

Wolfgang Kirmse und Heinz Schütte

Desaminierungsreaktionen, X¹⁾

Phenylallyldiazonium-Ionen und Phenylallylkationen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)²⁾

(Eingegangen am 14. Oktober 1971)

1- und 3-Phenyl-allyldiazonium-Ionen wurden durch alkalische Spaltung der entsprechenden Nitrosoacylamine (**18**–**20**) in Methanol erzeugt. Die Zusammensetzung der erhaltenen Äther verglichen wir mit den Reaktionsprodukten des *trans*-1-Phenyl-allylkations (**12**). **12** wurde durch Ringöffnung des 2-Phenyl-cyclopropyldiazonium-Ions gebildet. Wie die Ergebnisse zeigen, verlaufen die Reaktionen des 1-Phenyl-allyldiazonium-Ions weitgehend über **12** als Zwischenstufe, während für das 3-Phenyl-allyldiazonium-Ion die Beteiligung einer direkten Substitution nachzuweisen ist. Durch Desaminierung erzeugte *cis*- und *trans*-1-Phenyl-allylkationen lagern sich nicht ineinander um. Nur aus dem *cis*-Phenylallyldiazonium-Ion bzw. -kation bildet sich durch intramolekulare elektrophile Substitution Inden.

Deamination Reactions, X¹⁾

Phenylallyldiazonium Ions and Phenylallyl Cations

1- and 3-phenylallyldiazonium ions were generated by alkaline cleavage of the corresponding nitrosoacylamines (**18**–**20**) in methanol. The composition of the resultant ethers was compared to the products obtained from the 1-phenylallyl cation (**12**). **12** was produced by ring opening of the 2-phenylcyclopropyldiazonium ion. The results indicate that 1-phenylallyldiazonium ions react predominantly by way of **12** as an intermediate. With 3-phenylallyldiazonium ions, however, the participation of direct substitution is obvious. *cis*- and *trans*-1-phenylallyl cations, generated by deamination, do not interconvert. *cis*-Phenylallyldiazonium ions (or *cis*-phenylallyl cations) afforded indene by intramolecular electrophilic substitution.

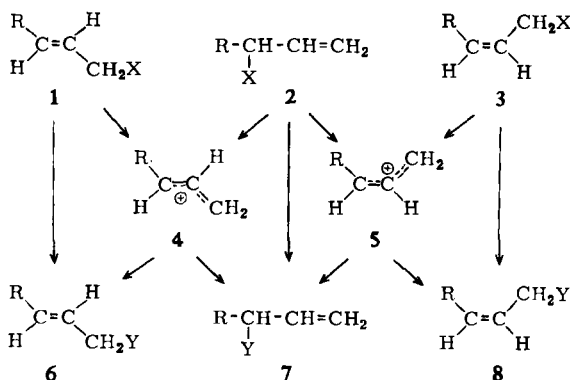
Solvolysereaktionen 1(3)-substituierter Allylderivate werden durch Schema 1 beschrieben.

Bei direkter Substitution entstehen Produkte unveränderter Struktur. Durch Heterolyse bildet sich aus **1** das *trans*-Allylkation **4**, aus **3** das *cis*-Allylkation **5** und aus **2** ein Gemisch von **4** und **5**. Die Kationen **4** und **5** liefern durch Angriff eines Nucleophils an C-1 oder C-3 die Produkte **6**–**8**.

¹⁾ IX. Mittel.: W. Kirmse und H. Arold, Chem. Ber. 103, 3722 (1970).

²⁾ Neue Anschrift: Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität, 463 Bochum-Querenburg.

Schema 1



Während die Reaktionen von Allylestern und Allylhalogeniden sehr gründlich untersucht wurden³⁾, gilt dies nicht in gleichem Maß für die Umsetzungen der Allyldiazonium-Ionen. In Wasser ergab die Desaminierung von 1- oder 3-Methyl-allylamin und die silberionen-katalysierte Hydrolyse der entsprechenden Methylallylchloride annähernd gleiche Gemische von 1- und 3-Methyl-allylalkohol⁴⁾. Dagegen lieferte die Desaminierung in Essigsäure überwiegend nicht umgelagerte Acetate⁵⁾; die Umsetzung von 1-Diazo-buten-(2) und 3-Diazo-buten-(1) mit 3,5-Dinitro-benzoesäure in Äther verlief völlig ohne Allylumlagerung⁶⁾. Für die direkte Substitution wurden neben dem S_N2-Mechanismus⁷⁾ Ionenpaar-Prozesse (vor allem in unpolaren Lösungsmitteln) verantwortlich gemacht⁸⁾. *Semenov, Shih* und *Young*⁵⁾ postulierten ein „heißes“ Carbonium-Ion (ohne Delokalisierung der positiven Ladung), das sehr rasch (schneller als eine Rotation um C—C-Bindungen erfolgt) mit dem Lösungsmittel abreagiert.

Aussagen über den Reaktionsmechanismus werden durch folgende Lücken des experimentellen Materials erschwert:

1. Es ist nicht bekannt, in welchem Verhältnis die Reaktionsprodukte **6**–**8** aus den delokalisierten Allylkationen **4** bzw. **5** hervorgehen. Um diesen „Bezugspunkt“ festzulegen, haben wir die Allylkationen zusätzlich durch Ringöffnung von Cyclopropyldiazonium-Ionen erzeugt (Schema 2). Hier führt die direkte Substitution zu Cyclopropylderivaten; Allylderivate können nur über **4** und **5** als Zwischenstufe entstehen.

2. Der Einfluß der Nucleophilie des Reaktionsmediums auf die Produktverteilung wurde nur qualitativ (Wasser, Eisessig) untersucht. Wir erzeugten Cyclopropyl- und Allyldiazonium-Ionen in Methanol durch alkalische Nitrosoacylamin-Spaltung^{9,10)} und konnten hierbei die Methylat-Konzentration in weiten Grenzen variieren.

³⁾ Zusammenfassungen: *R. H. De Wolfe* und *W. G. Young*, *Chem. Reviews* **56**, 753 (1956); *P. B. de la Mare* in *Molecular Rearrangements* (Herausgeber *P. de Mayo*), S. 27 ff., J. Wiley & Sons, New York 1963.

⁴⁾ *J. D. Roberts* und *R. H. Mazur*, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 2512 (1951).

⁵⁾ *D. Semenov*, *C. H. Shih* und *W. G. Young*, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 5472 (1958).

⁶⁾ *D. Y. Curtin* und *S. M. Gerber*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 4052 (1952).

⁷⁾ *A. Streitwieser* und *W. D. Schaeffer*, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 2888 (1957); *A. Streitwieser*, *J. org. Chemistry* **22**, 861 (1957).

⁸⁾ *R. Huisgen* und *C. Rüchardt*, *Liebigs Ann. Chem.* **601**, 1 (1956).

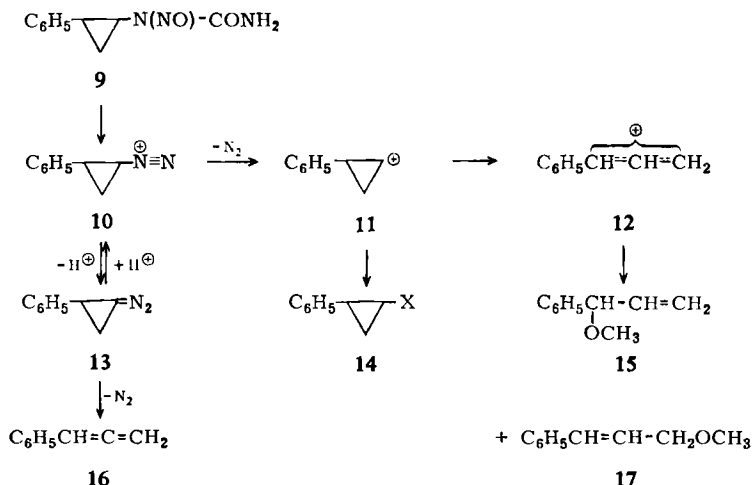
⁹⁾ *R. A. Moss* und *S. M. Lane*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 5655 (1967); *R. A. Moss*, *D. W. Reger* und *E. M. Emery*, ebenda **92**, 1366 (1970).

¹⁰⁾ *W. Kirmse* und *G. Wächtershäuser*, *Liebigs Ann. Chem.* **707**, 44 (1967).

Alkalische Spaltung von *N*-Nitroso-*N*-[2-phenyl-cyclopropyl]-harnstoff (9)

Über die Umsetzungen von *cis*- und *trans*-9 bei niedriger Basenkonzentration wurde bereits berichtet¹¹⁾. Aus der nichtstereospezifischen Bildung von 14 (X = OCH₃, Br) und 17 wurde geschlossen, daß Substitution und Ringöffnung des 2-Phenyl-cyclopropyldiazonium-Ions 10 nicht synchron, sondern über die Zwischenstufe 11 verlaufen (Schema 2). Ausdehnung dieser Versuche auf höhere Methylat-Konzentration (Tab. 1) lieferte als Hauptprodukt Phenylallen (16) wegen der zunehmenden Deprotonierung von 10 zu 2-Diazo-1-phenyl-cyclopropan (13). Das Verhältnis 15/17 blieb jedoch innerhalb der Fehlergrenze konstant, wie dies bei der Herkunft aus einem delokalisierten 1-Phenyl-allylkation (12) zu erwarten ist. Der Angriff von Methanol/

Schema 2



Tab. 1. Umsetzung von 9 in Methanol, 25°

	Base	Reaktionsprodukte (% Ausb.)				15/17
		14	15	16	17 ^{a)}	
<i>trans</i> -9	NaHCO ₃	0.2	67	0.5	23	2.86
	Na ₂ CO ₃	1.4	47	33	15	3.08
	0.5 n NaOCH ₃	5.2	4.50	85	1.51	2.98
	1.0 n NaOCH ₃	5.6 ^{b)}	3.82	84	1.32	2.89
<i>cis</i> -9	NaHCO ₃	0.3	67	0.8	25	2.68
	Na ₂ CO ₃	2.5	39	38	15	2.60
	0.5 n NaOCH ₃	8.0	4.0	81	1.5	2.75
	1.0 n NaOCH ₃	6.1 ^{c)}	3.2	84	1.1	2.94

a) *trans/cis* > 100.

b) *trans/cis* = 14.7.

c) *trans/cis* = 15.3.

11) W. Kirmse und H. Schütte, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1284 (1967); Chem. Ber. **101**, 1674 (1968).

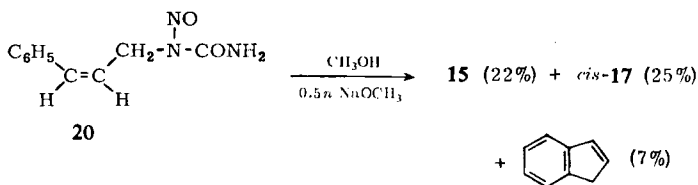
Tab. 3. Umsetzungen von **19** in Methanol, 25°

Base	Reaktionsprodukte (% Ausb.)		
	15	<i>trans</i> - 17	15/17
NaHCO ₃	33	34	0.97
Na ₂ CO ₃	34	35	0.95
0.5 <i>n</i> NaOCH ₃	30	37	0.79
1.0 <i>n</i> NaOCH ₃	28	38	0.73
1.5 <i>n</i> NaOCH ₃	25	36	0.68

Alkalische Spaltung von *N*-Nitroso-*N*-[*cis*-3-phenyl-allyl]-harnstoff (**20**)

Die Frage nach einer direkten *cis-trans*-Isomerisierung der Allylkationen **4** und **5** haben wir nicht diskutiert. NMR-Untersuchungen methylysubstituierter Allylkationen in „supersauren“ Lösungsmitteln ergaben Aktivierungsenergien für die *cis-trans*-Umwandlung zwischen 15 und 25 kcal/Mol¹⁴⁻¹⁶. Das Auftreten eines solchen Prozesses während einer Solvolysereaktion ist unwahrscheinlich. Bei der Hydrolyse von *cis*-Buten-(2)-yl-chlorid erhält man zwar *trans*-Crotylalkohol, doch ist dies auf „internal return“ des Chloridions zurückzuführen (**3** → **5** → **2** → **4** → **6**). Young, Sharman und Winstein¹⁷ schlossen aus dem Effekt zugesetzter Silberionen und zeitlicher Extrapolation gegen Null, daß Methylallylkationen unter Solvolysebedingungen konfigurationsstabil sind.

Da noch keine entsprechende Untersuchung einer Desaminierungsreaktion vorliegt („heiße“ Allylkationen können die notwendige Aktivierungsenergie vom Entstehungsprozeß her mitbringen), haben wir uns mit der möglichen *cis-trans*-Isomerisierung des Phenylallylkations befaßt. Die bevorzugte Bildung von *trans*-**17** aus **18** weist auf die höhere Stabilität des *trans*-Phenylallylkations hin. Das Fehlen von *cis*-**17** unter den Reaktionsprodukten von **19** ist daher kein ausreichender Beweis der Konfigurationsstabilität. Dagegen sollte eine *cis-trans*-Isomerisierung bei der Umsetzung von **20** leicht zu erkennen sein. Die Nitrosierung von [*cis*-3-Phenyl-allyl]-harnstoff lieferte Präparate von **20**, deren Alkalisplaltung in Methanol erhebliche Mengen *trans*-**17** ergab. Bei fortgesetztem Umkristallisieren von **20** aus Methanol bei -70° und Lichtausschluß nahm der Anteil von *trans*-**17** jedoch stetig ab und konnte schließlich auf <0.2% gesenkt werden. Der beobachtete Effekt ist sehr wahrscheinlich auf eine Isomerisierung des Ausgangsmaterials durch nitrose Gase zurückzuführen. Die Zwischenstufen der Desaminierung lagern sich nicht um.



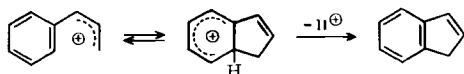
14) P. v. R. Schleyer, T. M. Su, M. Saunders und J. C. Rosenfeld, J. Amer. chem. Soc. **91**, 5174 (1969).

15) J. M. Bollinger, J. M. Brinich und G. A. Olah, J. Amer. chem. Soc. **92**, 4025 (1970).

16) N. C. Deno, R. C. Hyddon und E. N. Nowak, J. Amer. chem. Soc. **92**, 6691 (1970).

17) W. G. Young, S. H. Sharman und S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1376 (1960).

Ein weiteres interessantes Ergebnis der Alkalisplaltung von **20** war das Auftreten von Inden unter den Reaktionsprodukten. Ein plausibler Bildungsweg ist die elektrophile, intramolekulare Substitution des Benzolrings im *cis*-Phenylallylkation, gefolgt von der Ablösung eines Protons. Der erste Schritt ist vermutlich reversibel, denn durch Anwendung des stärker basischen Kalium-*tert.*-butylats in *tert.*-Butylalkohol konnte die Inden-Ausbeute auf ca. 20% gesteigert werden. Ein ähnlicher Ringschluß wurde beim 1-Phenyl-allylradikal beobachtet¹⁸⁾.



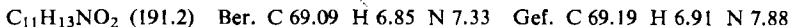
Wegen der zusätzlichen Inden-Bildung ist die Produkt-Verteilung aus **20** nicht streng mit der aus **19** vergleichbar; das Verhältnis $15/17 = 0.88$ fügt sich jedoch gut in Tab. 3 ein. Zwischen den konkurrierenden intermolekularen Reaktionen des *cis*- und *trans*-3-Phenyl-allyldiazonium-Ions bzw. -kations besteht demnach kein wesentlicher Unterschied. Auf den Mechanismus der direkten Substitution an 3-Phenyl-allyldiazonium-Ionen werden wir im Zusammenhang mit weiterem Material in den folgenden Mitteilungen eingehen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Alkalische Spaltung von N-Nitroso-N-[2-phenyl-cyclopropyl]-harnstoff (9): Darstellung und Umsetzung von *cis*- und *trans*-**9** mit NaHCO_3 , Analyse der Reaktionsprodukte und Synthese von Vergleichssubstanzen wurden bereits beschrieben¹¹⁾. Die Umsetzung mit Na_2CO_3 folgte den Angaben für NaHCO_3 . Bei den Umsetzungen mit Natrium-methylat wurden 205 mg (1 mMol) **9** in 8 ccm Methanol zu 8 ccm der vorgelegten Methylat-Lösung getropft. Konzentrationsangaben beziehen sich auf das Ende der Zugabe. Ergebnisse s. Tab. 1.

Alkalische Spaltung von N-Nitroso-N-[1-phenyl-allyl]-carbamidsäure-methylester (18): Zu 2.0 g (15 mMol) 1-Phenyl-allylamin¹⁹⁾ in 10 ccm Äther wurden bei 5° unter Rühren 1.80 g (19 mMol) Chlorameisensäure-methylester während 30 Min. zugetropft. Gleichzeitig mit der zweiten Hälfte des Chlorameisensäure-methylesters gab man 0.76 g (19 mMol) Natriumhydroxid in 1 ccm Wasser zu. Nach weiteren 15 Min. wurden 8 ccm Wasser zugesetzt, die Ätherphase abgetrennt und die wäbr. Phase zweimal mit je 5 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherlösungen wurden über Kaliumcarbonat getrocknet, i. Vak. eingedampft und destilliert. Die bei 97–98°/0.2 Torr übergende Fraktion (2.22 g = 78%) erstarrte in der gekühlten Vorlage. Schmp. (aus Methylcyclohexan) 40–41°.



Zu 1.5 g (7.9 mMol) *N*-[1-Phenyl-allyl]-carbamidsäure-methylester und 2 g wasserfreiem Natriumacetat in 20 ccm Äther wurden bei 0° 1.05 g (11 mMol) N_2O_4 in 5 ccm Äther während 15 Min. zugetropft. Die filtrierte Lösung wurde mit NaHCO_3 -Lösung gewaschen, bei 0°

¹⁸⁾ W. S. Trahanovsky und C. C. Ong, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 3627; J. Amer. chem. Soc. **92**, 7174 (1970).

¹⁹⁾ A. Iliceto und G. Gaggia, Gazz. chim. ital. **90**, 262 (1960).

über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das zurückbleibende gelbe Öl (1.78 g) konnte nicht weiter gereinigt werden. Die alkalische Spaltung des Rohproduktes, Aufarbeitung und Analyse folgten den Angaben für **9**. Ergebnisse s. Tab. 2.

Alkalische Spaltung von N-Nitroso-N-[trans-3-phenyl-allyl]-harnstoff (19): 128 g (0.75 Mol) *trans-3-Phenyl-allylamin-hydrochlorid*^{20,21)} in 1250 ccm Wasser wurden mit Natronlauge auf pH 8 gebracht, mit 170 g (2.1 Mol) *Kaliumcyanat* bis zur vollständigen Lösung bei Raumtemp. gerührt und in 15 Min. auf 80° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, die Kristalle in 500 ccm heißem Äthanol gelöst und nach Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung *trans-3-Phenyl-allylharnstoff* auskristallisiert. Ausb. 80 g (60%), Schmp. 151–151.5°.

$C_{10}H_{12}N_2O$ (176.2) Ber. C 68.16 H 6.87 N 15.90 Gef. C 68.08 H 6.82 N 15.96

Zu 1.76 g (10 mMol) *trans-3-Phenyl-allylharnstoff* in 8.5 g Eisessig wurden unter Eiskühlung und Rühren in 20 Min. 1.5 g (22 mMol) *Natriumnitrit* in 3 ccm Wasser getropft. Man gab 50 ccm Eiswasser zu, saugte nach 3 Min. ab, wusch mit 200 ccm Eiswasser und trocknete i. Vak., Ausb. 1.35 g (67%) **19**, Zers.-P. (aus Methanol/Wasser) 108–109°.

$C_{10}H_{11}N_3O_2$ (205.2) Ber. C 58.53 H 5.40 N 20.48 Gef. C 58.58 H 5.48 N 20.41

Die alkalische Spaltung von **19**, Aufarbeitung und Analyse folgten den Angaben für **9**. Ergebnisse s. Tab. 3.

Alkalische Spaltung von N-Nitroso-N-[cis-3-phenyl-allyl]-harnstoff (20): Zur Darstellung von *cis-3-Phenyl-allylalkohol* wurde *3-Phenyl-propin-(2)-ol-(1)*²²⁾ in Methanol mit einem Pd/BaSO₄-Katalysator bis zur Aufnahme von 1.05 Mol *Wasserstoff* hydriert²³⁾ und das Produkt über eine 1-m-Drehbandkolonne i. Vak. fraktioniert (Sdp.₁₅ 130°). Eine gaschromatographische Trennung von *cis*- und *trans-3-Phenyl-allylalkohol* gelang nicht; die Umsetzung mit Natriumamid/*Methyljodid* ergab ein Gemisch von 90% *cis*- und 10% *trans-3-Methoxy-1-phenyl-propen-(1)*¹¹⁾. Die Umwandlung des *cis-3-Phenyl-allylalkohols* in *-chlorid*, *-phthalimid*, *-amin* und *-harnstoff* folgte den Vorschriften für die *trans*-Verbindung.

[*cis-3-Phenyl-allyl*]-*harnstoff*: Schmp. 110.5° (aus Wasser).

$C_{10}H_{12}N_2O$ (176.2) Ber. C 68.16 H 6.87 N 15.90 Gef. C 68.02 H 7.06 N 16.16

0.35 g (2 mMol) [*cis-3-Phenyl-allyl*]-*harnstoff* und 0.14 g (2 mMol) gut zerkleinertes *Natriumnitrit* in 6 ccm Dimethylformamid wurden unter Rühren und Eiskühlung mit 5 ccm 2*n* H₂SO₄ versetzt. Nach 5 Min. wurde mit Wasser auf das doppelte Vol. verdünnt, nach weiteren 15 Min. unter Lichtausschluß und Eiskühlung abgesaugt, mit 200 ccm Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.17 g (43%) **20**, Schmp. 77–79°. Bei der alkalischen Spaltung mit 0.5*n* NaOCH₃ ergab dieses Präparat ein Äthergemisch, das 16% (relativ) *trans-17* enthielt. Hieraus ergibt sich eine Verunreinigung von **20** mit ca. 33% des *trans*-Isomeren. Zur weiteren Reinigung löste man 1 g **20** (Rohprodukt) in 12.5 ccm Methanol und ließ 23.5 Stdn. bei –70° unter Lichtausschluß stehen. Im Kristallisat (0.7 g) hatte sich das *trans*-Isomere angereichert (41%). Die Mutterlauge schied bei weiterem (185 Stdn.) Stehenlassen bei –70° **20** mit 16% des *trans*-Isomeren ab. Eine zweimalige Wiederholung mit 3 und 2 ccm Methanol ergab schließlich ein Präparat, das nur 0.4% des *trans*-Isomeren enthielt, Schmp. 88.5–89.5°, Ausb. 35 mg.

$C_{10}H_{11}N_3O_2$ (205.2) Ber. C 58.53 H 5.40 N 20.48 Gef. C 58.75 H 5.30 N 20.46

²⁰⁾ J. D. Roberts und R. H. Mazur, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2512 (1951).

²¹⁾ T. Posner, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 1856 (1893).

²²⁾ M. Tchao Lin Yai, Bull. Soc. chim. France [4] **53**, 682 (1933).

²³⁾ L. F. Hatch und S. S. Nesbitt, J. Amer. chem. Soc. **72**, 727 (1950).

Die alkalische Spaltung von reinem **20** mit 0.5 *n* NaOCH₃ mit *o*-Xylol als innerem Standard ergab 7% *Inden*, 22% **15** und 25% *cis-17*. Gaschromatographische Analyse: Fraktometer F 6 (Perkin-Elmer) mit 50 m Kapillarsäule 1 G 3 (Polypropylenglykol), 110°, 0.7 ccm N₂/Min. Relative Retentionszeiten: *o*-Xylol 1.00, *Inden* 2.17, **15** 2.77, *cis-17* 6.40, *trans-17* 8.61. *Inden* wurde aus einem größeren Ansatz mit rohem **20** präparativ abgetrennt (4 m Säule mit Siliconfett DC auf Celite 545 bei 180°) und durch sein IR-Spektrum sowie durch die katalytische Hydrierung zu *Indan* identifiziert.

[402/71]