

ZUR REAKTION DES SYSTEMS Pb-IV-ACETAT-(CH₃)₃ SiN₃ MIT OLEFINEN

E. Zbiral und K. Kische

Organisch Chemisches Institut der Universität Wien

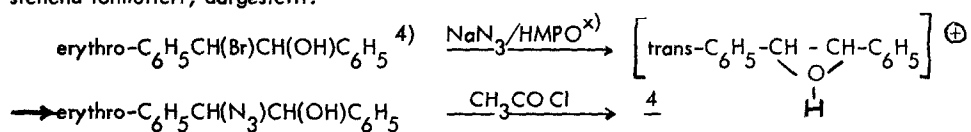
(Received in Germany 2 January 1969; received in UK for publication 24 February 1969)

Wie wir erst kürzlich zeigen konnten¹⁾, gelingt es ohne Schwierigkeit, die Acetatreste in Pb-IV-acetat unter aprotischen Bedingungen mittels CH₃COCl oder (CH₃)₃ SiCl durch Cl zu ersetzen. Die auf diese Weise entstehenden Cl-hältigen Pb-IV-Verbindungen Pb(OAc)_{4-n}Cl_n eignen sich sowohl zur Cl-Anlagerung an Doppelbindungen und Dreifachbindungen als auch zur gezielten Monochlorierung von Ketonen. In Weiterverfolgung des sich hier abzeichnenden Themenkreises wählten wir das im Titel der Arbeit angeführte Trimethylsilylazid aus und überprüften, ob auch ein Transfer von Azidresten unter Bildung von Pb(OAc)_{4-n}(N₃)_n möglich wäre und ob in weiterer Folge eine oxydative Übertragung der genannten N-Funktion auf ein olefinisches Substrat stattfände. Das ist in der Tat der Fall. Wie man aus den in der Tabelle angeführten Modellbeispielen entnehmen kann, bilden sich einerseits 1,2-Diazidoverbindungen und andererseits 1-Azido-2-acetoxyverbindungen als Hauptreaktionsprodukte. Bemerkenswert erscheint uns das stereochemische Resultat bei der Umsetzung des trans-Stilbens mit Pb(OAc)_{4-n}(N₃)_n. Während die Anlagerung zweier Azidreste vorwiegend nach dem cis-Schema unter Bildung von racemischen 1,2-Diazido-1,2-diphenyläthan 1 erfolgt (75 %) und nur in untergeordneter Menge das mesoide 1,2-Diazido-1,2-diphenyläthan 2 (F.p. 93 - 96°) entsteht, kehrt sich das stereochemische Verhältnis bei der gleichzeitigen Anlagerung eines Azid- und eines Acetoxyrestes gerade um. Hier überrundet die trans-Anlagerung die cis-Addition um den Faktor 3. Eine ganz analoge Situation beobachteten wir übrigens auch bei der Reaktion von Pb(OAc)_{4-n}Cl_n mit trans-Silben¹⁾.

Tabelle:

Olefin	Diazidprodukt	Acetoxyazidprodukt	Nebenprodukte
trans-Stilben	C ₆ H ₅ -CH(N ₃)- -CH(N ₃)-C ₆ H ₅ 42 % d, l <u>1</u> 70% meso <u>2</u> 30%	C ₆ H ₅ -CH(OAc)- -CH(N ₃)-C ₆ H ₅ 42 % erythro <u>3</u> 75% threo <u>4</u> 25%	C ₆ H ₅ -CO-CO-C ₆ H ₅ C ₆ H ₅ CN C ₆ H ₅ CHO
Styrol	C ₆ H ₅ -CH(N ₃)-CH ₂ (N ₃) <u>5</u> 39%	C ₆ H ₅ -CH(OAc)-CH ₂ (N ₃) <u>6</u> 31%	C ₆ H ₅ -CO-CH ₂ (N ₃) ²⁾ C ₆ H ₅ CHO HCN
n-Hexen-1	C ₄ H ₉ -CH(N ₃)- -CH ₂ (N ₃) <u>7</u> 43%	C ₄ H ₉ -CH(OAc)-CH ₂ (N ₃) ⁸⁾ +C ₄ H ₉ -CH(N ₃)-CH ₂ (OAc) ⁹⁾ 29%	_____

Mit Styrol und 1-Hexen erhielten wir, wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, analoge Ergebnisse. Hier ist allerdings die Bildung von zwei konstitutionsisomeren vicinalen Acetoxy-azidoverbindungen, wie die Produkte 8 und 9 zeigen, möglich. Die in der Tabelle angeführten Nebenprodukte weisen auf Folgereaktionen hin, welche, wie wir vermuten, ihren Ausgang bei den 1-Acetoxy-2-azidoverbindungen nehmen. Die mesoide Diazidoverbindung 2 wurde durch katalytische Hydrierung in die entsprechende Diaminoverbindung (F.p. 113 - 7°) überführt und mit einer authentischen Probe (F.p. 119 - 20°³) verglichen. Das Mengenverhältnis der beiden Diazidoverbindungen 1 und 2, welche bei der Chromatographie an Kieselgel (Benzol-Petroläther = 4 : 1) als Gemisch anfallen, ließ sich aus dem Intensitätsverhältnis der Singlettsignale für -CH(N₃)-CH(N₃)- ermitteln (mesoide Verbindung 2 : $\delta = 4,62$ ppm, racemische Verbindung 1 : $\delta = 4,57$ ppm). Von den beiden Stereoisomeren 3 und 4 - diese fallen unter gleichen Chromatographiebedingungen ebenso als Gemisch an - wurde die Erythroverbindung 4 wie nachstehend formuliert, dargestellt.



Auch hier konnten wir das Verhältnis von 3 und 4 durch Vergleich der Signalstärke der Protonen der Acetoxygruppen ermitteln (3 : $\delta = 2,06$ ppm und 4 : $\delta = 1,92$ ppm). Die Verbindungen 5 und 6 ließen sich ebenso an Kieselgel ohne Schwierigkeit auftrennen (Petroläther : Aceton = 9 : 1). An Kieselgel wurde auch 7 vom Gemisch der beiden Konstitutionsisomeren 8 und 9 abgetrennt (Benzol : Aceton = 9 : 1).

Für die Unterstützung unserer Arbeiten sind wir der J. R. GEIGY A. G. B a s e l zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1) E. Zbiral und K. Kisch, *Tetrahedron* im Druck
- 2) H. Bretschneider und H. Hörmann, *Mh. Chem.* 84, 1021 (1953)
- 3) A. Dornow, K. J. Fust und H. D. Jordan, *Chem. Ber.* 90. 2124 (1957)
- 4) H.O. House, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 3070 (1955).

Das jeweils sich bildende Pb(N₃)₂ bzw. Pb(OAc)(N₃) fällt während der Rührung als feinkristalliner Niederschlag an, der nach Zusatz von Wasser unter entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen abgetrennt wird.

^x) = Hexamethylphosphorsäureamid