

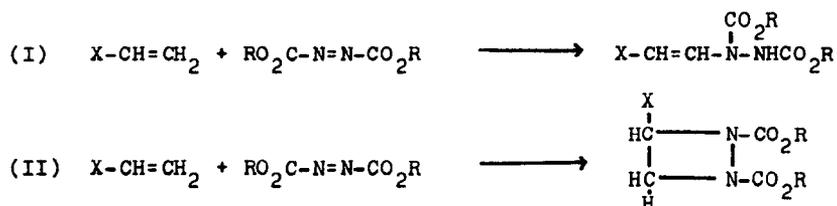
ADDITION VON AZODICARBONSÄUREDIMETHYLESTER AN VINYLAMINE, VINYLÄTHER UND VINYLTHIOÄTHER I.

Joachim Firl und Sven Sommer

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

(Received in Germany 10 February 1969; received in UK for publication 19 February 1969)

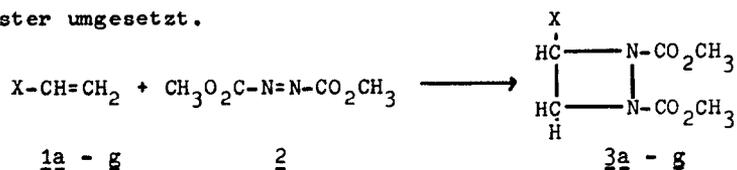
Aufgrund der ausgeprägten Elektrophilie der Azodicarbonsäureester sind ihre Umsetzungen mit ungesättigten Verbindungen vielfältig (1). Für donatorsubstituierte Monoolefine des Typs $X-CH=CH_2$ sind grundsätzlich zwei Reaktionsmöglichkeiten in Betracht zu ziehen:



Der Reaktionsweg I wurde bei der Umsetzung von α -Methoxy- bzw. α -N-Methylanilinstyrol beachtet (2,3). Ein polarer Additions-Eliminierungsmechanismus wurde hierfür diskutiert (2,4). Aethylvinyläther bzw. Vinylacetat reagieren mit Azodicarbonsäurediäthylester dagegen nach II unter Bildung von Diazetidinderivaten (5). Auch mehrfach substituierte Olefine wie Tetramethoxyäthylen (6) aber auch Inden (5) und Tetrafluoräthylen (7) ergeben mit dem Diäthylester Cycloaddukte.

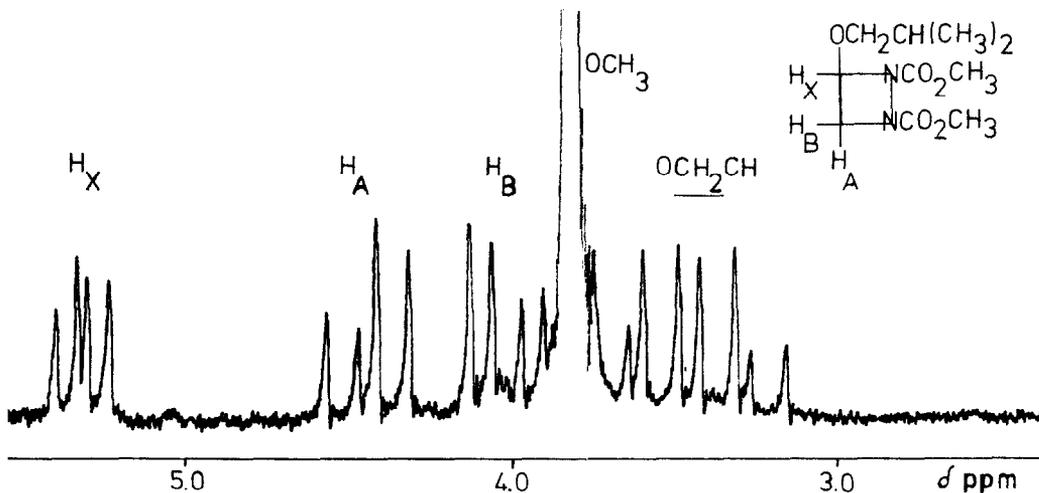
Wir haben zunächst an Vinylaminen, Vinyläthern und Vinylthioäthern bei der Umsetzung mit Azodicarbonsäuredimethylester untersucht, inwieweit die Cycloaddition in Abhängigkeit vom Donatorcharakter und der Grösse des Substituenten X mit der Substitution (nach I) zu konkurrieren vermag.

Im Einzelnen wurden die folgenden Vinylverbindungen mit Azodicarbonsäuredimethylester umgesetzt.



Nr	X	Ausbeute %	Fp.
<u>3a</u>	1-Carbazolyl	84	135°
<u>b</u>	1-Pyrrolidon-(2)-yl	87	137°
<u>c</u>	OC ₂ H ₅	86	--- (Sdp. 0.1 mm 125-130°)
<u>d</u>	OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	82	38°
<u>e</u>	O(CH ₂) ₁₇ CH ₃	78	90°
<u>f</u>	OCOCH ₃	62	87°
<u>g</u>	SC ₂ H ₅	ca.80	---

Die Umsetzung der Vinylverbindungen 1a - g mit Azodicarbonsäuredimethylester verläuft bei Zimmertemperatur nach Mischen der Komponenten (bei 1c, 1d, 1f, 1g) oder in Lösung (Diäthyläther bei 1a, 1b, 1e) glatt und führt bei 1a - f zu einheitlichen Produkten, deren Elementaranalysen 1:1-Addukten entsprechen. Die Addukte 3a - f zeigen im IR-Spektrum keine ν -N-H-Schwingung, es kann sich daher nicht um Substitutionsprodukte nach Reaktionsweg I handeln. 3g konnte nicht völlig rein erhalten werden, hier ist die Bildung geringer Mengen des Substitutionsproduktes nicht auszuschliessen. Die Konstitution der Addukte 3a - g lässt sich anhand der NMR-Spektren erkennen. Die Spektren sind im Prinzip dem von 3d ähnlich.



NMR-Spektrum von 3-Isobutoxy-1,2-bis-methoxycarbonyl-1,2-diazetidin (3d)

$$J_{H_A H_B} = 9.4 \text{ Hz}, J_{H_B H_X} = 4.0 \text{ Hz}, J_{H_A H_X} = 5.8 \text{ Hz}.$$

Neben den Signalen des Substituenten X und denen der Methoxycarbonylgruppen werden in jedem Fall die Resonanzen von drei miteinander koppelnden Protonen (ABX-System) beobachtet. Aus der chemischen Verschiebung und den Kopplungskonstanten (vgl. Spektrum von 3d) ergibt sich das Strukturelement CH-CH₂, das nur auftreten kann, wenn die Addukte Diazetidinstruktur besitzen. Die Nichtäquivalenz der Methylenprotonen des Isobutoxyrestes im Spektrum von 3d, verursacht durch das chirale Zentrum in α-Stellung zum Aethersauerstoff, ist ein weiterer Beleg für die cyclische Struktur.

Die Umsetzung der untersuchten Vinylverbindungen mit Azodicarbonsäuredimethylester führt also in allen untersuchten Fällen unabhängig von der Donatorwirkung der Substituenten zum 2+2-Cycloaddukt.

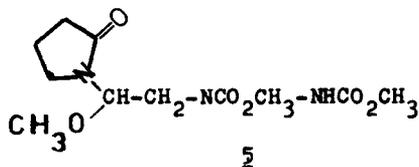
Bemerkenswert ist der Einfluss der Gruppe X auf die Bildungsgeschwindigkeit der Addukte. Diese nimmt zu in der Reihenfolge $\text{OCOCH}_3 < \text{OC}_2\text{H}_5 \approx \text{SC}_2\text{H}_5 < 1\text{-Pyrrolidon-(2)-yl} \approx \text{Carbazolyl}$ (Vinylcarbazol reagiert mit der Azoverbindung bei 20° in im Lösung (Aether) in drei Stunden vollständig zum Addukt 3a, die Reaktion von überschüssigem Vinylacetat mit Azodicarbonsäuremethylester ist dagegen nach 30 Tagen noch nicht abgeschlossen).

Mit zunehmendem Donatorvermögen des Substituenten X erhöht sich also die Geschwindigkeit der Cycloaddition beträchtlich. Ueber Untersuchungen zum Mechanismus soll später berichtet werden.

Im Einklang mit der Aminoacetal- bzw. Aminalstruktur der Diazetidinderivate steht ihre leichte Solvolysierbarkeit unter sauren Bedingungen. So werden die Addukte 3c, 3d und 3e schon bei Zimmertemperatur mit 3%iger methanolischer HCl unter Spaltung des Ringes in das Acetal 4 und das Addukt 3b in 5 umgewandelt.



4



Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die grosszügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, der BASF für die Ueberlassung von Chemikalien.

Literatur:

- (1) E.Fahr und H.Lind, Angew.Chem. 78, 376 (1966)
- (2) K.Alder und H.Niklas, Liebigs Ann.Chem. 585, 97 (1954)
- (3) A.Risaliti, Boll.Sci.Fac.chim.Ind.Bologna 20, 75 (1962)
- (4) R.Huisgen und H.Pohl, Chem.Ber. 93, 527 (1960)
- (5) E.K.v.Gustorf und B.Kim, Angew.Chem. 76, 592 (1964)
- (6) R.W.Hoffmann und H.Häuser, Angew.Chem. 76, 346 (1964)
- (7) R.D.Cramer, U.S.Pat. 2456176, 14, Dez. 1948