

FRIEDRICH HAUPTER*) und ALFONS PUCEK**)

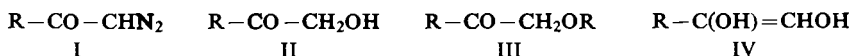
Über die kupferkatalysierte Zersetzung von Diazoketonen in wäßriger Lösung

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 17. September 1959)

Bei der kupferkatalysierten Zersetzung von Aroyldiazomethanen in Wasser läßt sich die Bildung von Endiolen durch ihr starkes Reduktionsvermögen nachweisen.

Bei der Zersetzung von Diazoketonen (I) mit verdünnter Schwefelsäure erhält man bekanntlich Ketole (II)¹⁾; bei der kupferkatalysierten Zersetzung von Diazoketonen in Alkohol können Äther der Ketole (III) entstehen²⁾. Diacyldiazomethane, z. B. Diazo-dimedon (V: R, R' = -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-) liefern in schwach saurer Lösung mit katalytischen Mengen Kupfer nach B. EISTERT und Mitarbb.³⁾ die entsprechenden 1-Carbonyl-Endiole-(2.3) (VI), also *aci*-Reduktone⁴⁾.



Wir fanden nun, daß auch Diazoketone (I) beim Erwärmen mit katalytischen Mengen Kupferpulver in Wasser/Methanol (5:1)^{†)} stark reduzierende Lösungen ergaben⁵⁾, die Jodlösung und Tillmans-Reagenz in neutraler Lösung sofort entfärbten. Dieser Befund läßt sich nur so erklären, daß dabei (neben Ketol II) mehr oder weniger große Mengen Endiol IV entstehen. Der Endiolgehalt der Lösungen konnte durch Titration mit Tillmans-Reagenz (TR) ermittelt werden⁴⁾.

Die relativ starke Streuung der Werte ist vermutlich auf Nebenreaktionen zurückzuführen. Ein Zusammenhang zwischen der Art des Substituenten und dem gefundenen Endiolgehalt ist nicht ersichtlich. Jeder Substituent am Benzolkern vermehrt die Endiobildung. Terephthalyl-bis-diazomethan z. B. liefert die dreifache Menge Endiol

*) Derzeitige Adresse: University of Cincinnati, Department of Chemistry, Cincinnati 21/ Ohio, U.S.A.

**) Aus der Diplomarb. A. PUCEK, Univ. Saarbrücken 1959.

†) Wegen der Schwerlöslichkeit der untersuchten Diazoketone in Wasser mußte zum Lösen Methanol zugesetzt werden.

1) B. EISTERT, Synthesen mit Diazomethan, Neuere Methoden d. präparat. organ. Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1949.

2) P. YATES, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5376 [1952].

3) B. EISTERT, H. ELIAS, E. KOSCH und R. WOLLHEIM, Chem. Ber. **92**, 130 [1959].

4) H. v. EULER und B. EISTERT, Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate, Verlag Enke, Stuttgart 1957.

5) L. WOLFF, Liebigs Ann. Chem. **394**, 39 [1912]: „Beim Zersetzen des Diazoacetons in Wasser . . . entstand eine Flüssigkeit, die stark reduzierende Eigenschaften besaß.“ Jedoch keine Angaben der Bedingungen.

gegenüber Diazoacetophenon, während ohne gegenseitigen Einfluß der Substituenten nur die doppelte Menge zu erwarten wäre.

Tab. 1. Gesamtendiolgehalt der aus verschiedenen Diazoketonen unter Standardbedingungen (s. Versuchsteil) erhaltenen Lösungen bei sofortiger Titration

Diazoketon I R —	Endiol % (Mittelwert aus je 10 Messungen und mittlere Abweichung)
a) Phenyl	7.7 ± 0.5
b) <i>p</i> -Chlor-phenyl	11.2 ± 0.8
c) <i>p</i> -Nitro-phenyl	13.0 ± 0.6
d) 3.4.5-Trimethoxy-phenyl	15.7 ± 1.1
e) <i>p</i> -Tolyl	16.3 ± 1.4
f) α -Naphthyl	18.1 ± 1.9
g) <i>p</i> -Methoxy-phenyl	21.0 ± 1.1
h) <i>p</i> -Diazoacetyl-phenyl	27.1 ± 2.6
i) <i>m</i> -Nitro-phenyl	27.9 ± 1.5

Blindproben zeigten, daß die in Substanz untersuchten Ketole (II; R = a–i) bei $p_H = 7$ und 70° TR nicht reduzierten. Erst in alkalischer Lösung entstehen reduzierende *Endiolate*, die sich beim Ansäuern in die Ketole zurückverwandeln⁶⁾.

Tab. 2. Abnahme des Endiolgehaltes bei Titration in verschiedenen Zeitabständen nach der Zersetzung des Diazoketons

Diazoketon I R —	3	5	% Endiol nach			30 Min.
			10	20		
a) Phenyl	6.5	5.5	4.4	2.3	1.0	
	7.1	6.2	5.0	2.8	0.5	
b) <i>p</i> -Chlor-phenyl	10.1	8.1	5.4	4.1	2.4	
	10.5	8.8	5.8	4.7	2.2	
	10.9					
c) <i>p</i> -Nitro-phenyl	10.1	6.1	3.1	2.0	1.5	
	11.0	6.2	3.4	1.7	1.6	
d) 3.4.5-Trimethoxy-phenyl	9.1	7.9	6.3	4.5	2.9	
	8.9	7.6	6.0	5.0	4.5	
f) α -Naphthyl	9.2	6.1	4.4	4.4	2.6	
	9.0	6.5	5.2	3.7	2.8	
	10.5					
g) <i>p</i> -Methoxy-phenyl	18.8	16.5	12.7	10.4	7.7	3.8 nach 60
	17.2	15.2	14.0	11.1	9.1	4.1 Min.
i) <i>m</i> -Nitro-phenyl	22.1	19.8	15.6	11.2	8.5	3.1 nach 45
	23.6	20.2	16.8	10.4	9.7	3.9 Min.

Die Endiolgehalte der Lösungen fielen im Laufe einer halben Stunde bei den meisten der untersuchten Verbindungen auf 1–2% ab. Nach längerem Stehenlassen war in keinem Falle mehr ein Endiolgehalt nachweisbar (s. Tab. 2).

Zur Erklärung der Bildung von Endiolen aus Diazoketonen lassen sich zwei Mechanismen anführen. P. YATES²⁾ nimmt an, daß bei der kupferkatalysierten Zersetzung der Diazoketone zunächst ein Ketocarben (VII) entsteht, das durch die Mesomerie

⁶⁾ H. v. EULER, H. HASSELQUIST und O. CEDER, Liebigs Ann. Chem. **581**, 198 [1953].

wurde eine abgewogene Menge Diazoketon (ca. 50 mg) in 5 ccm Methanol gelöst. Darauf wurden 25 ccm ausgekochtes Wasser zugesetzt, die Luft mit Stickstoff verdrängt, 10 mg Kupferpulver (Merck, elektrolyt. oder Naturkupfer C) zugefügt und unter Stickstoffatmosphäre und Rühren mit einem Magnetprüher sogleich mit der Zugabe von TR begonnen und damit so lange fortgefahren, bis auch nach einigem Stehenlassen keine Entfärbung des Reagenzes mehr eintrat. Die Reagenz-Lösung war 0.001 molar (eingestellt und bezogen auf reine Ascorbinsäure) und mit Phosphatpuffer genau auf $p_H = 7.0$ eingestellt¹⁾.

Es zeigte sich, daß die Menge des zugesetzten Kupfers keinen Einfluß auf den Anteil des entstandenen Endiols hatte. Jedoch erwies sich eine geringere Menge als die angewendete als unzweckmäßig, da dann die Reaktion langsamer vonstatten ging. Als günstigste Temperatur der Zersetzung erwiesen sich 70°, da unterhalb von 65° bei den meisten Diazoketonen die Zersetzung unvollständig war, oberhalb von 70° dagegen TR sich merklich zu zersetzen begann.

Zur Bestimmung der Abnahme des Endiolgehaltes mit der Zeit wurde erst nach den in Tab. 2 angegebenen Zeitabständen nach der Kupferzugabe mit der Titration begonnen und ebenfalls bis zum Bestehenbleiben der Färbung titriert.

DIETER KLAMANN und EBERHARD FABIENKE

S_NA -Reaktionen an der Sulfonylgruppe von Arylsulfonsäureverbindungen, V¹⁾

Protonenkatalysierte Überführung von Sulfonamiden in Sulfonsäure-phenolester (S_NA -Phenolyse)

Aus dem Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 21. September 1959)

Unter Protonenkatalyse durch Pyridin-hydrochlorid werden primäre, sekundäre und tertiäre Sulfonamide durch Phenole in die entsprechenden Sulfonsäure-phenolester übergeführt. Diese S_NA -Phenolyse der Sulfonamide folgt ähnlichen Gesetzmäßigkeiten wie die S_NA -Umamidierung. *N*-Alkylreste erleichtern, *N*-Arylreste erschweren die Reaktion. Die Einflüsse von *p*-Substituenten (NO_2 , Cl, CH_3 , OCH_3) auf die Umsetzung von *p*-Toluolsulfonyliden mit Phenol entsprechen den σ -Werten der HAMMETTSchen Regel. — Eine experimentelle Unterscheidung der drei den Reaktionsablauf bestimmenden Faktoren ist möglich: Die Protonenanlagerung an den Sulfonamid-Stickstoff hängt von dem pK_b des Sulfonamids und dem pK_s der Kationsäure (Aminsalz) ab, die Substitution an der SO_2 -Gruppe vom pK_s des Phenols.

Eine Überführung von Sulfonamiden in Sulfonsäure-phenolester ist bisher nicht bekannt. Unsere Untersuchungen über die S_N - und S_NA -Reaktionen an der Sulfonylgruppe von Arylsulfonsäureverbindungen hatten jedoch gezeigt, daß die Amide

¹⁾ IV. Mitteil.: D. KLAMANN und E. FABIENKE, Chem. Ber. **92**, 712 [1959].