

GRUPPENAUSTAUSCHREAKTIONEN: METHYLENAUSTAUSCH IN ACRYLSÄUREDERIVATEN  
DURCH EINE MEHRSTUFENREAKTION<sup>1,2</sup>

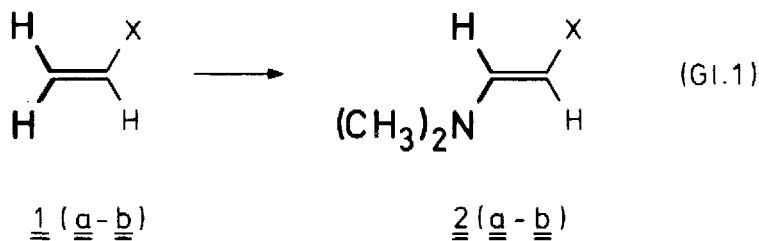
Johannes Schmetzer, Karl P. Krenkler und Jörg Daub<sup>\*)</sup>

Chemisches Institut der Universität Regensburg

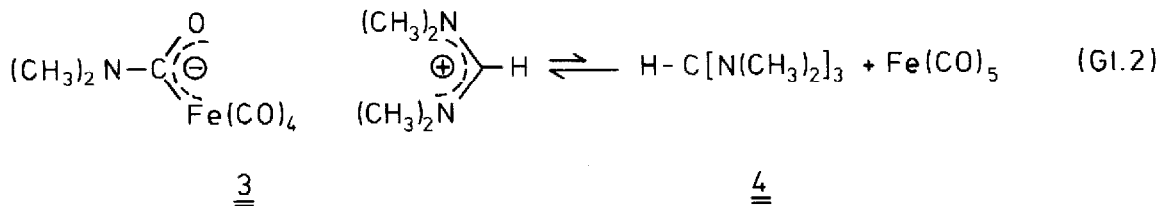
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

(Received in Germany 13 September 1976; received in UK for publication 23 September 1976)

Wittig-Reaktion (Austausch von O gegen CR<sub>2</sub>)<sup>3)</sup> oder Olefinmetathese (Austausch von CR<sub>2</sub> gegen CR'<sub>2</sub>)<sup>4)</sup> als wichtige Gruppenaustauschreaktionen verlaufen über Mehrzentrenmechanismen mit cyclischen Zwischenstufen. Der im folgenden beschriebene Austausch von Methylen (=CH<sub>2</sub>) gegen Dimethylaminomethylen (=CHN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) in Acrylsäurederivaten (Gl. 1) unterscheidet sich charakteristisch von obigen Reaktionen.

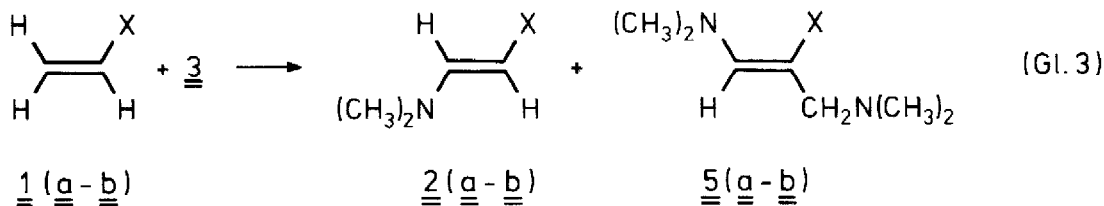


Das Carbamoyltetracarbonylisen-Anion in Komplex 3 kann als Amiddonor wirken, dies zeigt sich in der Amidübertragung auf den Acceptor Tetramethylamidinium unter Bildung von Trisdimethylaminomethan 4. (Gl. 2)<sup>5)</sup>. Bei der Umsetzung mit



<sup>\*)</sup> Korrespondenzautor

den Acrylsäurederivaten 1, die ebenfalls Eigenschaften eines schwachen Amid-acceptors besitzen, entstehen unter den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen die Enamine 2 und 5 (Gl. 3).



a: X = CN;      b: X = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

Tabelle 1: Umsetzung 1 + 3 → 2 + 5 [a]

<u>1</u>	Reaktionsbedingungen		Ausbeute (%)	
	Temp. (°C)	Zeit (h)	<u>2</u>	<u>5</u>
<u>a</u> X=CN	60-70	2	5	51
<u>a</u> X=CN	80	3	32	38
<u>b</u> X=CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	100	2	32	--

[a] 1 im Überschuß, Ausbeute bezogen auf 3.

Setzt man Trisdimethylaminomethan 4<sup>6)</sup> direkt mit den Acrylsäurederivaten 1 um, reagiert 1a zu einem Polyacrylnitril, mit Acrylsäuremethylester 1b und 4 konnte dagegen ebenfalls die Reaktion Gl. 3 nachgewiesen werden<sup>7)</sup>.

Die Strukturen von 2 wurden durch den Vergleich mit Literaturdaten gesichert, die Strukturnachweise für 5<sup>8)</sup> ergeben sich aus den spektroskopischen Daten in Tabelle 2 und aus der Elementaranalyse.

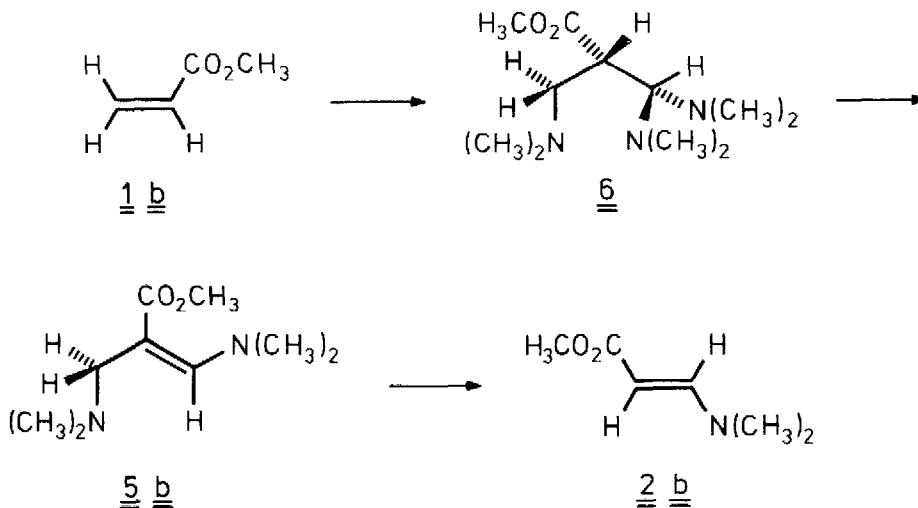
Tabelle 2: Strukturdaten der 1,3-Diaminpropene 5.

<u>5a</u>	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , δ in ppm): 6.37 (s, 1H, =C-H), 3.1 (s, 6H, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 2.88 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ), 2.17 (s, 6H, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ). MS (70 eV, Tq=80°C): m/e 153 (M), 109 (M-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 58 (M-C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> ).
<u>5b</u>	<sup>1</sup> H-NMR (CCl <sub>4</sub> , δ in ppm): 7,3 (s, 1H, =C-H), 3,53 (s, 3H, O-CH <sub>3</sub> ), 3,1 (s, 3H, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 3,04 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ), 2,08 (s, 3H, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ). MS (70 eV, Tq=80°C): m/e 186 (M), 158 (M-OCH <sub>3</sub> ), 142 (M-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ).

Als mögliche Reaktionsmechanismen für die Bildung von 2 aus 1 und 3 kommen die Substitution von 2-H in den Acrylsäurederivaten durch N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> über metallorganische Zwischenstufen<sup>9)</sup> oder eine Methylenaustauschreaktion in Frage. Der tatsächliche Reaktionsablauf wurde aus Untersuchungen mit dem Acrylsäuremethyl-

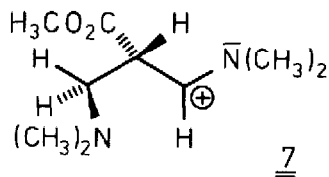
ester 1b abgeleitet. Das Ergebnis ist eine mehrstufige Methylen austauschreaktion, deren Ablauf in Schema 1 zusammengefaßt ist.

Schema 1: Reaktionsablauf des Austausches  $\text{CH}_2/\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$  in Acrylsäurederivaten

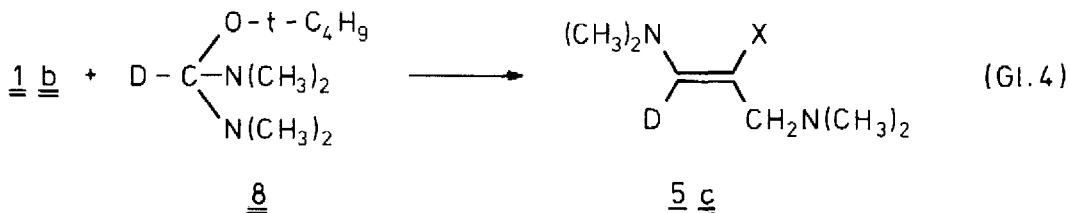


Folgende Beobachtungen stützen diese Gruppenaustauschreaktion:

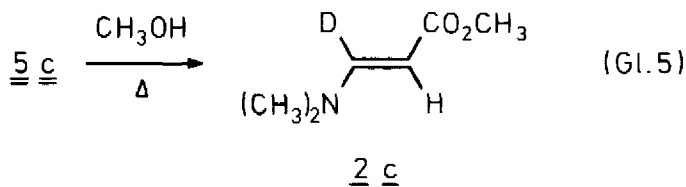
- a) 5b wird durch Erhitzen in Methanol oder durch Katalyse mit Kieselgel quantitativ in 2b umgewandelt. Als Reaktionsmechanismus muß eine elektrophile Substitution über 7 und Austrittsgruppe Methylendimethyliminium angenommen werden.



- b) Das bei der Umsetzung von 1a und 3 (Tabelle 1) entstehende Reaktionsgemisch 2a und 5a ist in seiner Zusammensetzung temperaturabhängig. Dabei entsteht bei höherer Temperatur 2a auf Kosten von 5a.
- c) Aus monodeuteriertem t-Butoxybisdimethylaminomethan 8<sup>10,11</sup> und 1b wurde das Propen 5c (Gl. 4) synthetisiert. Durch Erhitzen von 5c in Metha-



no1 (Gl. 5) entsteht 2c in quantitativer Ausbeute. Die Deuteriummarkie-



rungen wurden dabei durch Massenspektrometrie und Protonenresonanzspektroskopie gesichert.

- 1) Diese Untersuchungen werden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
- 2) Ausschnittweise vorgetragen 25. IUPAC KONGRESS, Jerusalem 1975, Abstract S. 69.
- 3) A.W.Johnson, Ylid Chemistry, Academic Press, New York und London 1966.
- 4) N.Calderon, E.A.Ofstead und W.A.Judy, Angew.Chem. 88,433 (1976), Angew. Chem. Internat. Edit. 15,401(1976).
- 5) J.Schmetzer, J.Daub und P.Fischer, Angew.Chem. 87,489(1975), Angew.Chem. Internat. Edit. 14,487 (1975).
- 6) H.Bredereck, F.Effenberger, T.Brendle und H.Muffler, Chem.Ber. 101,1885 (1968), H.Weingarten und W.A.White, J.Amer.Chem.Soc. 88,850(1966).
- 7) Das unterschiedliche Verhalten von 3 und 4 gegenüber Acrylnitril 1a könnte auf der verminderten Stationärkonzentration von 4 in 3<sup>5)</sup> und der erhöhten Amidiniumkonzentration in 3 beruhen.
- 8) Die Zuordnung als Z-Diastereomer wird aus <sup>1</sup>H-NMR-Messungen mit Eu(fod)<sub>3</sub> abgeleitet.
- 9) Vgl. H.A.Dieck und R.F.Heck, J.Amer.Chem.Soc. 96,1133(1974).
- 10) Synthese von t-Butoxybisdimethylaminomethan: H.Bredereck, G.Simchen, S.Rebsdats, W.Kantlehner, P.Horn, R.Wahl, H.Hoffmann und P.Grieshaber, Chem.Ber. 101,41(1968).
- 11) Die monodeuterierte Verbindung 8 wurde durch folgende Reaktionssequenz synthetisiert:

