

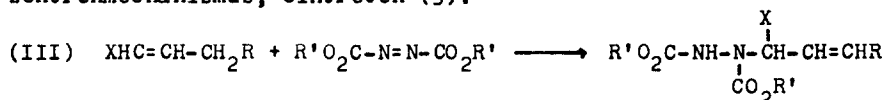
ADDITION VON AZODICARBONSÄUREDIMETHYLESTER AN β -SUBSTITUIERTE ENAMINE
UND ENOLÄTHER II

Joachim Firl und Sven Sommer

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

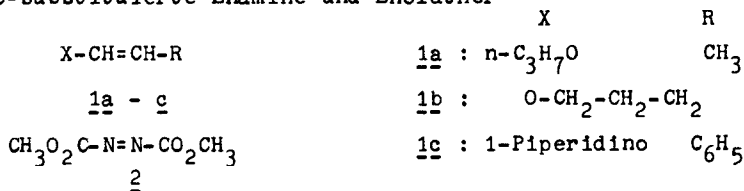
(Received in Germany 10 February 1969; received in UK for publication 19 February 1969)

Bei der Umsetzung von Enaminen und Enoläthern, die allylständige Protonen besitzen, mit Azodicarbonsäureestern ist neben der direkten substituierenden Addition an der Doppelbindung (Reaktionsweg I) und der 2+2-Cycloaddition (Weg II) eine dritte Reaktionsmöglichkeit zu berücksichtigen. Hier kann auch substituierende Addition in "indirekter" Allylstellung unter Verschiebung der Doppelbindung (1,2,3), nach einem partiell polaren Mehrzentrenmechanismus, eintreten (3).



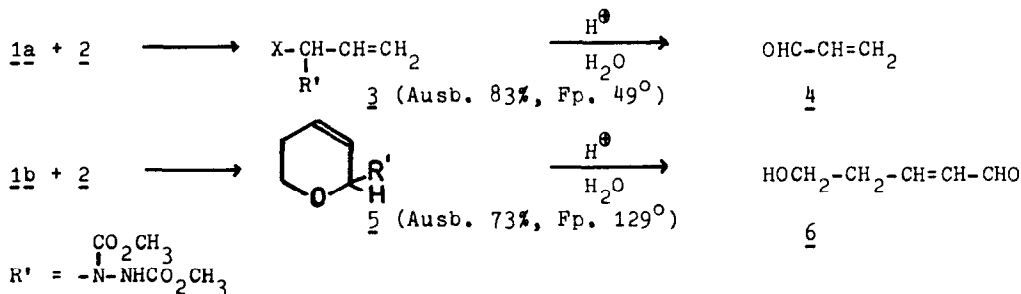
Wir haben an β -mono- bzw. β -disubstituierten Enoläthern und Enaminen untersucht, inwieweit hier die Bildung von Cycloaddukten (nach Weg I) mit den Reaktionsmöglichkeiten II bzw. III zu konkurrieren vermag.

A. β -mono-substituierte Enamine und Enoläther

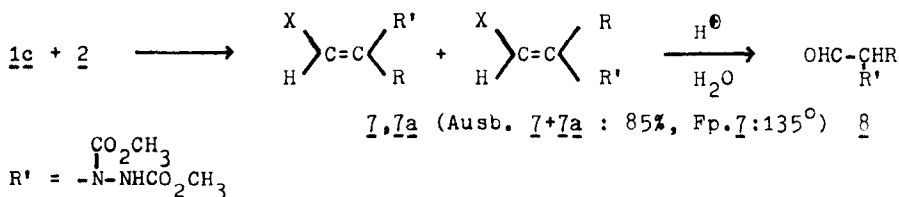


Bei der Umsetzung von n-Propyl-1-propenyläther 1a (cis/trans-Isomerengemisch 79:21) bzw. 2,3-Dihydropyran 1b mit Azodicarbonsäuredimethylester 2 erhält man die einheitlichen 1:1-Addukte 3 bzw. 5 (Elementaranalyse). Beide Addukte zeigen im IR eine ν -N-H-Schwingung (3390 bzw. 3350 cm^{-1}) und im NMR das breite Signal eines Amidprotons ($\delta = 7.12$ bzw. $\delta = 7.40$ ppm). Dies schliesst die Bildung von Cycloaddukten aus. 3 bzw. 5 hydrolysieren bei Behandlung mit 1n H_2SO_4 zu Acrolein 4 bzw. 5-Hydroxy-2-cis-pentalenol 6 (Dinitro-phenylhydrazon Fp. 165°). Daraus ergibt sich, dass Substitution

unter Verschiebung der Doppelbindung (nach III) eingetreten ist.

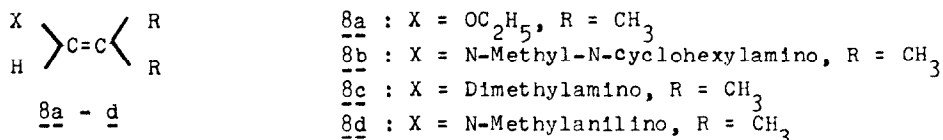


Die Umsetzung von trans- β -(1-Piperidino)-styrol $\underline{1c}$ mit dem Azoester $\underline{2}$ führt zu zwei Reaktionsprodukten $\underline{7}$ und $\underline{7a}$ im Verhältnis 6:1. Nach der Elementaranalyse des Gemisches sind beides 1:1-Addukte. Das Gemisch liefert nur ein Hydrolyseprodukt, α -(Bis-methoxycarbonylhydrazino)-phenylacetaldehyd. Reines $\underline{7}$, durch Umkristallisation aus Benzol gewonnen, wird durch eine ν -N-H-Schwingung (3350 cm^{-1}) als Substitutionsprodukt identifiziert. $\underline{7a}$, das nicht frei von $\underline{7}$ erhalten werden konnte, muss das stereoisomere Substitutionsprodukt sein, da die cyclische Struktur, die ebenfalls $\underline{8}$ als Hydrolyseprodukt ergeben würde, anhand des NMR-Spektrums ausgeschlossen werden kann: $\underline{7}$ wie $\underline{7a}$ zeigen ein Singulett (1H) bei tiefem Feld ($\delta = \text{CH}^{\underline{7}} : 6.08, \delta = \text{CH}^{\underline{7a}} : 6.62$ ppm). Bei cyclischer Struktur von $\underline{7a}$ wäre aber ein Dublett bei höherem Feld zu erwarten.



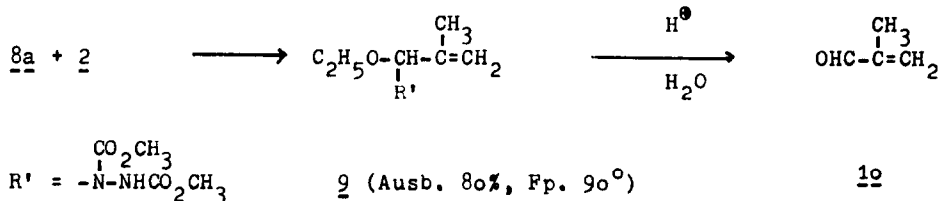
Die Bildung beider Stereoisomeren $\underline{7}$ und $\underline{7a}$ aus der trans-Verbindung $\underline{1c}$ stützt den bisher unbewiesenen polaren Additions-Eliminierungsmechanismus für die addierende Substitution an der Doppelbindung (Weg I).

B. β -disubstituierte Enoläther und Enamine.

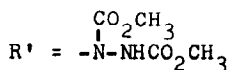
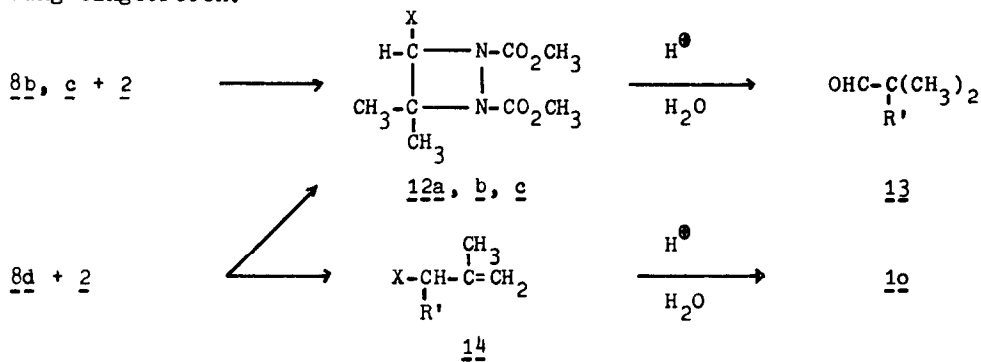


Aethyl-1-isobutenyläther $\underline{8a}$ reagiert mit der Azoverbindung $\underline{2}$ zu dem Substitutionsprodukt $\underline{9}$ (ν -N-H : 3340 cm^{-1}), dessen Struktur durch Elementaranalyse

lyse, NMR-Spektrum und Methacrolein 10 als Hydrolyseprodukt belegt wird.



Die Umsetzung der Isobutylenamine 8b und 8c führt zu den einheitlichen 1:1-Addukten 12a bzw. 12b, bei der Reaktion von 8d entstehen dagegen zwei Verbindungen 12c bzw. 14 im Verhältnis 1:3. Die als zähe Oele anfallenden Addukte 12a und 12b konnten wegen ihrer Hydrolyseempfindlichkeit und ihrer thermischen Instabilität bisher nicht analysenrein isoliert werden. Aus dem gleichen Grunde scheiterte auch die Trennung von 12c und 14. Die Struktur von 12a, 12b und 12c lässt sich wiederum aus ihrem Hydrolyseprodukt, α -(Bis-methoxycarbonylhydrazino)-isobutyraldehyd erkennen: dieser Aldehyd kann nur aus den Diazetidinderivaten entstehen. Neben dem Aldehyd 13 liefert die Hydrolyse des Reaktionsproduktes aus 8d und 2 Methacrolein 10, folglich ist hier neben der Cycloaddition Substitution unter Verschiebung der Doppelbindung eingetreten.



Die Rohprodukte aus 8b und 8c mit 2 liefern den Aldehyd 13 in 77% bzw. 74% Ausbeute bezogen auf das eingesetzte Enamin.

Zusätzliche Sicherung der Diazetidinstruktur für 12a - c ist durch das NMR-Spektrum möglich. Neben den Signalen der Carbomethoxygruppen und des Substituenten X werden die Singulets des Ringprotons und zweier Methylgruppen be-

obachtet. (12a : $\delta_{H_X} = 4.73$; $\delta_{2CH_3} = 1.41$; 12b : $\delta_{H_X} = 4.45$; $\delta_{2CH_3} = 1.45$;
12c : $\delta_{H_X} = 5.40$; $\delta_{2CH_3} = 1.63, 1.32$ ppm)

Die vorliegenden Ergebnisse lassen eine grobe Abschätzung des zu erwartenden Reaktionsproduktes bei der Umsetzung elektronenreicher Olefine mit Azodicarbonsäureestern zu.

Vergleicht man die Fälle, bei denen nur Cycloaddition (II) oder direkte substituierende Addition an der Doppelbindung (I) möglich ist, so scheint bei Vinylverbindungen $XCH=CH_2$ (5) die 2+2-Cycloaddition den günstigsten Reaktionsweg darzustellen. Dagegen erfolgt die Reaktion mit den in α - oder β -Stellung zu X monosubstituierten Verbindungen $XRC=CH_2$ (wie α -Methoxy- bzw. α -Methylanilinostyrol (4)) bzw. $XCH=CHR$ (wie 1c) offenbar bevorzugt unter substituierender Addition an der Doppelbindung (nach I). Ist jedoch Umsetzung nach I nur durch Angriff des Azoesters in der für einen elektrophilen Angriff ungünstigen α -Stellung zum Donator X möglich, wie bei den in β -Stellung disubstituierten Enaminen 8c und 8d, so erweist sich die Cycloaddition (II), die durch formalen Angriff in β -Stellung erfolgen kann, überlegen.

Der Geltungsbereich der Umsetzung nach I und II wird begrenzt, wenn allylständige Protonen bei Verbindungen des Typs $XHC=CHR$ oder $XCH=CRR$ (R = Alkyl) die Möglichkeit der "Enreaktion" (III) eröffnen. So reagieren die Enoläther 1a, 1b und 8a nach dem Schema der Enreaktion. Auch hier wird die Konkurrenz von polaren Faktoren bestimmt: mit zunehmendem Donatorvermögen der Gruppe X ($OR < NCH_3C_6H_5 < NCH_3C_6H_{11}$) gewinnt die Reaktion, die unter primärem Angriff des Elektrophilen in β -Stellung erfolgen kann, hier die Cycloaddition, an Bedeutung.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung, Herrn Prof. Kresze für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit.

Literatur:

- (1) R. Huisgen und H. Pohl, Chem. Ber. 93, 527 (1960)
- (2) W. A. Thaler und B. Franzus, J. Org. Chem. 29, 2226 (1964)
- (3) B. T. Gillis und P. E. Beck, J. Org. Chem. 28, 3177 (1963)
- (4) vergl. Zitat 3 und 4 der vorhergehenden Mitteilung
- (5) vergl. vorhergehende Mitteilung