetrahedron 20, 2933 (1964).
- [27] M. Takebayashi u. T. Ibata, Bull. Chem. Soc. Jap. 41, 1700 (1968).
- [28] P. Yates u. E. W. Robb, J. Amer. Chem. Soc. 79, 5760 (1957).
- [28a] W. Ried u. H. Mengler, Fortschr. Chem. Forsch. 5, 1 (1965); R. Clinging, F. M. Dean u. G. H. Mitchell, Tetrahedron 30, 4065 (1974).
- [29] W. Kirmse u. L. Horner, Chem. Ber. 89, 2759 (1956).
- [30] L. Horner u. E. Spietschka, Chem. Ber. 89, 2765 (1956).
- [31] L. Horner, E. Spietschka u. A. Gross, Liebigs Ann. Chem. 573, 17 (1951).
- [32] W. Ried u. W. Radt, Liebigs Ann. Chem. 676, 110 (1964); 688, 170 (1965).
- [33] W. Fischer u. E. Fahr, Tetrahedron Lett. 1966, 5245.
- [34] P. Yates u. A. G. Fallis, Tetrahedron Lett. 1968, 2493.
- [35] S. Masamune u. K. Fukumoto, Tetrahedron Lett. 1965, 4647.
- [36] E. Müller u. P. Heinrich, Chem.-Ztg. 95, 567 (1971); 96, 112 (1972).
- [37] P. K. Freeman u. D. G. Kuper, Chem. Ind. (London) 1965, 424.
- [38] J. Meinwald u. G. H. Wahl, Chem. Ind. (London) 1965, 424.
- [39] A. Krantz, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 670.
- [40] Z. Arnold, Chem. Commun. 1967, 299.
- [41] J. Kučera, Z. Janoušek u. Z. Arnold, Collect. Czech. Chem. Commun. 35, 3618 (1970).
- [42] M. S. Newman u. A. Arkel, J. Org. Chem. 24, 385 (1959).
- [43] A. L. Wilds et al., Tetrahedron Lett. 1965, 4841; J. Amer. Chem. Soc. 84, 1503 (1962); J. Org. Chem. 34, 2401 (1969).
- [44] J. Michalsky u. I. Rakova, J. Prakt. Chem. [4] 8, 181 (1959).
- [45] J. Michalsky, M. Holik u. A. Podperova, Monatsh. Chem. 90, 814 (1959).
- [46] A. Roedig u. H. Lunk, Chem. Ber. 87, 971 (1954).
- [47] A. Roedig u. R. Maier, Chem. Ber. 86, 1467 (1953).
- [48] F. J. Buckle, F. L. Pattison u. B. C. Saunders, J. Chem. Soc. 1949, 1471, 2774.
- [49] F. Brown u. W. K. R. Musgrave, J. Chem. Soc. 1953, 2087.
- [50] J. D. Parker et al., J. Org. Chem. 23, 1166 (1958).
- [51] F. Weygand, W. Schwenke u. H. J. Bestmann, Angew. Chem. 70, 506 (1958).
- [52] B. L. Dyatkin u. E. P. Mochalina, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1965, 1035.
- [53] F. Weygand u. K. Koch, Angew. Chem. 73, 531 (1961).
- [54] J. H. Looker u. L. L. Braun, J. Org. Chem. 23, 1062 (1958).
- [55] F. W. Bachelor u. G. A. Miano, Tetrahedron Lett. 1967, 4733.
- [56] K. Balenovic, V. Thaller u. L. Filipovic, Helv. Chim. Acta 34, 744 (1951).
- [57] K. Balenovic u. J. Dvornik, J. Chem. Soc. 1954, 2976.
- [58] K. Balenovic, D. Fles u. I. Jambresic, Croat. Chem. Acta 28, 303 (1956).
- [59] K. Balenovic, I. Jambresic u. I. Ranogajec, Croat. Chem. Acta 29, 87 (1957).
- [60] K. Balenovic, Chem. Ind. (London) 1955, 1673.
- [61] F. Weygand, Chem. Ber. 91, 1037 (1958).
- [62] F. Weygand, P. Klinke u. I. Eigen, Chem. Ber. 90, 1896 (1957).
- [63] D. Fles u. M. Markovac-Prpic, Croat. Chem. Acta 28, 73 (1956); 29, 79 (1957).
- [64] K. Balenovic u. N. Stimac, Croat. Chem. Acta 29, 153 (1957).
- [65] W. C. Agosta et al., Tetrahedron Lett. 1969, 4517.
- [66] S. Masamune u. M. Kato, J. Amer. Chem. Soc. 87, 4190 (1965).
- [67] S. Masamune, J. Amer. Chem. Soc. 86, 735 (1964).
- [68] W. von E. Doering u. M. Pomerantz, Tetrahedron Lett. 1964, 961.
- [69] S. Masamune u. N. T. Castellucci, Proc. Chem. Soc. 1964, 298.
- [70] S. Masamune u. K. Fukumoto, Tetrahedron Lett. 1965, 4647.
- [71] A. S. Monahan, J. Org. Chem. 33, 1441 (1968).
- [72] W. von E. Doering et al., Tetrahedron 23, 3943 (1967).
- [73] W. von E. Doering, E. T. Fossel u. R. L. Keye, Tetrahedron 21, 25 (1965).
- [74] M. M. Fawzi u. C. D. Gutsche, J. Org. Chem. 31, 1390 (1961).
- [75] K. Mori u. M. Matsui, Tetrahedron Lett. 1969, 2729.
- [76] Plente u. Bogert, J. Org. Chem. 6, 669 (1941).
- [77] R. Grewe u. A. Bokranz, Chem. Ber. 88, 49 (1955).
- [78] J. H. Wotiz u. S. N. Bucu, J. Org. Chem. 20, 210 (1955).
- [79] A. Roedig, E. Fahr u. H. Aman, Chem. Ber. 97, 77 (1964).
- [80] R. Selvarajan u. J. H. Boyer, J. Org. Chem. 36, 1679 (1971).
- [81] B. Eistert in W. Foerst: Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie. 4. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1963, Bd. 1, S. 359.
- [82] W. E. Bachmann u. W. S. Struve, Org. React. 1, 38 (1942).
- [83] K. B. Wiberg, B. R. Lowry u. T. H. Colby, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3988 (1961).
- [84] L. Horner, W. Kirmse u. K. Muth, Chem. Ber. 91, 430 (1958).
- [85] L. Horner, K. Muth u. H. G. Schmelzer, Chem. Ber. 92, 2953 (1959).
- [86] P. R. Brook u. B. V. Brophy, Tetrahedron Lett. 1969, 4187.
- [87] M. P. Cava, R. L. Little u. D. R. Napier, J. Amer. Chem. Soc. 80, 2257 (1958).
- [88] J. Meinwald, A. Lewis u. P. G. Gassman, J. Amer. Chem. Soc. 82, 2649 (1960); 84, 977 (1962).
- [89] J. Meinwald u. J. K. Crandall, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1292 (1966).
- [90] J. Meinwald u. P. G. Gassman, J. Amer. Chem. Soc. 82, 2857 (1960).
- [91] J. Meinwald et al., J. Org. Chem. 33, 99 (1968).
- [92] J. Meinwald et al., J. Org. Chem. 29, 3469 (1964).

- [93] K. B. Wiberg u. R. W. Übersax, *Tetrahedron Lett.* 1968, 3063.
- [94] T. Gibson u. W. F. Erman, *J. Org. Chem.* 31, 3028 (1966).
- [95] K. B. Wiberg u. B. A. Hess, *J. Org. Chem.* 31, 2250 (1966).
- [96] K. B. Wiberg u. A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* 1969, 519.
- [97] A. J. Ashe, *Tetrahedron Lett.* 1969, 519.
- [98] L. Horner u. E. Spietschka, *Chem. Ber.* 88, 934 (1955).
- [99] A. T. Blomquist u. C. Bottomley, *Liebigs Ann. Chem.* 653, 67 (1962).
- [100] T. Tanida u. Y. Hata, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 4289 (1966); 91, 1170 (1969).
- [101] L. Horner u. D. W. Baston, *Chem. Ber.* 98, 1252 (1965).
- [102] W. G. Dauben u. D. L. Whalen, *Tetrahedron Lett.* 1966, 3743.
- [103] S. Huneck, *Chem. Ber.* 98, 1837 (1965).
- [104] N. L. Allinger et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 1171 (1963).
- [105] M. G. Newton, T. J. Walter u. N. L. Allinger, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 5652 (1973).
- [106] N. L. Allinger u. T. J. Walter, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 9267 (1972).
- [107] A. Hassner, A. W. Coulter u. W. S. Seese, *Tetrahedron Lett.* 1962, 759.
- [108] J. L. Mateos, O. Chao u. H. Flores, *Tetrahedron* 19, 1051 (1963).
- [109] S. Huneck, *Tetrahedron Lett.* 1963, 375.
- [110] G. Muller, C. Huynh u. J. Mathieu, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1962, 296.
- [111] M. P. Cava u. E. Moroz, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 115 (1962).
- [112] J. Meinwald, G. G. Curtis u. P. G. Gassman, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 116 (1962).
- [113] I. K. Korobitsyna u. L. L. Rodina, *Zh. Org. Khim.* 1, 932 (1965).
- [114] I. K. Korobitsyna, L. L. Rodina u. L. M. Stashkova, *Khim. Geterotsikl. Soed.* 2, 843 (1966); *Zh. Obshch. Khim.* 33, 3109 (1963).
- [115] W. Ried u. H. Lohwasser, *Liebigs Ann. Chem.* 683, 118 (1965).
- [116] O. Süss, *Liebigs Ann. Chem.* 556, 65, 85 (1944); 557, 237 (1947); 579, 133 (1953).
- [117] O. Süss, *Z. Wiss. Photogr., Photophysik, Photochem.* 50, II, 476 (1955).
- [117a] Vgl. auch P. A. S. Smith u. W. L. Berry, *J. Org. Chem.* 26, 27 (1961).
- [118] J. de Jonge u. R. Dijkstra, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 67, 328 (1948); 69, 1448 (1950).
- [119] O. Süss et al., *Liebigs Ann. Chem.* 583, 150 (1953).
- [120] O. Süss u. K. Möller, *Liebigs Ann. Chem.* 593, 91 (1955).
- [121] Vgl. auch O. Süss u. K. Möller, *Liebigs Ann. Chem.* 599, 233 (1956).
- [122] O. Süss u. R. Dietrich, *Liebigs Ann. Chem.* 617, 20 (1958); *Angew. Chem.* 70, 25 (1958).
- [123] B. M. Frost u. P. L. Kinson, *Tetrahedron Lett.* 1973, 2675.
- [124] L. Horner et al., *Liebigs Ann. Chem.* 661, 44 (1963).
- [125] B. M. Frost u. P. L. Kinson, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 2591 (1970).
- [126] J. Shafer, P. Baronowsky, R. Laursen, F. Finn u. F. H. Westheimer, *J. Biol. Chem.* 241, 421 (1966).
- [127] H. Chaimovich, R. J. Vaughan u. F. H. Westheimer, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 4088 (1968).
- [128] O. P. Strausz, T. Do Minh u. H. E. Gunning, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 1660 (1968); 91, 1261 (1969); vgl. auch 89, 6785 (1967).
- [129] G. O. Schenck u. A. Ritter, *Tetrahedron Lett.* 1968, 3189.
- [130] K.-P. Zeller, *Chem.-Ztg.* 97, 37 (1973); vgl. auch [139].
- [131] T. Do Minh u. O. P. Strausz, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 1766 (1970).
- [132] I. G. Csizmadia, J. Font u. O. P. Strausz, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 7360 (1968).
- [133] D. G. Thorntun, R. K. Gosari u. O. P. Strausz, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 1768 (1970).
- [134] S. S. Hixon u. S. H. Hixon, *J. Org. Chem.* 37, 1279 (1972).
- [135] R. R. Rando, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 6706 (1970).
- [136] E. Müller u. P. Heinrich, *Chem.-Ztg.* 95, 567 (1971); 96, 112 (1972).
- [137] N. T. Buu u. J. T. Edward, *Can. J. Chem.* 50, 3719 (1972); vgl. auch 50, 3730 (1972).
- [138] Zu den symmetrisch substituierten Verbindungen vgl. z. B. [1, 4, 130, 139–150].
- [139] D. C. Richardson, M. E. Hendrick u. M. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 3790 (1971).
- [140] N. Baumann, *Helv. Chim. Acta* 55, 2716 (1972).
- [141] H. Stetter u. K. Kiehs, *Chem. Ber.* 98, 1181, 2099 (1965).
- [142] H. Schwall, V. Schmidt u. B. Eistert, *Chem. Ber.* 102, 1731 (1969).
- [143] H. Veschambre u. D. Vocelle, *Can. J. Chem.* 47, 1981 (1969).
- [144] B. Eistert, H. Elias, E. Kosch u. R. Wollheim, *Chem. Ber.* 92, 130 (1959).
- [145] B. Eistert, G. Bock, E. Kosch u. F. Spalink, *Chem. Ber.* 93, 1461 (1960).
- [146] B. Eistert, D. Greiber u. I. Caspari, *Liebigs Ann. Chem.* 659, 79 (1972).
- [147] H. Ledon, G. Linstrumelle u. J. Sylvestre, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1973, 2065.
- [148] I. Arnold u. J. Sanliová, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 38, 2641 (1973).
- [149] J. K. Korobitsyna u. W. A. Nikolaev, *Zh. Org. Khim.* 7, 413 (1971).
- [150] L. Horner u. E. Spietschka, *Chem. Ber.* 85, 225 (1952).
- [151] J. K. Korobitsyna u. W. A. Nikolaev, *Zh. Org. Khim.* 7, 413 (1971).
- [151a] W. A. Nikolaev, C. D. Kotok u. J. K. Korobitsyna, *Zh. Org. Khim.* 10, 1335 (1974).
- [152] K.-P. Zeller, H. Meier u. E. Müller, *Tetrahedron* 28, 5831 (1972).
- [153] F. M. Stojanovic u. Z. Arnold, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 32, 2155 (1967).
- [154] G. Hayes u. G. Holt, *J. C. S. Perkin I* 1973, 1206.
- [155] H. Meier, unveröffentlicht.
- [156] H. Staudinger u. H. Hirzel, *Ber. Deut. Chem. Ges.* 49, 2526 (1917).
- [157] W. D. Barker, R. Gilbert, J. P. Lapointe, H. Veschambre u. D. Vocelle, *Can. J. Chem.* 47, 2853 (1969).
- [158] B. Eistert u. G. Heck, *Liebigs Ann. Chem.* 681, 138 (1965).
- [159] G. Lowe u. D. D. Ridley, *J. C. S. Chem. Comm.* 1973, 328; *J. C. S. Perkin I* 1973, 2024.
- [160] H. Staudinger, J. Becker u. H. Hirzel, *Ber. Deut. Chem. Ges.* 49, 2522 (1916).
- [161] W. Kirmse u. L. Horner, *Chem. Ber.* 89, 2759 (1956).
- [162] C. W. Bird u. C. K. Wong, *Tetrahedron Lett.* 1972, 4281.
- [163] W. Kirmse, *Angew. Chem.* 71, 539 (1959).
- [164] R. Tasovac, M. Stefanovic u. A. Stojilkovic, *Tetrahedron Lett.* 1967, 2729.
- [165] R. F. Borch u. D. L. Fields, *J. Org. Chem.* 34, 1480 (1969).
- [166] P. J. Whitman u. B. M. Frost, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 7534 (1969).
- [167] V. Franzen, *Liebigs Ann. Chem.* 603, 202 (1957).
- [168] S. Hauptmann u. K. Hirschberg, *J. Prakt. Chem.* [4] 34, 269 (1966).
- [169] M. Regitz u. J. Rüter, *Chem. Ber.* 101, 1263 (1968).
- [170] M. Regitz u. J. Rüter, *Chem. Ber.* 102, 3877 (1969).
- [171] S. A. Matlin u. P. G. Sammes, *J. C. S. Perkin I* 1972, 2623.
- [172] E. Voigt u. H. Meier, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [173] J. Quintana, M. Torres u. F. Serratos, *Tetrahedron* 29, 2065 (1973).
- [174] S. Masamune, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 735 (1964).
- [175] S. Masamune u. N. Castelluci, *Proc. Chem. Soc.* 1964, 298.
- [176] W. von E. Doering u. M. Pomerantz, *Tetrahedron Lett.* 1964, 961.
- [177] R. Breslow, R. Winter u. M. Battiste, *J. Org. Chem.* 24, 415 (1959).
- [178] R. Breslow u. D. Chipman, *Chem. Ind. (London)* 1960, 1105.
- [179] W. Ried u. K. Lohwasser, *Liebigs Ann. Chem.* 683, 118 (1965).
- [180] R. Huisgen u. R. Fleischmann, *Liebigs Ann. Chem.* 623, 47 (1959).
- [181] C. Grundmann, *Liebigs Ann. Chem.* 536, 26 (1938).
- [182] W. Kirmse, L. Horner u. H. Hoffmann, *Liebigs Ann. Chem.* 614, 19 (1958).
- [183] H. Reinlinger, *Chem. Ber.* 97, 339 (1964); *Angew. Chem.* 74, 153 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 157 (1962).
- [184] C. Oberger u. J. Anselme, *J. Org. Chem.* 29, 1188 (1964).
- [185] M. Tanaka, T. Nagai u. N. Takura, *Chem. Lett.* 1972, 1207; *J. Org. Chem.* 38, 1602 (1973).
- [186] E. Ciganek, *J. Org. Chem.* 35, 862 (1970).
- [187] W. Ando et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 2786 (1969).
- [188] S. A. Matlin u. P. G. Sammes, *J. C. S. Perkin I* 1973, 2851.
- [189] F. Kaplan u. G. K. Meloy, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 950 (1966); *Tetrahedron Lett.* 1964, 2427.
- [190] H. Kessler u. D. Rosenthal, *Tetrahedron Lett.* 1973, 393.
- [191] S. Sorriso u. A. Foffani, *J. C. S. Perkin II* 1973, 2142.
- [192] G. Piazza, S. Sorriso u. A. Foffani, *Tetrahedron* 24, 4751 (1968); *J. Chem. Soc. B* 1971, 805.
- [193] J. G. Csizmadia et al., *Tetrahedron* 25, 2121 (1969).
- [194] P. Schuster u. O. E. Polansky, *Monatsh. Chem.* 96, 396 (1965).
- [195] W. Bartz u. M. Regitz, *Chem. Ber.* 103, 1463 (1970).
- [196] W. Jungelt u. D. Schmidt, *Tetrahedron* 25, 969 (1969).
- [197] A. Melzer u. E. F. Jenny, *Tetrahedron Lett.* 1968, 4503.
- [198] Y. Yukawa, Y. Tsuno u. T. Ibata, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 40, 2613, 2618 (1967).
- [199] Y. Yukawa u. T. Ibata, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 42, 802 (1969).

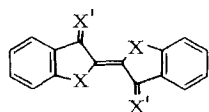
- [200] W. Kirmse u. L. Horner, *Liebigs Ann. Chem.* 625, 34 (1959).
 [201] H. Meier u. E. Voigt, unveröffentlicht.
 [202] G. Lowe u. J. Parker, *Chem. Commun.* 1971, 1135; R. A. Franich, G. Lowe u. J. Parker, *J. S. Perkin I* 1972, 2034.
 [203] B. Eistert, *Chem. Ber.* 68, 208 (1935); vgl. auch A. L. Wilds, N. F. Woolsey, J. van den Berghe u. C. H. Winestock, *Tetrahedron Lett.* 1965, 4841.
 [204] U. Mazzucato, G. Canzso u. A. Foffani, *Tetrahedron Lett.* 1963, 1525.
 [205] E. Fahr, *Chem. Ber.* 92, 398 (1959).
 [206] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 67, 439 (1955).
 [207] U. Schöllkopf u. W. Rieber, *Chem. Ber.* 102, 488 (1969).
 [208] O. Tsuge, I. Shinkai u. M. Koga, *J. Org. Chem.* 36, 745 (1971).
 [209] W. Ried u. H. Mengler, *Liebigs Ann. Chem.* 678, 113 (1964).
 [210] W. Ried u. H. Mengler, *Fortschr. Chem. Forsch.* 5, 27 (1965), und dort zit. Lit. zur Stereospezifität der Olefinaddition; vgl. insbesondere G. Binsch, R. Huisgen u. H. König, *Chem. Ber.* 97, 2893 (1964).
 [211] R. Huisgen, G. Binsch u. L. Ghosez, *Chem. Ber.* 97, 2628 (1964).
 [212] K. Nakamura, S. Udagawa u. K. Honda, *Chem. Lett.* 1972, 763.
 [213] A. M. Trozzolo u. S. P. Fahrenholtz, *Abstr.* 151. Meeting Amer. Chem. Soc. 1966, K 23; A. M. Trozzolo, *Accounts Chem. Res.* 1, 329 (1968).
 [214] H. Meier, IV IUPAC Symp. Photochemistry 1972, 163.
 [215] A. Padwa u. R. Layton, *Tetrahedron Lett.* 1965, 2167.
 [216] D. O. Cowan et al., *J. Org. Chem.* 29, 1922 (1964).
 [217] M. Jones u. W. Ando, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 2200 (1968).
 [218] M. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 2200 (1968).
 [219] F. Weygand et al., *Angew. Chem.* 73, 409 (1961).
 [220] E. J. Moriconi u. J. J. Murray, *J. Org. Chem.* 29, 3577 (1964).
 [221] H. Dworschok u. F. Weygand, *Chem. Ber.* 101, 289, 302 (1968).
 [222] M. J. S. Dewar u. C. A. Ramsden, *J. C. S. Chem. Comm.* 1973, 688.
 [223] A. C. Hopkinson, *J. C. S. Perkin II* 1973, 794.
 [224] J. G. Csizmadia et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 133 (1973).
 [225] C. Huggelt, R. T. Arnold u. T. S. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.* 64, 3043 (1942).
 [226] V. Franzen, *Liebigs Ann. Chem.* 614, 31 (1958).
 [227] I. G. Csizmadia, J. Foni u. O. P. Strausz, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 7360 (1968).
 [228] K.-P. Zeller, H. Meier, H. Kolshorn u. E. Müller, *Chem. Ber.* 105, 1875 (1972); vgl. auch [231].
 [228a] Z. Majerski u. C. S. Redvanly, *J. C. S. Chem. Comm.* 1972, 694.
 [229] D. E. Thronton, R. K. Gosavi u. O. P. Strausz, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 1768 (1970).
 [230] G. Frater u. O. P. Strausz, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 6654 (1970).
 [231] J. Fenwick, G. Frater, K. Ogi u. O. P. Strausz, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 124 (1973).
 [232] P. Heinrich u. H. Meier, vgl. auch [214].
 [232a] K. G. Nogai, Dissertation, Technische Universität Hannover 1972.
 [233] F. M. Dean u. A. Robertson, *J. Chem. Soc.* 1948, 1674.
 [234] J. F. Lane u. F. S. Wallis, *J. Org. Chem.* 6, 443 (1941).
 [235] K. J. Sax u. W. Bergmann, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 1910 (1955).
 [236] N. A. Preobraschenski, A. M. Poljakowa u. W. A. Preobraschenski, *Ber. Deut. Chem. Ges.* 68, 850 (1935).
 [237] J. F. Lane u. E. S. Wallis, *J. Org. Chem.* 6, 443 (1941).
 [238] J. F. Lane u. E. S. Wallis, *J. Amer. Chem. Soc.* 63, 1674 (1947).
 [239] K. B. Wiberg u. T. W. Hutton, *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 1640 (1956).
 [240] C. D. Gutsche, *J. Amer. Chem. Soc.* 70, 4150 (1948).
 [241] F. V. Brutcher u. D. D. Rosenfeld, *J. Org. Chem.* 29, 3154 (1964).
 [242] J. F. Lane et al., *J. Org. Chem.* 5, 276 (1940).
 [243] K.-P. Zeller, H. Meier u. E. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* 749, 178 (1971).
 [244] K.-P. Zeller, H. Meier u. E. Müller, *Tetrahedron* 28, 5831 (1972).
 [245] P. Kinson u. B. M. Trost, *Tetrahedron Lett.* 1964, 1075.
 [246] D. C. de Jong, R. Y. Fossen, L. R. Dussoid u. M. P. Cava, *Org. Mass Spectrom.* 3, 31 (1970).
 [247] R. J. Mulder, A. M. van Leusen u. J. Stating, *Tetrahedron Lett.* 1967, 3057.
 [248] M. Regitz et al., *Tetrahedron Lett.* 1968, 3171.
 [249] W. Jugelt u. D. Schmidt, *Tetrahedron* 25, 5569 (1969).
 [250] B. M. Trost, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 1587 (1966); 89, 138 (1967).
 [251] E. J. Corey u. M. Chaykovsky, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 1640 (1964).
 [252] E. M. Burgess, R. Carithers u. L. McCullough, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 1923 (1968).
 [253] W. Kirmse u. L. Horner, *Liebigs Ann. Chem.* 614, 4 (1958).
 [254] K.-P. Zeller, H. Meier u. E. Müller, *Tetrahedron Lett.* 1971, 537.
 [255] P. Krauss, K.-P. Zeller, H. Meier u. E. Müller, *Tetrahedron* 27, 5953.
 [256] K.-P. Zeller, H. Meier u. E. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* 766, 32 (1972).
 [257] H. Meier u. I. Menzel, *Tetrahedron Lett.* 1972, 445.
 [258] H. Meier u. E. Voigt, *Tetrahedron* 28, 187 (1972).
 [259] H. Meier u. I. Menzel, *Chem. Commun.* 1971, 1059.

ZUSCHRIFTEN

„Indigo-diimin“ – ein Tautomeres mit unsymmetrischer Struktur^[1]

Von Hartmut Sieghold und Wolfgang Lüttke^[*]

Uns interessierte die Frage, wie die Lichtabsorption der Indigo-farbstoffe (1) durch Variation der Elektronenacceptorgruppen X' beeinflusst wird.

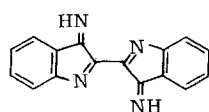


(1a), X = NH, X' = O

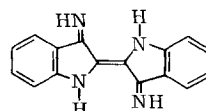
(1b), X = X' = NH[≡(2a)]

(1c), X = S, X' = NH

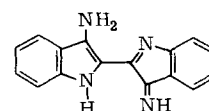
(1d), X = S, X' = O



(3)



(2a) [≡(1b)]



(2b)

Bei der spektroskopischen Charakterisierung von „Indigo-diimin“ (1b)^[2] ergab sich überraschend, daß die Substanz im festen Zustand, aber auch in Lösung nicht in der symmetrischen Form (2a), sondern in der tautomeren Form als 3-Amino-2-(3-imino-2-indoly)-1H-indol (2b) vorliegt.

Diese Strukturzuordnung beruht im wesentlichen auf einer genauen Analyse des IR-Spektrums (Tabelle 1):

1. Die größere Komplexität des Spektrums im Vergleich zu dem des symmetrisch gebauten Indigos (1a) zeigt das Fehlen eines Symmetriezentrums an.

2. Im IR-Spektrum des festen und des gelösten „Indigo-diimins“ treten jeweils vier NH-Valenzschwingungsfrequenzen auf.

[*] Dr. H. Sieghold und Prof. Dr. W. Lüttke
 Organisch-Chemisches Institut der Universität
 34 Göttingen, Windausweg 2