

## **β-Ketocarbonsäureester mit *trans*-Enolisierung**

*Herbert Meier\*, Wolfgang Lauer und Volker Krause*

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,  
J.-J. Becher-Weg 18–22, D-6500 Mainz

Eingegangen am 16. Juli 1986

Durch die Einführung von Mesitylsubstituenten gelingt es, offenkettige β-Ketocarbonsäureester **10/11** herzustellen, die bevorzugt in der *E*-Konfiguration **2** der Enolform vorliegen. Der Energiegewinn der intramolekularen Wasserstoffbrücke in der *Z*-Konfiguration **1** wird durch die sterische Energie kompensiert. Sterische und elektronische Effekte bewirken, daß die Ketoformen **10/11** energetisch so hoch liegen, daß sie im Gleichgewicht keine Rolle spielen. Außer den Substituenteneinflüssen von  $R^1, R^2$  und  $R^3$  werden die Solvensabhängigkeit und die basekatalysierte Einstellung der Gleichgewichte **1**  $\rightleftharpoons$  **2** untersucht. Die hohe Energiebarriere für die *E,Z*-Isomerisierung gestattet die Reindarstellung und Lagerung von *E*- und *Z*-Formen.

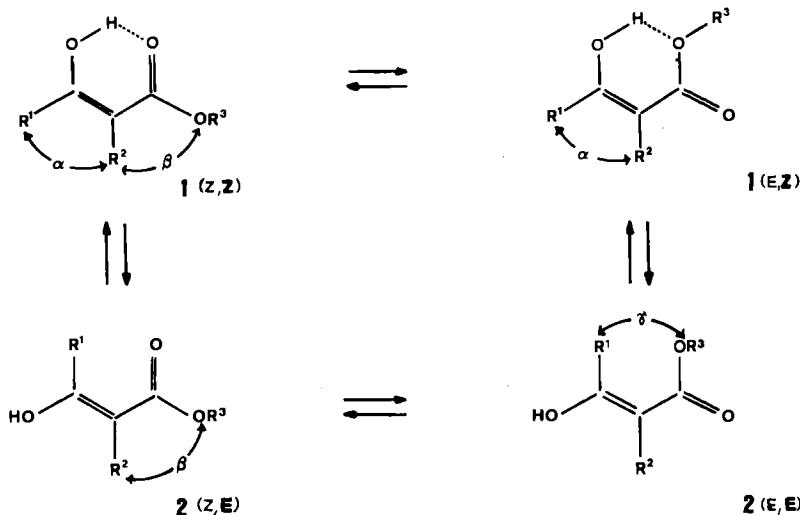
### **β-Ketocarboxylic Esters with *trans*-Enolization**

Open-chained β-ketocarboxylic esters **10/11**, existing predominantly in the *E*-configuration **2** of the enol form, can be generated by the introduction of mesityl groups. The energy gain by the intramolecular hydrogen bridge in the *Z*-configurations **1** is compensated by the steric energy. Steric and electronic effects lead to energetically high-lying keto forms **10, 11**, which do not play a role in the equilibrium. Besides the influence of the substituents  $R^1, R^2$ , and  $R^3$ , the solvent dependency and the base-catalysed attainment of the equilibrium **1**  $\rightleftharpoons$  **2** are investigated. The high energy barrier for the *E,Z*-isomerization allows the isolation and storage of the *E*- and *Z*-forms in pure state.

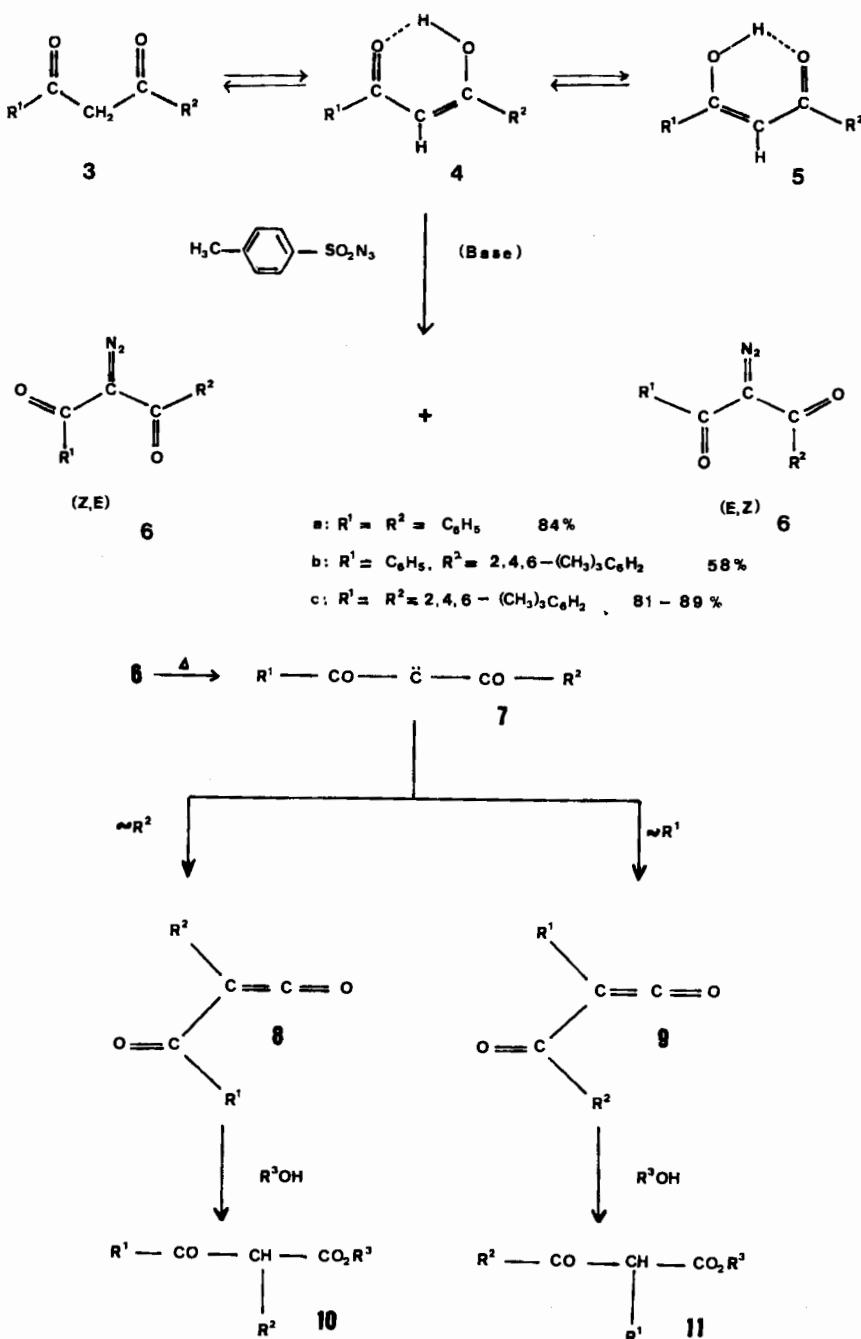
Acetessigsäure-ethylester kann als klassisches Beispiel für ein tautomeres System angesehen werden. Seit den Arbeiten von *Knorr*<sup>1)</sup> und *Meyer*<sup>2)</sup> war bei der Enolform der Blick stets auf die *cis*-Konfiguration gerichtet. Bei gleichzeitiger cisoider Konformation bildet sich eine intramolekulare Wasserstoffbrücke im Sechsring aus, was einen erheblichen Energiegewinn (ca. 6 kcal/mol) zur Folge hat. Trotzdem wurde auch für offenkettige β-Ketocarbonsäurederivate bei verzögerter  $FeCl_3$ -Reaktion oder im Rahmen von spektroskopischen Untersuchungen immer wieder die Existenz *trans*-konfigurierter Enole postuliert<sup>3)</sup>. Auf der Basis von solvensabhängigen Keto-Enol-Gleichgewichten stellten *Kabachnik* und *Mitarbb.*<sup>4)</sup> eine Gleichung auf, die es gestatten sollte, den Gehalt von *cis*- und *trans*-Enolen quantitativ zu erfassen. Dabei betrachteten sie Acetessigsäure-ethylester als Standard-Verbindung für die reine *cis*-Enolisierung. Erst *Matusch*<sup>5)</sup> konnte mit Hilfe der  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie eindeutig die *trans*-Form in einem unter Normaldruck an einer Ringspaltkolonne destillierten Acetessigsäure-methylester nachweisen. Das Handicap dabei ist, daß sich die *trans*-Konfiguration im Gemisch mit dem

stabileren *cis*-Enol und der im flüssigen Aggregatzustand thermodynamisch noch günstigeren Ketoform lediglich bis zu 15% anreichern lässt. Bei der Destillation unter verminderter Druck konnte überhaupt kein *trans*-Enol nachgewiesen werden<sup>5)</sup>.

Vor einiger Zeit gelang es uns nun, reine, bei Raumtemperatur konfigurationsstabile *trans*-Enole von offenkettigen  $\beta$ -Ketocarbonsäurederivaten in fester Form zu isolieren<sup>6)</sup>. Eine entscheidende Voraussetzung dafür ist die Ausnutzung von sterischen Effekten. Sperrige Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> liefern bei 1(Z,Z) mit Z-Konformation an C-1–C-2 und Z-Konfiguration an C-2–C-3 einen hohen Anteil  $\alpha$  an sterischer Energie. Bei größeren Resten R<sup>3</sup> kommt noch die Wechselwirkung  $\beta$  hinzu. In der E-Konformation 1(E,Z) bleibt  $\alpha$  erhalten,  $\beta$  geht verloren, aber gleichzeitig geht der Energiegewinn der H-Brücke fast vollständig verloren, da das zweibindige O-Atom der Estergruppe für die Wasserstoffbrücke eine viel schlechtere Akzeptoreigenschaft besitzt als der Carbonylsauerstoff. Die sterische Behinderung  $\alpha$  kann nur in den E-Konfigurationen 2 verschwinden. Dabei wird die bevorzugte Konformation ganz entscheidend von den sterischen Wechselwirkungen  $\beta$  und  $\gamma$  mit der OR<sup>3</sup>-Gruppe bestimmt. Um 2 gegenüber 1 zur thermodynamisch stabileren Form zu machen, sollte die sterische Energie  $\alpha$  den Energiegewinn der H-Brücke überkompensieren; gleichzeitig sollte die Wechselwirkung  $\gamma$  möglichst klein sein.

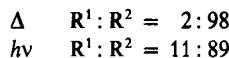


Zur Gewinnung geeigneter  $\beta$ -Ketocarbonsäureester haben wir zunächst mit Hilfe der Diazogruppenübertragung<sup>7)</sup> die 2-Diazo-1,3-dicarbonylverbindungen **6** hergestellt. Die gewählten Arylreste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sollen in den Zielmolekülen **2** einerseits eine ausgedehnte Konjugation gewährleisten, andererseits für die sterische Behinderung verantwortlich sein. Die eingesetzten Ausgangsverbindungen liegen im Fall **a** überwiegend in der Diketoform **3** vor, in den Fällen **b** und **c**



$R^3 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{11}$

dominieren eindeutig die Enolformen **4** und **5**, die untereinander in einem schnellen Gleichgewicht stehen<sup>8)</sup>. In den Diazoverbindungen **6** ist die *E,Z*-Konformation bevorzugt. Die Thermolyse führt zur quantitativen N<sub>2</sub>-Eliminierung. Die intermediären Diaroylcarbene **7** lagern sich zu Ketenen **8** bzw. **9** um. Im unsymmetrischen Fall **b** wandert ganz überwiegend der Mesitylrest R<sup>2</sup>. Zum Vergleich sei auch die photochemische Variante angeführt<sup>9–11)</sup>:



In Anwesenheit von Alkoholen R<sup>3</sup>OH unterbleibt die Dimerisierung von **8** bzw. **9**, und man isoliert die Ester **10** und **11**<sup>6)</sup>.

Während **10aa** (Tab. 1) in CDCl<sub>3</sub> zu mehr als 95% in der Ketoform vorliegt, sind die übrigen neun hier untersuchten Verbindungen praktisch vollständig enolisiert. Offensichtlich reicht der Ersatz *eines* Phenylrestes (in 1- oder 3-Position) durch die Mesitylgruppe aus, um das Gleichgewicht ganz auf die Enolseite zu verschieben<sup>12)</sup>. Für **1/2da** haben wir weder in unpolaren, noch in polaren aprotischen, noch in polaren protischen Medien mit Hilfe der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie eine Ketoform nachweisen können. Im allgemeinen begünstigen polare und insbesondere protische Solventien bei offenkettigen  $\beta$ -Ketocarbonsäurederivaten die Ketoform, weil sie die Chelatisierung „aufbrechen“ können<sup>4,13)</sup>.

Der sterische Effekt der Mesitylreste bewirkt nicht nur die praktisch vollständige Enolisierung, sondern er beeinflusst auch die *Z,E*-Isomerie im Enol. **1/2da**, das bei der Thermolyse von **6** in Methanol in einer Ausbeute von 87% isoliert werden kann, liegt unter diesen Bedingungen nur zu 20% in der chelatisierten *Z*-Konfiguration vor. Während also die *E*-Konfiguration der Enolform bei den Systemen mit *einer* Mesitylgruppe (**1bb**, **1bc**, **1cb**) spektroskopisch nicht zu erkennen ist, dominiert sie bei **1/2da** im Verhältnis 4:1. Die sterische Wechselwirkung  $\alpha$  zwischen den beiden Mesitylgruppen wird sicherlich durch ein Herausdrehen aus der Doppelbindungsebene der C-Kette vermindert, dennoch reicht sie aus, um das Gleichgewicht auf die *E*-Enol-Seite zu verschieben. Führt man größere OR<sup>3</sup>-Reste

Tab. 1. Produkte bei der Thermolyse der 2-Diazo-1,3-diketone (**6**) in Alkoholen R<sup>3</sup>OH

Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Ausb. [%]	Z:E
<b>10aa</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	75	
<b>1bb</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	77	100: –
<b>1bc</b>			C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	99	100: –
<b>1cb</b>	2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	100: –
<b>1/2da</b>	2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	87	20:80
<b>1/2db</b>			C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	95	24:76
<b>1/2dc</b>			C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	67	90:10
<b>1/2dd</b>			CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	92	60:40
<b>1/2de</b>			CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	71	68:32
<b>1/2df</b>			c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	53	46:54

ein, dann nimmt die sterische Behinderung  $\gamma$  zu, was das *E,Z*-Gleichgewicht wieder mehr auf die Z-Seite zurückdrängt<sup>14)</sup>. Ganz charakteristisch ist der Gang von R<sup>3</sup> = Methyl über Ethyl, Isopropyl zu *tert*-Butyl mit 80, 76, 40 und 10% *E*-Form (Tab. 1).

Die Lage des *E,Z*-Gleichgewichts hängt in hohem Umfang vom Medium ab. Tab. 2 gibt eine Zusammenstellung für 3-Hydroxy-2,3-dimesityl-2-propensäure-methylester (**1/2da**). In den unpolaren Solventien Cyclohexan und Benzol dominiert die Z-Konfiguration, in Dioxan oder Acetonitril hat man ungefähr eine 1:1-Verteilung, und in Ethanol überwiegt im Verhältnis 3:1 die *E*-Form. Da die Einstellung des Gleichgewichts thermisch sehr langsam erfolgt, wurde Triethylamin als Katalysator hinzugegeben. Die Gleichgewichtslage in reinem Triethylamin ähnelt der in Benzol.

Tab. 2. *E,Z*-Gleichgewichte von 3-Hydroxy-2,3-dimesityl-2-propensäure-methylester (**1/2da**) in verschiedenen Solvenzien

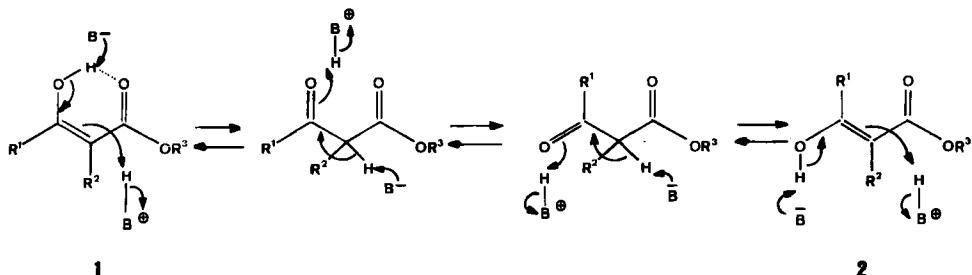
Solvans	<i>E:Z</i>	$\Delta G^\circ \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$ <sup>a)</sup>	$\beta'$ <sup>15)</sup>	$\alpha'$ <sup>15)</sup>
Cyclohexan	10:90	6.4	0	0
Benzol	13:87	5.3	0.10	0
Triethylamin	16:84	4.8	0.71	0
Acetonitril	48:52	0.2	0.31	
Dioxan	50:50	0	0.37	
Ethanol	76:24	-2.7	0.77	0.85

<sup>a)</sup> Abgeschätzte Fehlergrenze  $\pm 0.6 \text{ kJ/mol}$ .

Bei der Lösungsmittelabhängigkeit des *E,Z*-Gleichgewichts spielt zum einen die Polarität eine Rolle – polare Medien begünstigen die *E*-Form 2 durch eine größere Solvationsenergie; zum anderen ist die Ausbildung von *intermolekularen* Wasserstoffbrücken zwischen *E*-Form und Solvens ein ganz entscheidender Faktor, da dieser Effekt in Konkurrenz steht zur *intramolekularen* H-Brücke in der chelatisierten Z-Form **1**. In Tab. 2 wurden die Werte  $\beta'$  und  $\alpha'$  für die Donator- bzw. Akzeptor-Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel bezüglich der Wasserstoffbrückenbildung aufgenommen. Man erkennt daran, daß vor allem die Donatoreigenschaft von Alkoholen wie Ethanol entscheidenden Einfluß zugunsten der *E*-Konfiguration hat. Wie der Vergleich von Benzol mit Triethylamin zeigt, hat die Funktion des Solvens als Akzeptor für H-Brücken kaum Bedeutung. Eine Korrelation der  $\Delta G^\circ$ -Werte mit empirischen Lösungsmittelkonstanten wurde im Gegensatz zu früheren Versuchen bei Keto-Enol-Gleichgewichten<sup>4)</sup> hier nicht angestrebt, weil bei den sterisch anspruchsvollen Systemen **1/2** für verschieden große, verschiedenen polare und verschieden gut H-brückenbildende Solvenzien mit Sicherheit „individuelle“ Solvationsprozesse auftreten.

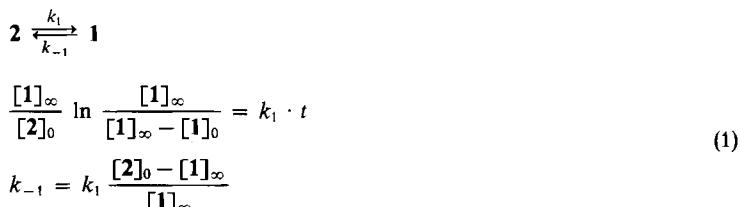
Zur *Z,E*-Isomerisierung muß der Doppelbindungscharakter der C-2–C-3-Bindung erniedrigt werden. Das kann durch Protonenaustausch mit der als Katalysator eingesetzten Base (Triethylamin) über die Ketoform ablaufen. Deprotonie-

lung der OH-Gruppe und Protonierung an C-2 erfolgen praktisch gleichzeitig oder doch wenigstens in rascher Folge. Die Rotation um die C-2-C-3-Bindung ist dann im Keton möglich.



Als alternativer Mechanismus kommt die Rotation im Enolat-Anion in Frage. Die Reprotonierung könnte dann direkt zum isomeren Enol unter Vermeidung der Keto-Enol-Tautomerie führen<sup>16</sup>.

Die Kinetik der *E,Z*-Isomerisierung wurde an 3-Hydroxy-2,3-dimesityl-2-propensäure-methylester (**1/2da**) in Hexadeuteriobenzol in Gegenwart von Triethylamin untersucht. In Tab. 3 sind die Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion zusammengestellt. Die gleichbleibende Katalysatorkonzentration von 2.5 Äquivalenten Base ist dabei in die Geschwindigkeitskonstanten einbezogen. Die Auswertung erfolgte im Sinn eines einstufigen Gleichgewichts (1).



(Index 0: Ausgangszustand, Index  $\infty$ : Gleichgewichtszustand)

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten für die katalytische Isomerisierung **2da**  $\rightleftharpoons$  **1da** im Temperaturbereich 55–75°C

$T$ [°C]	55	60	65	70	75
$10^5 k_1$ [s <sup>-1</sup> ]	2.56	3.99	6.33	9.55	14.68
$10^5 k_{-1}$ [s <sup>-1</sup> ]	0.40	0.62	0.98	1.48	2.27

Daraus lässt sich eine Aktivierungsenergie  $E_a = 83.0 \text{ kJ/mol}$  berechnen. Mit Eyring- und Gibbs-Helmholtz-Gleichung erhält man weiterhin:

$$\Delta G_{338}^{\ddagger\ddagger} = 110.3 \text{ kJ/mol}, \Delta H_{338}^{\ddagger\ddagger} = 80.2 \text{ kJ/mol}, \Delta S_{338}^{\ddagger\ddagger} = -89 \text{ J/mol}\cdot\text{Grad}$$

Durch die Ungenauigkeit der  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Konzentrationsbestimmungen und durch die Temperaturschwankungen von  $\pm 0.3^\circ\text{C}$  ergibt sich ein Fehler von  $\pm 7\%$  für  $E_a$ ,  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta G^\ddagger$ . Bei  $\Delta S^\ddagger$  ist der Fehler größer; auffällig bleibt dennoch die stark negative Aktivierungsentropie. Bei der  $E \rightarrow Z$ -Umwandlung gehen durch die Ausbildung der intramolekularen H-Brücke Rotationsmöglichkeiten um die C-1-C-2-Bindung und um die C-3-O-Bindung gänzlich verloren; außerdem werden durch die sterische Hinderung  $\alpha$  weitere Rotationen eingeschränkt. Insgesamt sind also die Z-Konfigurationen **1** wesentlich starrer, wesentlich geordneter als die E-Konfigurationen **2**. Offensichtlich spielen diese Effekte auch schon im Übergangszustand eine entscheidende Rolle.

Tab. 4.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der (Z)- und (E)-Enole **1/2da**–**1/2df** mit zwei Mesitylresten ( $\delta$ -Werte in  $\text{CDCl}_3$ , TMS als int. Standard)

Verb.	C-Kette C-1	C-2	C-3	Mesitylreste R <sup>1</sup> und R <sup>2</sup>				Alkoxyreste OR <sup>3</sup>		
				C <sub>i</sub>	C <sub>o</sub>	C <sub>m</sub>	C <sub>p</sub>	$\sigma$ -CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub>	OR <sup>3</sup>
<b>1da</b>	174.0	104.0	173.0	129.4	135.9	128.2	136.4	20.3	20.9	52.0 (CH <sub>3</sub> )
				131.6	138.1	128.3	138.2	20.5	20.9	
<b>2da</b>	166.4	108.6	162.5	128.3	135.5	128.3	138.2	20.1	21.0	51.3 (CH <sub>3</sub> )
				132.6	138.6	129.3	138.4	20.6	21.1	
<b>1db</b>	173.6	104.3	172.9	130.2	135.9	128.1	136.2	20.4	20.9	60.8 (CH <sub>2</sub> ), 14.3 (CH <sub>3</sub> )
				131.7	138.0	128.3	138.1	20.5	20.9	
<b>2db</b>	166.0	109.3	161.9	128.3	135.6	128.2	138.1	20.1	21.0	59.6 (CH <sub>2</sub> ), 14.1 (CH <sub>3</sub> )
				132.9	138.6	129.2	138.3	20.6	21.1	
<b>1dc</b>	173.3	105.5	172.1	130.1	135.9	127.8	135.7	20.5	20.9	81.4 (C <sub>q</sub> ), 28.1 (CH <sub>3</sub> )
				132.0	137.7	128.3	137.9	20.7	20.9	
<b>2dc</b>	165.7	111.1	159.8	128.7	135.7	128.1	137.8	20.1	21.0	79.3 (C <sub>q</sub> ), 27.6 (CH <sub>3</sub> )
				133.5	138.6	129.1	138.2	20.6	21.0	
<b>1dd</b>	173.2	104.6	172.6	129.6	135.9	128.0	135.9	20.4	20.9	68.2 (CH), 21.7 (CH <sub>3</sub> )
				131.9	137.9	128.3	138.0	20.6	20.9	
<b>2dd</b>	165.7	109.9	161.2	128.5	135.7	128.2	138.0	20.1	21.0	66.6 (CH), 21.4 (CH <sub>3</sub> )
				133.3	138.7	129.2	138.2	20.5	21.1	
<b>1de</b>	173.2	104.3	173.3	129.3	135.9	128.1	136.2	20.4	20.9	66.2 (CH <sub>2</sub> ), 127.8/128.1 (C <sub>o</sub> , C <sub>m</sub> ), 127.9 (C <sub>p</sub> ), 127.7 (C <sub>q</sub> )
				131.6	138.0	128.3	138.2	20.6	20.9	
<b>2de</b>	165.8	109.1	162.2	132.7	135.6	128.3	138.0	20.0	21.0	65.5 (CH <sub>2</sub> ), 127.5/128.0 (C <sub>o</sub> , C <sub>m</sub> ), 127.4 (C <sub>p</sub> ), 128.2 (C <sub>q</sub> )
				136.4	138.6	129.2	138.3	20.6	21.1	
<b>1df</b>	173.0	104.8	172.4	129.7	135.9	127.9	135.9	20.4	20.9	72.9 (CH), 23.4 ( $\beta$ -CH <sub>2</sub> )
				131.9	137.9	128.3	138.0	20.6	20.9	25.3 ( $\delta$ -CH <sub>2</sub> ), 31.5 ( $\alpha$ -CH <sub>2</sub> )
<b>2df</b>	165.5	109.9	161.1	128.5	135.7	128.2	138.0	20.1	21.0	71.4 (CH), 23.2 ( $\beta$ -CH <sub>2</sub> )
				133.1	138.6	129.1	138.1	20.6	21.1	25.4 ( $\gamma$ -CH <sub>2</sub> ), 31.2 ( $\alpha$ -CH <sub>2</sub> )

$$\Delta \delta_{(1 \rightarrow 2)} = -7.5 \pm 5.1 \quad +5.1 \quad -11.3 \\ \pm 0.1 \quad \pm 0.5 \quad \pm 1.0$$

Zur Identifizierung und Charakterisierung der Z- und E-Isomeren **1** und **2** wurden ausführliche spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. In Tab. 4 sind die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten aufgelistet. Bei der  $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung, also bei der Aufhebung der intramolekularen H-Brücke, verschieben sich die C-1- und C-3-

Signale um ca. 7.5 bzw. 11.3 ppm zu höherem Feld; das Signal von C-2 wird dagegen um rund 5.1 ppm tieffeldverschoben. Zur Unterscheidung der häufig sehr nahe beieinander liegenden Signale von C-1 und C-3 wurden selektive Entkoppungen durch Einstrahlung in die Protonenfrequenzen der OR<sup>3</sup>-Gruppen vorgenommen. Die Verschiebungseffekte  $\Delta\delta$  stimmen mit der Änderung der Elektronendichten bei Aufhebung der Wasserstoffbrücke überein, dennoch dürften insbesondere für den größten Schritt bei C-3 noch andere Faktoren eine Rolle spielen.

Tab. 5. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der (Z)- und (E)-Enole 1/2da–1/2df mit zwei Mesitylresten ( $\delta$ -Werte in CDCl<sub>3</sub>, TMS als int. Standard; falls keine Angabe zur Signalmultiplizität gemacht wird, handelt es sich um Singulette)

Verb.	Mesitylreste			Alkoxyreste
	C-H	$\sigma$ -CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub>	
1da ---	6.68	2.03	2.18	3.76 (CH <sub>3</sub> )
	6.71	2.13	2.19	
2da ---	6.92	2.32	2.31	3.48 (CH <sub>3</sub> )
	7.00	2.37	2.33	
1db ---	6.66	2.02	2.17	1.22 (t, CH <sub>3</sub> ), 4.25 (q, CH <sub>2</sub> )
	6.68	2.11	2.18	
2db ---	6.89	2.31	2.29	0.91 (t, CH <sub>3</sub> ), 3.93 (q, CH <sub>2</sub> )
	6.98	2.36	2.31	
1dc ---	6.63	2.03	2.15	1.41 (CH <sub>3</sub> )
	6.64	2.12	2.15	
2dc ---	6.88	2.32	2.28	1.08 (CH <sub>3</sub> )
	6.96	2.37	2.29	
1dd ---	6.65	2.03	2.16	1.19 (d, CH <sub>3</sub> ), 5.17 (m, CH)
	6.65	2.13	2.16	
2dd ---	6.89	2.31	2.30	0.86 (d, CH <sub>3</sub> ), 4.82 (m, CH)
	6.98	2.37	2.31	
1de ---	6.69	2.01	2.19	5.26 (CH <sub>2</sub> ), 7.24 – 7.33 (m, Phenyl-H)
	6.70	2.15	2.20	
2de ---	6.87	2.31	2.34	4.97 (CH <sub>2</sub> ), 6.92 – 7.24 (m, Phenyl-H)
	7.01	2.34	2.34	
1df ---	6.64	2.01	2.12	4.92 (m, CH), 1.14 – 1.81 (m, 5CH <sub>2</sub> )
	6.65	2.12	2.16	
2df ---	6.88	2.30	2.28	4.62 (m, CH), 0.98 – 1.52 (m, 5CH <sub>2</sub> )
	6.96	2.36	2.30	

Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten sind in Tab. 5 zusammengestellt. Man erkennt, daß alle Signale der Mesitylgruppen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> in den Z-Isomeren zu höherem Feld verschoben sind, was mit dem Herausdrehen dieser Reste aus der Ebene des Chelatsechsringes erklärt werden kann. Ein Mesitylrest gerät dadurch in den abschir-

menden Teil des Anisotropiekegels des anderen. Die Protonenresonanzen der OR<sup>3-</sup>-Reste liegen dagegen in den Z-Konfigurationen, entsprechend der kleineren Elektronendichte an C-1, bei tieferem Feld. Δδ beträgt für die α-Stellung zum Sauerstoff rund 0.3 ppm. Besonders leicht zu erkennen sind die chelatisierten Z-Formen 1 an dem scharfen Singulettignal der enolischen OH-Gruppe, das jeweils zwischen δ = 13.5 und 13.8 zu finden ist. Die E-Konfigurationen 2 geben für die OH-Gruppen breite, oft schwer zu findende Resonanzsignale, die durch intermolekulare Austauschprozesse der Moleküle untereinander oder mit Wassermolekülen über einen weiten Verschiebungsbereich versetzt sein können.

In den in KBr aufgenommenen IR-Spektren erkennt man die E-Konfiguration an den schmäleren OH-Banden und an der Lage der Carbonylbanden, die gegenüber den Z-Isomeren um mindestens 50 cm<sup>-1</sup> zu größeren Wellenzahlen verschoben sind, wie es beim Wegfall der intramolekularen Wasserstoffbrücken zu erwarten ist.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: In KBr, Beckman Acculab 4. — <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: In CDCl<sub>3</sub>, Geräte AM 400 und WH 90 der Firma Bruker. — Massenspektren: 70 eV Ionisierungsenergie, MAT 711 und CH 7 A der Firma Varian. — Schmelzpunkte: Unkorrigiert.

*Herstellung der 2-Diazo-1,3-dicarbonylverbindungen 6<sup>17</sup>:* Die Lösung von 20 mmol 1,3-Dicarbonylverbindung 3a bzw. 4/5b,c<sup>20,21</sup> in 150 ml Dichlormethan wird mit 2.07 g (20.5 mmol) Triethylamin versetzt. Unter kräftigem Rühren und Kühlung im Eis-Wasser-Bad tropft man langsam 4.2 g (21 mmol) p-Toluolsulfonsäureazid zu. Nach 4 h bei 0°C röhrt man weitere 14 h bei Raumtemperatur. Das gebildete p-Toluolsulfonamid wird fünfmal mit je 3 g KOH in 100 ml Wasser extrahiert. Man wäscht die organische Phase noch zweimal mit je 50 ml Wasser, trocknet über Natriumsulfat und filtriert. Das Solvens wird im Rotationsverdampfer abgezogen; zur vollständigen Entfernung des Triethylamins gibt man zum eingegangenen Reaktionsgemisch noch mehrmals kleine Portionen Dichlormethan. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert, wobei man nicht über Raumtemp. erwärmen sollte.

*2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion (6a):* Ausb. 84%, Schmp. 104°C (Lit.<sup>22</sup>) 104°C.

*2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-propandion (6b):* Ausb. 58%, Schmp. 81°C. Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe<sup>9,23</sup>.

*2-Diazo-1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-propandion (6c):* Ausb. 81–89%, Schmp. 94°C. — IR (KBr): 2920, 2115, 1675, 1290, 1160 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20°C): δ = 2.27 (s, 12H, o-CH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 6H, p-CH<sub>3</sub>), 6.85 (bs, 4H, aromat. H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, -30°C): δ = 18.7/19.0 (o-CH<sub>3</sub>), 21.1/21.1 (p-CH<sub>3</sub>), 87.7 (C-2), 128.2/128.6 (C<sub>m</sub>), 132.7/133.1 (C<sub>o</sub>), 134.9/136.1 (C<sub>i</sub>), 138.9/139.6 (C<sub>p</sub>), 185.7/191.6 (C-1,3). Eingesorene Z,E-Konformation. — MS: m/z = 334 (4%, M<sup>+</sup>), 306 (7, M - N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 186 (99, M - N<sub>2</sub> - H - Mesityl<sup>17+</sup>), 147 (100, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CO<sup>17+</sup>), 119 (79, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>17+</sup>).

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (334.4) Ber. C 75.45 H 6.59 N 8.38 Gef. C 75.50 H 6.55 N 8.27

*Thermolyse von 6 in Alkoholen R<sup>3</sup>OH (R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>):* 1.0 mmol der Diazoverbindung 6a–c wird in 10 ml Alkohol R<sup>3</sup>OH

gelöst und bei 60–80°C thermolysiert, bis die Stickstoffentwicklung zum Stillstand kommt. Die Zersetzungstemperatur von **6** sinkt in der Reihenfolge **a, b, c**<sup>24)</sup>. (Bei der Reaktion von **6a** mit Methanol wird zum Erreichen des Zersetzungspunktes in Toluol gearbeitet, dem man etwas Methanol zusetzt.) Am Ende der Reaktion entfernt man das überschüssige Solvens im Rotationsverdampfer sorgfältig, bestimmt die Zusammensetzung des Rohprodukts mit Hilfe eines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums und reinigt chromatographisch an einer Kieselgelsäule (60 × 2 cm, Dichlormethan oder Toluol). Bei den *Z,E*-Isomerengemischen **1/2da–df** haben die chelatisierten *Z*-Isomeren **1** stets eine wesentlich kürzere Retentionszeit, so daß die Trennung unproblematisch ist. (Bei dem 98:2-Gemisch der beiden *Z*-Isomeren **1bb** und **1cb** wurde auf eine vollständige Auftrennung verzichtet und neben dem reinen **1bb** nur eine angereicherte Fraktion von **1cb** isoliert.)

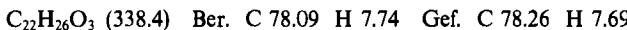
**3-Oxo-2,3-diphenylpropansäure-methylester (10aa):** Ausb. 75%, Schmp. 75°C (Pentan) (Lit.<sup>25)</sup> 74–75°C).

**(Z)-3-Hydroxy-3-phenyl-2-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-propensäure-ethylester (1bb):** Ausb. 77%, Schmp. 56°C. – IR (KBr): 2910, 1630, 1560, 1360, 1325, 1250, 1125, 1020, 800  $\text{cm}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.18 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.04 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.25 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.22 (q, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.78 (s, 2H, aromat. H, Mesityl), 7.10–7.21 (m, 5H, aromat. H, Ph), 13.75 (s, 1H, OH). – <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.3 (Ethyl- $\text{CH}_3$ ), 20.2 (*o*- $\text{CH}_3$ ), 21.1 (*p*- $\text{CH}_3$ ), 60.8 ( $\text{CH}_2$ ), 101.0 (C-2), 127.6/128.0/128.3 (doppelte aromat. CH), 129.7 ( $\text{C}_p$ , Ph), 130.8 (C<sub>i</sub>, Mesitylrest), 135.1/136.9 (C<sub>i</sub>, Ph; C<sub>p</sub>, Mesityl), 137.8 (C<sub>o</sub>, Mesityl), 169.5 (C-3), 173.6 (C-1). – MS: *m/z* = 310 (31%, M<sup>+</sup>), 264 (35), 186 (31), 105 (100).

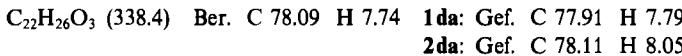


**(Z)-3-Hydroxy-2-phenyl-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-propensäure-ethylester (1cb):** Ausb. ≈ 2%<sup>26)</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.24 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.13 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.17 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 4.26 (q, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.65 (s, 2H, aromat. H, Mesityl), 6.97–7.04 (m, 5H, aromat. H, Ph), 13.36 (s, 1H, OH).

**(Z)-3-Hydroxy-3-phenyl-2-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-propensäure-tert-butylester (1bc):** Ausb. 99%, Schmp. 91°C. – IR (KBr): 2970, 1620, 1370, 1340, 1270, 1250, 1160, 1130, 850, 690  $\text{cm}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.40 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 2.08 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.25 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.78 (s, 2H, aromat. H, Mesityl), 7.12–7.26 (m, 5H, aromat. H, Ph), 13.88 (s, 1H, OH). – <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 20.2 (*o*- $\text{CH}_3$ ), 21.0 (*p*- $\text{CH}_3$ ), 28.1 ( $\text{CH}_3$ ), 81.3 (C<sub>q</sub>), 102.3 (C-2), 127.6/128.0/128.0 (C<sub>m</sub>, Mesityl; C<sub>o,m</sub>, Ph), 129.5 (C<sub>p</sub>, Ph), 131.5 (C<sub>i</sub>, Mesityl), 135.3/136.4 (C<sub>i</sub>, Ph; C<sub>p</sub>, Mesityl), 137.5 (C<sub>o</sub>, Mesityl), 168.7 (C-3), 173.4 (C-1). – MS: *m/z* = 338 (14%, M<sup>+</sup>), 282 (39), 264 (60), 186 (31), 105 (100).



**(Z)-3-Hydroxy-2,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-propensäure-methylester (1da):** Ausb. 15%, Schmp. 152°C. – IR (KBr): 3420, 2940, 2920, 1630, 1605, 1580, 1435, 1330, 1250, 1220, 1170, 1110, 1005, 850, 840  $\text{cm}^{-1}$ . – MS: *m/z* = 338 (18%, M<sup>+</sup>), 307 (6), 186 (69), 147 (100), 119 (33).



**(E)-3-Hydroxy-2,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-propensäure-methylester (2da):** Ausb. 72%, Schmp. 125°C. – IR (KBr): 3220, 2940, 2920, 1680, 1665, 1600, 1430, 1310, 1295, 1255, 1095, 1040, 820  $\text{cm}^{-1}$ . – MS: *m/z* = 338 (30%, M<sup>+</sup>), 307 (14), 186 (76), 147 (100), 119 (23).

*(Z)-3-Hydroxy-2,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-propensäure-ethylester (1db):* Ausb. 24%, Schmp. 157°C. — IR (KBr): 3440, 2980, 2920, 1615, 1580, 1370, 1320, 1260, 1175, 1110, 1030, 860 cm<sup>-1</sup>. — MS: m/z = 352 (25%, M<sup>+</sup>), 307 (11), 147 (100).

C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> (352.5) Ber. C 78.37 H 8.01 **1db:** Gef. C 78.26 H 7.86  
**2db:** Gef. C 78.02 H 8.13

*(E)-3-Hydroxy-2,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-propensäure-ethylester (2db):* Ausb. 71%, Schmp. 126°C. — IR (KBr): 3230, 2970, 2920, 1675, 1660, 1595, 1300, 1290, 1245, 1090, 1040, 810 cm<sup>-1</sup>. — MS: m/z = 352 (100%, M<sup>+</sup>), 307 (47), 232 (22), 186 (55), 147 (52), 119 (11).

*(Z)-3-Hydroxy-2,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-propensäure-tert-butylester (1dc):* Ausb. 60%, Schmp. 109°C. — IR (KBr): 3420, 2960, 2900, 1595, 1570, 1325, 1250, 1240, 1140, 1095, 860, 840 cm<sup>-1</sup>. — MS: m/z = 380 (20%, M<sup>+</sup>), 324 (24), 307 (6), 186 (61), 147 (100), 119 (18).

C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub> (380.5) Ber. C 78.92 H 8.48 **1dc:** Gef. C 78.73 H 8.54  
**2dc:** Gef. C 79.09 H 8.74

*(E)-3-Hydroxy-2,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-propensäure-tert-butylester (2dc):* Ausb. 7%, Schmp. 86°C. — IR (KBr): 3350, 2960, 2900, 1680, 1670, 1615, 1305, 1290, 1090 cm<sup>-1</sup>. — MS: m/z = 380 (15%, M<sup>+</sup>), 324 (30), 307 (12), 186 (87), 147 (100), 120 (32).

*(Z)-3-Hydroxy-2,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-propensäure-isopropylester (1dd):* Ausb. 37%, Schmp. 131°C. — IR (KBr): 3420, 2980, 2920, 1610, 1580, 1450, 1355, 1315, 1245, 1170, 1095, 915, 850 cm<sup>-1</sup>. — MS: m/z = 366 (34%, M<sup>+</sup>), 323 (3), 307 (12), 186 (68), 147 (100), 119 (35).

C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub> (366.5) Ber. C 78.65 H 8.25 **1dd:** Gef. C 78.53 H 8.31  
**2dd:** Gef. C 78.43 H 8.05

*(E)-3-Hydroxy-2,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-propensäure-isopropylester (2dd):* Ausb. 55%, Schmp. 129°C. — IR (KBr): 3210, 2960, 2910, 1670, 1655, 1595, 1300, 1290, 1260, 1090, 1030, 1015, 850, 840 cm<sup>-1</sup>. — MS: m/z = 366 (30%, M<sup>+</sup>), 307 (11), 186 (78), 147 (100), 119 (25).

*(Z)-3-Hydroxy-2,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-propensäure-benzylester (1de):* Ausb. 48%, Schmp. 130°C. — IR (KBr): 3420, 2920, 1625, 1605, 1580, 1330, 1255, 1235, 1170, 1110, 850, 730 cm<sup>-1</sup>. — MS: m/z = 414 (51%, M<sup>+</sup>), 307 (10), 262 (78), 232 (26), 186 (49), 147 (100), 119 (39).

C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub> (414.5) Ber. C 81.14 H 7.30 **1de:** Gef. C 80.83 H 7.16  
**2de:** Gef. C 80.82 H 7.40

*(E)-3-Hydroxy-2,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-propensäure-benzylester (2de):* Ausb. 23%, Schmp. 126°C. — IR (KBr): 3360, 2910, 1650, 1620, 1605, 1450, 1370, 1300, 1260, 1090, 1015, 850, 750 cm<sup>-1</sup>. — MS: m/z = 414 (17%, M<sup>+</sup>), 307 (5), 186 (27), 147 (100), 119 (27).

*(Z)-3-Hydroxy-2,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-propensäure-cyclohexylester (1df):* Ausb. 24%, Schmp. 137°C. — IR (KBr): 3220, 2920, 2840, 1615, 1575, 1440, 1320, 1240, 1100, 1005, 840 cm<sup>-1</sup>. — MS: m/z = 406 (30%, M<sup>+</sup>), 307 (12), 186 (100), 147 (94), 119 (21).

C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub> (406.6) Ber. C 79.76 H 8.43 **1df:** Gef. C 79.62 H 8.14  
**2df:** Gef. C 79.49 H 8.36

*(E)-3-Hydroxy-2,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-propensäure-cyclohexylester (2df):* Ausb. 29%, Schmp. 135°C. — IR (KBr): 3310, 2920, 2825, 1670, 1620, 1440, 1300, 1215, 1090, 1035, 850 cm<sup>-1</sup>. — MS: m/z = 406 (20%, M<sup>+</sup>), 307 (10), 186 (100), 147 (88), 119 (23).

### Kinetische Untersuchungen

a) **Gleichgewichtslagen:** Zur Bestimmung des *E,Z*-Gleichgewichts von 3-Hydroxy-2,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-propensäure-methylester (**1/2da**) wurden jeweils Proben von reinem **1da** und reinem **2da** in verschiedenen Lösungsmitteln (Tab. 2) mit 3 Äquivalenten Triethylamin versetzt und im Thermostaten bei 75°C temperiert. Die Gleichgewichtseinstellung lässt sich mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bis zum konstanten und übereinstimmenden Integrationsverhältnis verfolgen. Bei Benzol, Acetonitril und Dioxan wurden perdeuterierte Solvenzen eingesetzt; bei Cyclohexan, Triethylamin und Ethanol wurden die Lösungsmittelsignale durch Einstrahlung unterdrückt.

b) **Reaktionsgeschwindigkeiten:** Zur Bestimmung der Isomerisierungsgeschwindigkeiten ( $k_1$  und  $k_{-1}$ ) wurden 10 mg **2da** in 0.5 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst und mit 15 µl Triethylamin versetzt. Das zeitabhängige *Z/E*-Verhältnis wurde bei fünf verschiedenen Temperaturen (Tab. 3) wieder durch Integration der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelt.

### CAS-Registry-Nummern

(**Z**)-**1bb**: 104550-17-6 / (**Z**)-**1bc**: 104550-18-7 / (**Z**)-**1cb**: 104550-19-8 / (**Z**)-**1/2da**: 95694-48-7 / (*E*)-**1/2da**: 956-47-6 / (**Z**)-**1/2db**: 104550-20-1 / (*E*)-**1/2db**: 104550-21-2 / (**Z**)-**1/2dc**: 104550-22-3 / (*E*)-**1/2dc**: 104550-23-4 / (**Z**)-**1/2dd**: 104550-24-5 / (*E*)-**1/2dd**: 104550-25-6 / (**Z**)-**1/2de**: 104550-26-7 / (*E*)-**1/2de**: 104550-27-8 / (**Z**)-**1/2df**: 104550-28-9 / (*E*)-**1/2df**: 104550-29-0 / **3a**: 120-46-7 / **3b**: 6477-28-7 / **3c**: 6477-29-8 / **6a**: 2085-31-6 / **6b**: 42797-62-6 / **6c**: 95694-42-1 / **10aa**: 54108-62-2

- <sup>1)</sup> L. Knorr, O. Rothe und H. Averbeck, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**, 1138 (1911).
- <sup>2)</sup> K. H. Meyer, Liebigs Ann. Chem. **380**, 212 (1911).
- <sup>3)</sup> H. Henecka, Chemie der  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen, Springer, Berlin 1950.
- <sup>4)</sup> M. I. Kabachnik, S. T. Yoffe und K. V. Vatsur, Tetrahedron **1**, 317 (1957).
- <sup>5)</sup> R. Matusch, Angew. Chem. **87**, 283 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 260 (1985).
- <sup>6)</sup> H. Meier, W. Lauer und F. U. Scholter, Angew. Chem. **97**, 352 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**, 350 (1985).
- <sup>7)</sup> M. Regitz, Diazoalkane, S. 163, Thieme, Stuttgart 1977.
- <sup>8)</sup> Es gibt hierbei keinerlei Hinweise auf *trans*-Enole.
- <sup>9)</sup> R. Müller, K.-P. Zeller und H. Meier, Chem.-Ztg. **102**, 107 (1978).
- <sup>10)</sup> G. Heyes und G. Holt, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1973**, 1206.
- <sup>11)</sup> Zum Mechanismus der Wolff-Umlagerung vgl. H. Meier und K.-P. Zeller, Angew. Chem. **87**, 52 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 32 (1975).
- <sup>12)</sup> Zum Einfluß von Mesitylresten auf die Stabilität einfacher Enole vgl. S. E. Biali und Z. Rappoport, J. Am. Chem. Soc. **106**, 5641 (1984).
- <sup>13)</sup> G. Briegleb und W. Strohmeier, Angew. Chem. **64**, 409 (1952).
- <sup>14)</sup> In derselben Richtung sollte der Solvenseffekt wirken, der jedoch in der Reihe dieser Alkohole quantitativ kaum ins Gewicht fällt.
- <sup>15)</sup> M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud und R. W. Taft, Progr. Phys. Org. Chem. **13**, 485 (1981).
- <sup>16)</sup> Erste Untersuchungen der Natrium-enolate von **1/2** in HMPT haben gezeigt, daß hier mit einer Konfigurationsstabilität nicht gerechnet werden kann.
- <sup>17)</sup> Modifizierte Arbeitsvorschrift nach Lit. <sup>7,18,19)</sup>.
- <sup>18)</sup> M. Regitz und A. Liedhegener, Chem. Ber. **99**, 3128 (1966).
- <sup>19)</sup> F. U. Scholter, Dissertation, Univ. Tübingen 1983.
- <sup>20)</sup> E. P. Kohler und C. E. Barnes, J. Am. Chem. Soc. **55**, 690 (1933).
- <sup>21)</sup> A. Béhal und V. Auger, Bull. Soc. Chim. Fr. **9**, 696 (1893).
- <sup>22)</sup> H. Wieland und S. Bloch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 2526 (1904).
- <sup>23)</sup> G. Heyes und G. Holt, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1973**, 1206.
- <sup>24)</sup> Mit zunehmender sterischer Hinderung wird die planare Einstellung der 2-Diazo-1,3-dicarbonyl-Gruppierung verschlechtert, was eine Abnahme der Aktivierungsschwelle für die  $\text{N}_2$ -Eliminierung zur Folge hat<sup>11)</sup>.
- <sup>25)</sup> W. Wislicenus, H. Eichert und M. Marquardt, Liebigs Ann. Chem. **436**, 93 (1924).
- <sup>26)</sup> Identifizierung durch Vergleich mit authentischem Präparat.

[147/86]