

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. G. FERNÁNDEZ-GARCÍA & CH. G. BOISSONNAS, *Helv.* **50**, 1059 (1967).
 [2] M. L. MCGLASHAN & K. W. MORCOM, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 588 (1961); M. L. MCGLASHAN, «The Use and Misuse of the Laws of Thermodynamics», p. 16, Devon Printing Services, Exeter 1965.
 [3] J. G. FERNÁNDEZ-GARCÍA, F. STOECKLI & CH. G. BOISSONNAS, *Helv.* **49**, 1983 (1966).
 [4] A. DESMYSTER & J. H. VAN DER WAALS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **77**, 53 (1958).
 [5] EGLOFF, «Physical Constants of Hydrocarbons», Amer. chem. Soc. Monograph., Series 78, V. Reinhold Publishing Corp., New York 1953; Beilstein 1, III, 378.
 [6] E. A. GUGGENHEIM, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **135**, 181 (1932).
 [7] J. H. VAN DER WAALS & J. J. HERMANS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **69**, 949 (1950).

163. Stereochemie des Übergangszustandes aliphatischer CLAISEN-Umlagerungen

Vorläufige Mitteilung¹⁾

von P. Vittorelli [1], T. Winkler, H.-J. Hansen und H. Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(22. VII. 68)

Summary. The stereochemistry of the transition state in the CLAISEN rearrangement of crotyl propenyl ethers (**2**) has been established. By heating *trans*, *cis*-, *cis*, *cis*- and *trans*, *trans*-crotyl propenyl ether at 142,5°, *erythro* and *threo* 2,3-dimethylpent-4-en-1-al (**3** and **4**) were obtained. From the ratio **3/4** it was shown that the rearrangement of the three ethers largely involves (97–98%) a chair-like transition state.

Für suprafaciale-suprafaciale sigmatropische Umlagerungen der Ordnung [3,3] (z. B. COPE- und CLAISEN-Umlagerung) lassen sich *zwei* Konformationen für den Übergangszustand diskutieren, nämlich die eines Sessels oder die einer Wanne. In bezug auf die sechs an der Umlagerung beteiligten Zentren gehört erstere zur Symmetriegruppe C_{2h} , letztere zur Gruppe C_{2v} ²⁾. Die bei der Umlagerung eingehaltene Übergangszustandssymmetrie folgt aus den stereochemischen Beziehungen von Edukt und Produkt (Tabelle 1). In dieser Arbeit wurde nach Methode B verfahren.

Thermische Zersetzung von Propionaldehyd-dicrotylacetal (**1**), bereitet aus einem Crotylalkohol, der ca. 20% an *cis*-Isomerem enthielt, mittels einer Spur Phosphorsäure nach BRANNOCK [4] lieferte in 77% Ausbeute ein Gemisch, das zu ca. 40% aus den vier stereoisomeren (I bis IV) Crotyl-propenyläthern (**2**) und zu ca. 60% aus *erythro*- und aus *threo*-2,3-Dimethyl-pent-4-en-1-al (**3** und **4**) im Verhältnis 1:1 bestand³⁾. Aus dem Enoläthergemisch **2** (I:II:III:IV = 58:20:15:8) liessen sich die drei Hauptkomponenten I, II und III durch präparative Gas-Chromatographie in reiner Form isolieren. Die Stereochemie der Äther **2** liess sich auf Grund der Kopp-

¹⁾ Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

²⁾ Eine «kirchenstuhl»-artige (C_{2h}) bzw. eine dachartige (C_{2v}) Konformation als Alternative für den sessel- bzw. wannenartigen Übergangszustand sollte wegen der stärkeren sterischen Wechselwirkung zwischen den zwei pseudoradikalischen Hälften wohl ausscheiden (vgl. [2] [3]).

³⁾ Alle neuen Substanzen wurden durch C,H-Analysen und IR-, NMR.- und Massenspektren charakterisiert.

lungskonstanten ($J_{trans} > J_{cis}$) der vinyli-schen Protonen bestimmen (Tabelle 2)⁴). Es ist bemerkenswert, dass bei der Zersetzung von **1** überwiegend die Äther **2** mit *cis*-Propenylkonfiguration entstehen⁵). Reines *cis,cis*-Propionaldehyd-dicrotyl-acetal gab bei der Zersetzung in 50% Ausbeute ein Gemisch aus ca. 88% *cis,cis-2* und 12% *cis,trans-2* (Äther IV)⁶).

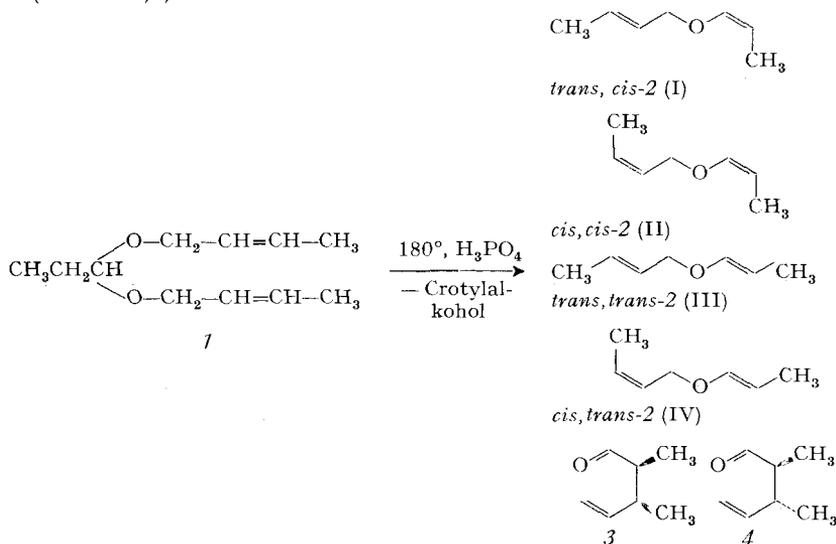


Tabelle 1.



Methode	Edukt	Produkt
A	z. B. $R = R'$ oder $R \neq R'$, $R'' = R''' = H$ Bestimmung der relativen Konfiguration der Zentren 1 und 1'	Bestimmung der <i>cis</i> - oder <i>trans</i> -Anordnung von R und R' in bezug auf die Bindungen 2, 3 und 2', 3'
B	z. B. $R = R' = H$, $R'' = R'''$ oder $R'' \neq R'''$ Bestimmung der <i>cis</i> - oder <i>trans</i> -Anordnung von R'' und R''' in bezug auf die Bindungen 1, 2 und 1', 2'	Bestimmung der relativen Konfiguration der Zentren 3 und 3'
C	z. B. $R, R''' \neq H$, $R' = R'' = H$ Bestimmung der absoluten Konfiguration der Zentren 1 ($R' = H$) oder 1' ($R = H$) und der <i>cis</i> - oder <i>trans</i> -Anordnung von R''' ($R'' = H$) oder R'' ($R''' = H$) in bezug auf die Bindung 1', 2' oder 1, 2	Bestimmung der absoluten Konfiguration der Zentren 3' ($R'' = H$) oder 3 ($R''' = H$) und der <i>cis</i> - oder <i>trans</i> -Anordnung von R ($R' = H$) oder R' ($R = H$) in bezug auf die Bindung 2, 3 oder 2', 3'

4) Die Kopplungskonstanten $J_{5,6}$ sind wegen der Elektronegativität des Sauerstoffs wesentlich kleiner als $J_{2,3}$.

5) Dies gilt auch, wenn man die Weiterumlagerung von **2** in **3** und **4** berücksichtigt (vgl. [6]).

6) **3** und **4** entstanden in einer Ausbeute von 48% im Verhältnis von ca. 9:11.

Die Aldehyde **3** und **4** liessen sich gas-chromatographisch in 94- bzw. 93-proz. Reinheit gewinnen. Derjenige mit der kleineren Retentionszeit (**3**) liess sich oxydativ zu *meso*- α,α' -Dimethylbernsteinsäure, der andere (**4**) zu *rac*- α,α' -Dimethylbernsteinsäure abbauen.

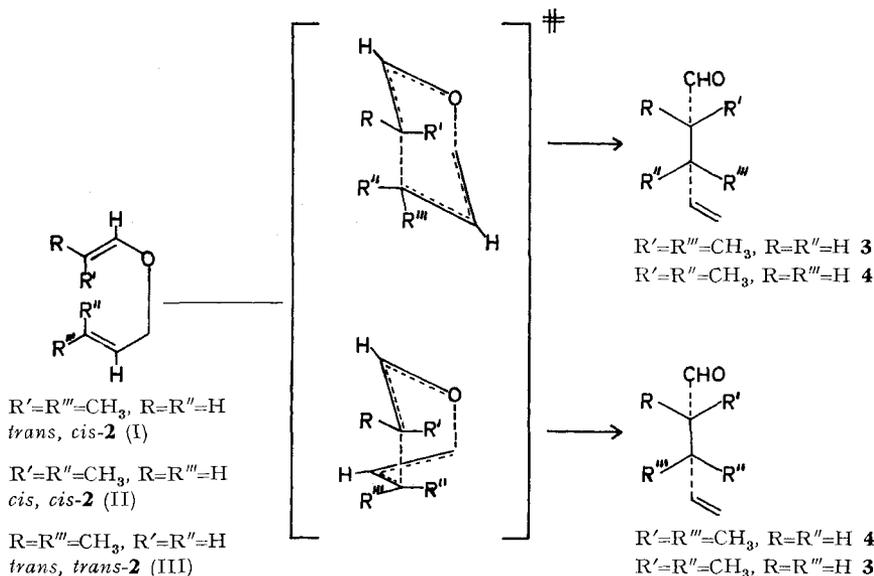
Tabelle 2. NMR.-Spektren von Crotyl-propenyläthern (100 MHz, CFC1₃)

Substanz	rel. Retentionszeiten ^{a)}	CH ₃ -CH=CH-CH ₂ -O-CH=CH-CH ₃					
		1	2	3	4	5	6
Äther I	< II, III, IV			15	6,2	1,2	<i>trans</i> <i>cis</i>
Äther II	> I; < II, IV			11	6,2	1,0	<i>cis</i> <i>cis</i>
Äther III	> I, II; < IV			15	12,5	1,3	<i>trans</i> <i>trans</i>
Äther IV	> I, II, III			–	–	–	<i>cis</i> <i>trans</i>

^{a)} für Glaskapillarkolonnen [5]

Die drei Äther **2** (I, II und III) wurden in 5-proz. Heptanlösung in Quarzbombenröhrchen auf 142,5° ± 0,1° erhitzt und das Reaktionsgemisch gas-chromatographisch analysiert (s. Tabelle 3). Da sich die Aldehyde **3** und **4** unter den Umlagerungsbedingungen langsam epimerisieren, sind noch die Werte für **3** bzw. **4** für logarithmische Extrapolation auf *t* = 0 angegeben. Bei allen drei Äthern wird der sesselartige Übergangszustand (C_{2h}) zu 97–98% bevorzugt, was einer Differenz der Freien Energie der beiden

Übergangszustände der Umlagerung der Crotyl-propenyläther (**2**)



Übergangszustände ($\Delta\Delta G^\ddagger$) von $3,0 \pm 0,3$ kcal/Mol entspricht⁷⁾. Das beobachtete Verhältnis der Umlagerungsgeschwindigkeiten der Äther **2** $k_{cis,cis} : k_{trans,cis} : k_{trans,trans} = 1:3,4:8,8$ entspricht der Erwartung, indem beim sesselartigen Übergangszustand für den ersteren zwei, für den *trans,cis*-Äther eine und für den *trans,trans*-Äther keine pseudoaxialen Methylgruppen auftreten.

Tabelle 3. Thermische Umlagerung von Crotyl-propenyläthern (**2**) ($142,5 \pm 0,1^\circ$, Heptan)

Äther	<i>t</i> [Min.]	<i>k</i> _{rel.}	Äther, unver- ändert [%]	Aldehyde				Übergangszustand		$\Delta\Delta G^\ddagger$ (kcal/ Mol)
				3+4 [%]	3 [%]	4 [%]	3 bei <i>t</i> = 0 [%]	4 [%]	Aldehyd er- wartet bei <i>C</i> _{2<i>h</i>} <i>C</i> _{2<i>v</i>}	
<i>trans,cis</i> - 2 (I)	30		72,8	27,2	97,1	2,9				
	60		54,6	45,4	96,0	4,0				
	120	3,4	32,3	67,7	96,1	3,9	97 ± 1	3 ± 1	3 4	2,9 ± 0,2
<i>cis,cis</i> - 2 (II)	30		91,6	8,4	2,5	97,5				
	120		70,2	29,8	3,7	96,3				
	240	1,0	48,0	52,0	5,2	94,8	2,2 ± 0,1	97,8 ± 0,1	4 3	3,1
<i>trans,trans</i> - 2 (III)	30		47,3	52,7	3,5	96,5				
	60		22,2	77,8	3,8	96,2				
	90	8,8	8,8	91,2	4,5	95,5	2,2 ± 0,7	97,8 ± 0,7	4 3	3,1 ± 0,3

Der sesselartige Übergangszustand ist bevorzugt zu 99,7% bei der COPE-Umlagerung von *meso*-3,4-Dimethyl-hexa-1,5-dien (225°; $\Delta\Delta G^\ddagger = 5,7$ kcal/Mol; Methode A) [7], und zu 97–98% bei der Umlagerung von *R*-(+)-*trans*-3-Methyl-3-phenyl-hepta-1,5-dien (250°; $\Delta\Delta G^\ddagger \approx 4$ kcal/Mol; Methode C) [8]; auch die «Amino»-CLAISEN-Umlagerung von *R*-(+)-*cis*-*N*-Phenyl-*N*-(α -methylallyl)-2-phenylpropenylamin (Methode C) [9], ebenso wie diejenige einfacher Aryl-allyläther (indirekte Methode) [3] [10] verläuft bevorzugt über den sesselartigen Übergangszustand.

Die geringere Freie Energie des sesselartigen Übergangszustandes gegenüber der des wannenartigen ist sehr wahrscheinlich nicht nur auf verschiedene elektronische [2] [11], sondern auch auf verschiedene sterische [3] Wechselwirkungen zwischen den zwei Hälften in den beiden Übergangszustandskonformationen zurückzuführen.

Wir danken sehr Herrn Prof. K. GROB, Herrn H. FROHOFER und Herrn PD Dr. M. HESSE für die Hilfe bei der Gas-Chromatographie bzw. für Mikroanalysen und Massenspektren. Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS danken wir für die gewährte Unterstützung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. VITTORELLI, Diplomarbeit, Universität Zürich, 1968.
- [2] M. SIMONETTA & G. FAVINI, Tetrahedron Letters, 1966, 4837; M. SIMONETTA, G. FAVINI, C. MARIANI & P. GRAMACCIONI, J. Amer. chem. Soc. 90, 1280 (1968).
- [3] H.-J. HANSEN, Dissertation, Universität Zürich, 1968.
- [4] K. C. BRANNOCK, J. Amer. chem. Soc. 81, 3379 (1959).

⁷⁾ Infolge der langsamen Epimerisierung der Aldehyde **3** und **4** ist das genuine **3/4**-Verhältnis nicht sehr genau bekannt. Der angegebene $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Wert stellt eher eine untere Grenze dar. Allfällige Differenzen bei den drei Äthern kommen aus dem gleichen Grund nicht signifikant zum Ausdruck.

- [5] K. GROB, *Helv.* 48, 1362 (1965); 51, 718 (1968).
 [6] W. ROTTIG & O. LIETHEN, RUHRCHEMIE AG, Dtsch. Bundespatent 1019090 (1957); *Chem. Abstr.* 54, 10403 (1960).
 [7] W. VON E. DOERING & W. R. ROTH, *Tetrahedron* 18, 67 (1962); *Angew. Chem.* 75, 27 (1963).
 [8] R. K. HILL & N. W. GILMAN, *Chem. Comm.* 1967, 619.
 [9] R. K. HILL & N. W. GILMAN, *Tetrahedron Letters* 1967, 1421.
 [10] GY. FRÁTER, Dissertation, Universität Zürich, 1967.
 [11] K. FUKUI & H. FUJIMOTO, *Tetrahedron Letters* 1966, 251; R. B. WOODWARD & R. HOFFMANN, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 4389 (1965).

164. Eine neue Version der Epoxyketon \rightarrow Alkinon-Fragmentierung: Thermischer Zerfall der Hydrazone aus α , β -Epoxy-carbonyl- verbindungen und N-Amino-aziridinen

Vorläufige Mitteilung¹⁾

von Dorothee Felix, J. Schreiber, K. Piers²⁾, U. Horn und A. Eschenmoser

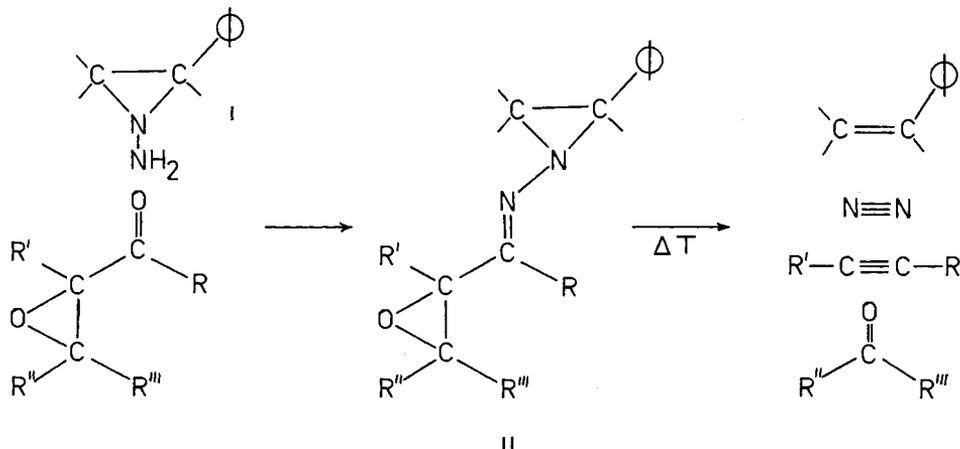
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(23. VII. 68)

Summary. A new version of the epoxyketone \rightarrow alkynone fragmentation is described. Hydrazones derived from cyclic α , β -epoxy-ketones and N-amino-aziridines decompose thermally into molecular nitrogen, an olefinic fragment and an acetylenic carbonyl compound (compare scheme 1). The reaction of phenylglyoxal with N-amino-phenyl-aziridine at room temperature produces styrene and diazo-acetophenone in high yield (compare scheme 3).

Die ursprünglich im Zusammenhang mit neuen Synthesen von Exalton und Muscon entwickelte [1] Fragmentierung von α , β -Epoxyketonen mit Tosylhydrazin («Epoxyketon \rightarrow Alkinon-Fragmentierung») ist eine allgemeine Methode zur Dar-

Schema 1



¹⁾ Eine ausführliche Publikation soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

²⁾ National Research Council (Canada) Postdoctoral Fellow, ETH 1967.