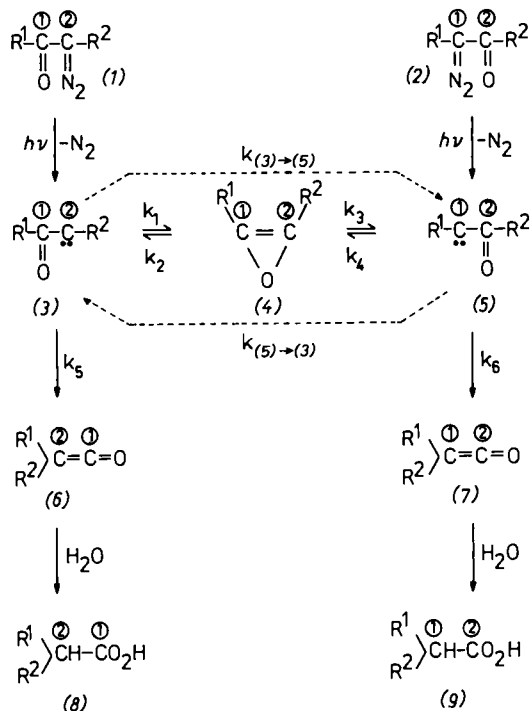


# Zur $\alpha$ -Oxocarben-Oxiren-Isomerisierung: Photolyse von $[1-^{13}\text{C}]\text{-2-Diazo-1-phenyl-1-propanon}$ und $[2-^{13}\text{C}]\text{-1-Diazo-1-phenyl-2-propanon}$ [\*\*]

Von Klaus-Peter Zeller [\*\*]

Die Carben-Carben-Umlagerung von  $\alpha$ -Oxocarbenen über potentiell antiaromatische Oxirene<sup>[1]</sup> ist an vielen acyclischen Systemen durch Kohlenstoffmarkierung<sup>[2]</sup> oder konkurrierende Carbenreaktionen<sup>[3]</sup> nachgewiesen worden. Schema 1 erläutert die Teilschritte bei Anwendung der Markierungstechnik und der Wolff-Umlagerung als Nachweisreaktion.



Schema 1. Das  $\alpha$ -Oxocarben-Oxiren-Gleichgewicht als Begleitreaktion zur Wolff-Umlagerung.

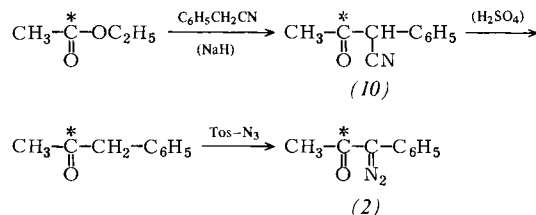
Eine Carben-Carben-Umlagerung  $[(3) \rightleftharpoons (4) \rightleftharpoons (5)]$  ist bestätigt, wenn ausgehend von einem an ① oder ② markierten  $\alpha$ -Diazoketon  $[(1), (2)]$  die Markierung im Wolff-Umlagerungsprodukt über beide Kohlenstoffatome verteilt ist.

Zur genaueren Untersuchung des kinetischen Modells (Schema 1) wurden jetzt *beide* Zugänge zum  $\alpha$ -Oxocarben-Oxiren-Gleichgewicht durch Photolyse der isomeren,  $^{13}\text{C}$ -markierten  $\alpha$ -Diazopropanone  $[1-^{13}\text{C}]\text{-}(1)$  und  $[2-^{13}\text{C}]\text{-}(2)$  ( $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ ) beschriftet.

Das Diazoketon (1) kann aus  $[\text{Carbonyl-}^{13}\text{C}]\text{-Benzoylchlorid}$  und überschüssiger Diazoethan-Lösung erhalten werden<sup>[4]</sup>:  $\text{M}^+ = m/e$  161, 84.5 %  $^{13}\text{C}$  in ①; IR  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2075 (NN), 1570 ( $^{13}\text{CO}$ ). Zur Synthese der isomeren Verbindung (2) wird  $[\text{Carbonyl-}^{13}\text{C}]\text{-Ethylacetat}$  mit Benzylcyanid zum Nitril (10) kondensiert. Hydrolyse von (10) mit Schwefelsäure liefert Phenylacetone<sup>[5]</sup>, das mit Tosylazid zum markierten Di-

azoketon (2) reagiert<sup>[6]</sup>:  $\text{M}^+ = m/e$  161, 60.8 %  $^{13}\text{C}$  in ②; IR  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2070 (NN), 1655 (CO).

Die Photolyse von (1) und (2) in wasserhaltigem Dioxan führt zu  $^{13}\text{C}$ -markierter 2-Phenylpropionsäure (8) bzw. (9) ( $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ ), in der sich die  $^{13}\text{C}$ -Verteilung über die Carboxygruppe und das tertiäre C-Atom anhand des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums und des massenspektrometrischen Zerfalls bestimmen läßt.



Im PFT- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der unmarkierten 2-Phenylpropionsäure findet man Signale bei  $\delta$  (rel. TMS) = 180.8 ( $\text{CO}_2\text{H}$ ), 139.7, 128.6, 127.5 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 45.3 (CH) und 17.9 ( $\text{CH}_3$ ). Das Spektrum der aus (1) erhaltenen Säure zeigt, daß ca. 60 % (Belichtung mit pyrex-gefilterter Strahlung einer Hanovia-450-Watt-Mitteldrucklampe) oder 68 % (Quecksilber-Niederdruckbrenner) der Markierung von ① nach ② gewandert sind. Die gleichen Werte ergeben sich aus den Intensitäten der ausgeprägten  $[\text{M} - \text{CO}_2\text{H}]^+$ -Ionen im Massenspektrum ( $m/e$  105,  $\text{C}_6\text{H}_9$  und  $m/e$  106,  $\text{C}_7^{13}\text{CH}_9$ ). In der aus (2) erhaltenen Säure ist der Anteil der von ② nach ① gewanderten Markierung in der Nähe der Nachweisgrenze beider analytischer Methoden.

Tabelle 1. Photolyse von  $1.3 \cdot 10^{-2}$  M Lösungen von (1) und (2) in Dioxan/Wasser (13:2) bei Raumtemperatur und Spülung mit Reinstickstoff.

| $\alpha$ -Diazoketon  | $^{13}\text{C}$ -Markierung | $\lambda$ [nm] | Anteil gewandelter Markierung [%] [a] |
|---|-----------------------------|----------------|---------------------------------------|
| (1) $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$<br>$\text{R}^2 = \text{CH}_3$ | 84.5 % in ①                 | > 290<br>254   | 60.2<br>68.3                          |
| (2) $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$<br>$\text{R}^2 = \text{CH}_3$ | 60.8 % in ②                 | > 290<br>254   | 2.8<br>4.4                            |

[a] Mittelwerte aus drei  $^{13}\text{C}$ -NMR- und fünf massenspektrometrischen Messungen; mittlere Abweichung ca.  $\pm 2$ .

Das aus (1) gebildete Wolff-Umlagerungsprodukt entsteht demnach *überwiegend nicht* aus dem primär erzeugten  $\alpha$ -Oxocarben (3), sondern aus dem isomeren, durch Sauerstoffwanderung entstandenen  $\alpha$ -Oxocarben (5). Dagegen verbleibt bei der Photolyse von (2) das Sauerstoffatom weitgehend am ursprünglichen Kohlenstoffatom ②.

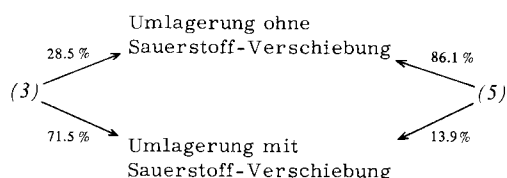
Dieses Ergebnis deutet auf eine komplizierte Abhängigkeit der Carben-Carben-Umlagerung von  $\alpha$ -Oxocarbenen von den Teilschritten  $k_1$  bis  $k_6$ . Die bevorzugte Bildung von (7) [und daraus (9)], gleichgültig ob das  $\alpha$ -Oxocarben-Oxiren-Gleichgewicht über  $(1) \rightarrow (3)$  oder  $(2) \rightarrow (5)$  betreten wird, erklärt sich zum Teil aus einer bei der photochemischen Wolff-Umlagerung ausgeprägteren Wanderungsfähigkeit der Methylgruppe ( $\text{R}^2$ ) im Vergleich zur Phenylgruppe ( $\text{R}^1$ )<sup>[1a, 7]</sup>. Die drastischen Unterschiede im Anteil an gewandertem Sauerstoff werden jedoch nur verständlich, wenn man auch annimmt, daß das Gleichgewicht  $(3) \rightleftharpoons (4) \rightleftharpoons (5)$  stark nach (5) verschoben ist.

Faßt man  $k_1$  und  $k_2$  zu  $k_{(3) \rightarrow (5)}$  sowie  $k_4$  und  $k_2$  zu  $k_{(5) \rightarrow (3)}$  zusammen, so erhält man aus den 254-nm-Photolysen durch eine kinetische Auswertung<sup>[8]</sup> die Verhältnisse  $k_{(3) \rightarrow (5)}/k_5 = 2.5$  und  $k_{(5) \rightarrow (3)}/k_6 = 0.16$  (vgl. Schema 1). Daraus

[\*] Priv.-Doz. Dr. K.-P. Zeller  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

ergeben sich für die Carbene (3) und (5) folgende Anteile für die Umlagerung mit und ohne Sauerstoff-Verschiebung:



Eingegangen am 9. August 1977 [Z 814]

CAS-Registry-Nummern:

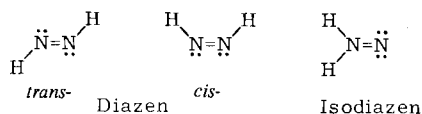
(1) (unmarkiert): 31164-01-9 / (1)-<sup>13</sup>C: 63904-55-2 /  
 (2) (unmarkiert): 3893-35-4 / (2)-<sup>213</sup>C: 63904-56-3 /  
 [Carbonyl-<sup>13</sup>C]-Benzoylchlorid: 52947-05-4 / Diazoethan: 1117-96-0 /  
 [Carbonyl-<sup>13</sup>C]-ethylacetat: 3424-59-7 / Benzylcyanid: 140-29-4 /  
 Tosylazid: 941-55-9.

- [1] Übersicht: a) H. Meier, K.-P. Zeller, Angew. Chem. 87, 52 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 32 (1975); b) C. Wentrup, Top. Curr. Chem. 62, 173 (1976).
- [2] J. Fenwick, G. Frater, K. Ogi, O. P. Strausz, J. Am. Chem. Soc. 95, 124 (1973); K.-P. Zeller, H. Meier, H. Kolshorn, E. Müller, Chem. Ber. 105, 1875 (1972); K.-P. Zeller, Tetrahedron Lett. 1977, 707.
- [3] S. A. Matlin, P. G. Sammes, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1972, 2623.
- [4] A. L. Wilds, A. L. Meader, J. Org. Chem. 13, 763 (1948).
- [5] P. L. Julian, J. J. Oliver, Org. Synth. Collect. Vol. II, 391 (1943).
- [6] M. Regitz, Chem. Ber. 98, 1210 (1965).
- [7] R. Müller, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1977.
- [8] Dabei wird angenommen, daß (3) und (5) sich in einem echten Gleichgewicht befinden.

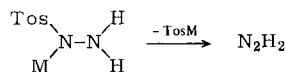
## cis- und trans-Diazene (Diimin)<sup>[1]</sup>

Von Nils Wiberg, Gerd Fischer und Heinz Bachhuber<sup>[\*]</sup>

Nach experimentellen Indizien<sup>[1]</sup> und quantenmechanischen Rechnungen<sup>[2]</sup> kann N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in zwei konstitutionsisomeren Formen, Diazene (Diimin) und Isodiazene (Isodiimin), existieren; für das Diazene kommen darüber hinaus zwei konfigurationsisomere Formen, trans- und cis-Diazene, in Frage.



Wie aus massenspektrometrischen Untersuchungen hervorgeht, entstehen bei der Thermolyse von Alkalimetall-tosylhydraziden<sup>[3]</sup> nach



in Abhängigkeit von M und der Vorbehandlung des Tosylhydrazids zwei konstitutionsisomere Spezies N<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>[1]</sup>: aus Li-, Na-, K- und gealtertem Cs-tosylhydrazid bildet sich ein energieärmeres, gelbes, ab ca. -180°C hauptsächlich in Stickstoff und Hydrazin disproportionierendes N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (Diazene), aus der frisch dargestellten Cs-Verbindung ein um etwa 13 kcal/mol (54 kJ/mol) energiereicheres, leicht isomerisierendes, farbloses, ab ca. -240°C in Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak zerfallendes N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (Isodiazene). Die Thermolyse von Rb-tosylhydrazid liefert beide N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Sorten.

Das energieärmere Diazene tritt, wie aus IR-spektroskopischen Messungen zu folgern ist, seinerseits in zwei konfigura-

tionsisomeren Formen auf. So haben wir bisher gefunden, daß bei der thermischen Zersetzung des K-tosylhydrazids hauptsächlich eine N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Form (cis-Diazene) entsteht, welche sich an kalten Flächen in die andere Form (trans-Diazene) umwandelt: Leitet man das erzeugte N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Gas durch eine mit Trockeneis (-78°C) gekühlte Glasschlange auf ein mit flüssigem Stickstoff (-196°C) gekühltes IR-Fenster, so erhält man – laut IR-Spektrum – ein Mischkondensat beider Isomere, das bei kurzer Rohrschlange bevorzugt cis-Diazene, bei langem Weg überwiegend trans-Diazene enthält. Auch die Fenstertemperatur spielt eine Rolle: Bei tieferer (höherer) Temperatur beobachtet man bevorzugt cis-Diazene (trans-Diazene).

Ein typisches IR-Spektrum des im allgemeinen hydrazinhaltingen<sup>[4]</sup> N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Mischkondensats weist – neben den Banden von N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sowie zwei weiteren, möglicherweise von Wasserstoffbrückenschwingungen hervorgerufenen Absorptionen bei 2935 und 2870 cm<sup>-1</sup> – zwei Gruppen von Banden auf, die nach Zahl und Lage<sup>[5]</sup> offenbar auf Schwingungen von trans- und cis-Diazene zurückgehen. Die Bandenintensität für das trans-Isomer nimmt auf Kosten der Absorptionen des cis-Isomers zu, wenn eine (bis zu 10 m) lange Rohrschlange<sup>[6]</sup> und/oder ein relativ warmes IR-Fenster<sup>[6]</sup> verwendet wird (das Spektrum eines hauptsächlich trans-Diazene enthaltenden Mischkondensats ist in <sup>[3]</sup> abgebildet) – und vice versa. Würden die Veränderungen des IR-Spektrums dabei nur durch unterschiedliche Molekülaggregation eines Konfigurationsisomers bewirkt, so dürfte zwar die Kondensationstemperatur, nicht aber die Länge der von N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Gas durchströmten Kühltischlange das Spektrum des N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Kondensats beeinflussen.

IR-Schwingungsbanden von festem Diazene und Dideuteriodiazene. Die unterstrichenen Wellenzahlen [cm<sup>-1</sup>] werden der trans-, die nicht unterstrichenen der cis-Form zugeordnet.

N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>: 3116, 3109, 3025, 1347, 1333, 1304  
 N<sub>2</sub>D<sub>2</sub>: 2305, 2275, 1517, 1084, 989

Unsere Interpretation der Daten wird gestützt durch Untersuchungen an Dideuteriodiazene, das aufgrund des kinetischen Isotopeneffekts eine geringere Reaktionsfähigkeit, also höhere Thermo- und Isomerisierungsstabilität haben sollte. Tatsächlich enthält das Thermolysegas aus Li-[D<sub>2</sub>]-tosylhydrazid erstaunlich wenig N<sub>2</sub>D<sub>4</sub><sup>[4]</sup>; auch besteht das Tieftemperaturkondensat – selbst nach Durchströmen einer längeren, auf -78°C gekühlten Glasschlange – nur aus einer N<sub>2</sub>D<sub>2</sub>-Sorte: Das IR-Spektrum des Kondensats weist nur eine Gruppe von – relativ scharfen – Banden auf, die nach Zahl und Lage<sup>[5]</sup> der cis-Form entsprechen.

Die beiden konfigurationsisomeren Diazene sind nur anhand der IR-, hingegen nicht der UV- oder Massenspektren unterscheidbar. Ihr elektronischer Bau sollte daher sehr ähnlich sein (vgl. <sup>[2]</sup> sowie das fast übereinstimmende Elektronenspektrum von trans- und cis-Azomethan<sup>[7]</sup>). Da sich massenspektrometrisch kein Unterschied in den Auftretensenergien der Molekül- und Bruchstückionen beider Isomere nachweisen ließ (Fehlerrgrenze: ± 1.5 kcal/mol), dürfte deren Energieinhalt nahezu gleich sein. Aufgrund der beobachteten cis→trans-Isomerisierung ist trans-Diazene wohl etwas stabiler als cis-Diazene. Dies stimmt mit Berechnungen<sup>[2]</sup> überein, wonach Isodiazene beachtlich, cis-Diazene aber nur wenig energiereicher als trans-Diazene sein soll.

Eingegangen am 4. August 1977 [Z 815]

CAS-Registry-Nummern:

trans-Diazene: 15626-43-4 / cis-Diazene: 15626-42-3 / Isodiazene: 28647-38-3 /  
 Li-tosylhydrazid: 38448-42-9 / Na-tosylhydrazid: 38448-43-0 /  
 K-tosylhydrazid: 38448-44-1 / Cs-tosylhydrazid: 63915-11-7 /  
 Rb-tosylhydrazid: 63915-12-8.

[\*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dr. G. Fischer, Dr. H. Bachhuber  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Meiserstraße 1, D-8000 München 2