

Abb. 2. Energien [kcal/mol] und Geometrien [Å, Grad] für die Isomerisierung von HP-PH auf dem MP3/6-31C^{**}//6-31C^{**}- und dem CI(S+D+Q)/6-31G^{**}//6-31G^{**}-Niveau (eingeklammert; Ausnahme: Rotations-Übergangszustand). Siehe auch die Berechnungen der auf dem 3-21G-Niveau optimierten Geometrien: T.-K. Ha, M. T. Nguyen, P. Ruelle. *Chem. Phys.* 87 (1984) 23.

Nach ab-initio-Berechnungen ist die Energieschwelle für die Isomerisierung von Diphosphen in Abwesenheit der genannten Metalle recht hoch; dabei wird der Rotations- vor dem Inversions-Übergangszustand bevorzugt (Abb. 2). Durch die Komplexbildung könnte die Rotationsbarriere sowohl sterisch als auch elektronisch erniedrigt werden.

Eingegangen am 9. Oktober 1984 [Z 1033]

- [1] a) M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1495; b) H. Vahrenkamp, D. Wolters, *Angew. Chem.* 95 (1983) 152; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 154.
- [2] Einige physikalische Daten der Komplexe: **2a**: $\text{Fp} = 166^\circ\text{C}$, $\delta(\text{P}) = 500.9$, 412.3 (AB, $^1\text{J}(\text{PP}) = 517.6$ Hz), UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 460$ nm; **3a**: 136°C , $\delta = 393.9$, 384.9 (603.0 Hz), 473 nm; **2b**: 163°C , $\delta = 486.3$, 395.0 (518.0 Hz), 435 nm; **3b**: 123°C , $\delta = 398.4$, 359.0 (585.9 Hz), 456 nm; **2c**: 177°C , $\delta = 461.9$, 352.4 (528.8 Hz), 436 nm; **3c**: 128°C , $\delta = 393.1$, 322.4 (576.8 Hz), 459 nm. Anmerkung bei der Korrektur (18. 2. 85): In der Zwischenzeit fanden wir eine neue Synthese für **2**: M. Yoshifuji, T. Hashida, K. Shibayama, N. Inamoto, *Chem. Lett.*, im Druck.
- [3] a) M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4587; 104 (1982) 6167; b) M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, T. Matsushita, K. Nishimoto, *ibid.* 105 (1983) 2495.
- [4] A. M. Caminade, M. Verrier, C. Ades, N. Paillous, M. Koenig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 875.
- [5] H. J. Plastas, J. M. Stewart, S. O. Grim, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 4326.

Synthese und Reaktionen von 4-Azido-3-methyl-1,2-butadien**

Von Klaus Banert*

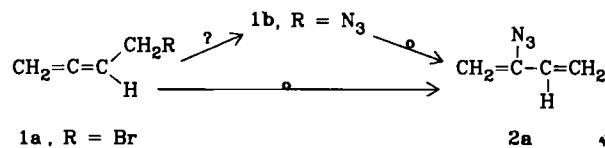
Vinylazide interessieren aufgrund ihrer vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten^[1]. Die gebräuchlichste Synthesemethode^[2] – Halogenazid-Addition an ein Alken mit anschließender Halogenwasserstoff-Eliminierung – liefert bei 1,3-Butadienen nur teilweise befriedigende Ergebnisse^[3,4].

[*] Dr. K. Banert

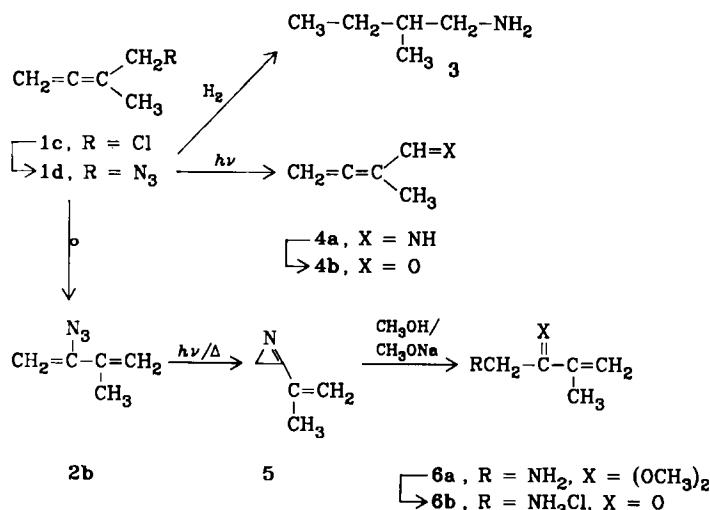
FB 8, Organische Chemie II, Universität-GH
Postfach 10 12 40, D-5900 Siegen 21

[**] Reaktionen ungesättigter Alkylazide, I. Mitteilung.

Kürzlich ist über die mit einer Allylumlagerung verbundene Synthese von 2-Azido-1,3-butadien **2a** aus 4-Brom-1,2-butadien **1a** berichtet worden^[5]. Die postulierte Zwischenstufe **1b** konnte nicht isoliert werden.



Unabhängig davon haben eigene Untersuchungen gezeigt, daß sich 4-Chlor-3-methyl-1,2-butadien **1c**^[6] mit Natriumazid in wäßrig-ethanolischer Lösung quantitativ zu 2-Azido-3-methyl-1,3-butadien **2b** umsetzt (Tabelle 1)^[7]. Bricht man die Reaktion nach kurzer Zeit ab und arbeitet rasch und schonend auf, so läßt sich jedoch neben **2b** und noch nicht umgesetztem **1c** die Zwischenstufe 4-Azido-3-methyl-1,2-butadien **1d** isolieren (Tabelle 1). Wesentlich effizienter ist **1d**^[8] aus Tributylhexadecylphosphoniumazid^[9] und **1c** zu erhalten. Offensichtlich reagieren die Halogenide **1a** und **1c** nicht $\text{S}_{\text{N}}2'$ -artig, sondern unter direkter Substitution und anschließender rascher Allylumlagerung.



Die quantitative Umlagerung **1d**–**2b** wurde in Chloroform zwischen 20 und 60°C $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Die Aktivierungsparameter der Reaktion 1. Ordnung betragen: $\lg A = 10.54$, $E_a = 85.9$ kJ/mol, $\Delta H_{298}^+ = 83.5$ kJ/mol, $\Delta S_{298}^+ = -51.5$ J mol $^{-1}$ K $^{-1}$. Mit zunehmender Lösungsmittelpolarität steigt die Reaktionsgeschwindigkeit nur geringfügig; relative Reaktivitäten bei 41°C : $[\text{D}_2]\text{Cyclohexan}$ 1.00, CDCl_3 2.73, 70 Gew.-% $[\text{D}_6]\text{Aceton}/\text{D}_2\text{O}$ 4.59. Ähnlich wie bei der Umlagerung einfacher Allylazide^[10] schließen die stark negative Aktivierungsentropie und der minimale Lösungsmitteleinfluß einen ionischen Mechanismus aus. Die Reaktion **1d**–**2b** könnte über bicyclische Triazoline ablaufen^[10] oder als Hetero-Cope-Umlagerung gedeutet werden^[11].

In **1d** sind erstmalig ein Allensystem und eine Azidgruppe über ein Kohlenstoffatom verknüpft. Die Struktur wird nicht nur durch die spektroskopischen Daten (Tabelle 1), sondern auch durch die Hydrierung zu **3** gesichert. Die Photolyse von **1d** liefert das Imin **4a**, dessen Hydrolyse zum Aldehyd **4b** führt^[12,13].

Thermolyse oder Photolyse von **2b** ergibt das Azirin **5**^[14]. Dieses läßt sich zum Aminoacetal **6a** öffnen, das durch Hydrolyse das Oxoammoniumsalz **6b** zugänglich

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der neuen Verbindungen **1d**, **2b**, **4a**, **5**, **6a** und **6b**.

- 1d**: IR (CCl₄): ν = 2990, 2930, 2860, 2100, 1955, 1580, 1430, 1370, 1330, 1300, 1265, 1230, 985, 955, 910, 880, 855 cm⁻¹; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.43 (t, J = 3.2 Hz, 3H), 3.17 (t, br, 2H), 4.51 (tq, J = 2.3, 3.2 Hz, 2H); ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 16.1 (q), 54.3 (t), 75.7 (t), 94.7 (s), 207.3 (s); GC-MS (70 eV): m/z 109 (M^+ , 0.4%), 81 ($M^+ - N_2$, 69), 66 ($M^+ - HN_3$, 6), 54 (6), 53 (13), 51 (6), 42 (12), 41 (100), 40 (13), 39 (42)
- 2b**: IR (CCl₄): ν = 2990, 2960, 2940, 2180, 2120, 2080, 1580, 1460, 1440, 1390, 1330, 1300, 1265, 1140, 915, 845 cm⁻¹; ¹H-NMR (80 MHz, C₆D₆): δ = 1.59 (ddd, J = 1.45, 0.75, 0.25 Hz, 3H), 4.53 (ddq, J = 2.33, 1.69, 0.68, 0.25 Hz, Z-1-H), 4.71 (ddd, J = 2.33, 0.73, 0.71 Hz, E-1-H), 4.84 (ddq, J = 1.70, 1.69, 0.73, 1.45 Hz, E-4-H), 5.49 (ddq, J = 1.70, 0.71, 0.68, 0.75 Hz, Z-4-H); ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 19.7 (q), 98.3 (t), 115.2 (t), 137.2 (s), 146.0 (s); GC-MS (70 eV): m/z 81 ($M^+ - N_2$, 73%), 66 ($M^+ - HN_3$, 7), 54 (7), 53 (16), 51 (7), 42 (12), 41 (100), 40 (20), 39 (53), 38 (7)
- 4a**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.92 (t, J = 2.9 Hz, ca. 3H), 5.03 (m, 2H), 8.02 (s, br, 1H)
- 5**: IR (CCl₄): ν = 3100, 3050, 2980, 2960, 2920, 2900, 1730 (C=N), 1620, 1460, 1440, 1380, 1340, 1195, 990, 930, 630 cm⁻¹; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.43 (s, 2H), 1.81 (dd, J = 1.0 + 1.6 Hz, 3H), 5.36 (m, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 16.9 (q, J = 126 Hz), 20.6 (t, 180 Hz), 128.6 (t, 160 Hz), 132.2 (s, 166.9 (s); GC-MS (70 eV): m/z 81 ($M^+ - N_2$, 100%), 55 (17), 41 (95)
- 6a**: IR (CCl₄): ν = 3400 br, 3100, 2960, 2840, 1450, 1185, 1135, 1090, 1055, 970, 920 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.20 (br, Lage konzentrationsabhängig, ca. 2H), 1.70 (m, 3H), 2.75 (s, 2H), 3.17 (s, 6H), 5.19 (m, 1H), 5.30 (m, 1H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18.7 (q), 42.3 (t), 48.6 (q), 103.7 (s), 117.3 (t), 141.3 (s)
- 6b**: Weiße Kristalle, F_p = 142°C (Methanol/Essigester); IR (KBr): ν = 3420 br, 2980 br, 1670, 1465, 1385, 1365, 1300, 1120, 1090, 1015, 985, 975, 920, 895 cm⁻¹; ¹H-NMR (D₂O): δ = 1.84 (dd, J = 1.5 + 0.9 Hz, 3H), 4.35 (s, 2H), 6.08 (m, 2H); ¹³C-NMR (Dioxan/D₂O 1:9): δ = 17.0, 45.2, 130.0, 142.0, 196.0

macht^[15]. Die Hydrierung an der CC-Doppelbindung zu 3-Methyl-2-oxobutylammoniumchlorid^[16] stützt die Konstitution von **6b**. Verzichtet man bei der Sequenz **1c** → **1d** → **2b** → **5** → **6a** → **6b** auf die Isolierung der Zwischenprodukte, so steigen die Ausbeuten erheblich^[17].

Die Reaktionen **1d** → **4a** und **1d** → **2b** weisen **1d** als typisches Azid mit Allylstruktur aus. Dagegen läßt sich der nützliche Azirinvorläufer **2b** als „inneres“^[11] Vinylazid auffassen.

Eingegangen am 5. November 1984 [Z 1059]

- [1] G. Smolinsky, C. A. Pryde in S. Patai: *The Chemistry of the Azido Group*, Wiley-Interscience, London 1971, S. 555; G. L'abbé, *Angew. Chem. 87* (1975) 831; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 775.
- [2] G. L'abbé, A. Hassner, *Angew. Chem. 83* (1971) 103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 98.
- [3] A. Hassner, J. Keogh, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1575.
- [4] Neben Folgeumlagerungen der Halogenallylazide tritt bei unsymmetrisch substituierten Dienen das Problem der Regioselektivität auf.
- [5] H. Priebe, *Angew. Chem.* 96 (1984) 728; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 736.
- [6] E. D. Bergmann, D. Herrman, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 4013.
- [7] **2b**: 3.9 g (38 mmol) **1c** und 5.0 g (77 mmol) Natriumazid in 10 mL Ethanol und 15 mL Wasser werden unter Lichtausschluß 6 d bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Man gießt auf Eiswasser, extrahiert mit Ether (3 x), wäscht die organische Phase mit Wasser (3 x), trocknet über MgSO₄ und destilliert den Ether ab. Zurückbleibendes **2b** (4.1 g, 99%) kann nach gaschromatographischer Reinigung (PGC) als farblose, lichtempfindliche Flüssigkeit isoliert werden.
- [8] **1d**: In einer unterkühlte Schmelze von 1.5 g (3.2 mmol) Tributylhexadecylphosphoniumazid werden bei ca. 30°C 0.22 g (2.1 mmol) **1c** getropft. Nach 25 min Rühren bei Raumtemperatur wird auf -196°C abgekühlt und umkondensiert. Man erhält 215 mg (92%) **1d** + **2b** (82:18) als farblose Flüssigkeit; nach PGC liegt **1d** mit 97% Reinheit vor.
- [9] D. Landini, A. Maia, F. Montanari, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2796; *Now. J. Chim.* 3 (1979) 575; K. Banert, W. Kirmse, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3766.
- [10] A. Gagneux, S. Winstein, W. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5956.
- [11] C. A. van der Werf, V. L. Heasley, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 3534.
- [12] Photolyse von **1d** in Chloroform (0°C, 7-20 h, Quecksilberbrenner Q 81 (Hanau), Pyrex-Filter) ergibt 2-Methyl-2,3-butadien-1-imin **4a**.
- [13] H. Schelhorn, H. Frischleder, S. Hauptmann, *Tetrahedron Lett.* 1970, 4315.

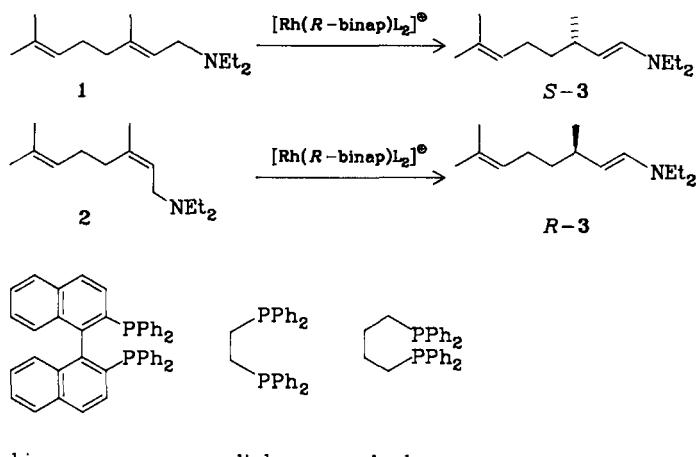
- [14] Thermolyse von **2b** in Benzol (8 h, 100°C) oder Photolyse in Chloroform, Benzol oder Methanol (20°C, 1-2 h) ergibt 3-(1-Methylethenyl)-2-H-azirin **5** in 84-93% Ausbeute.
- [15] Umsetzung von **5** mit CH₃OH/CH₃ONa und Aufarbeitung mit Wasser/Ether ergibt 2,2-Dimethoxy-3-methyl-3-butienylamin **6a**. - Behandlung einer Lösung von **6a** in CH₃OH/CH₃ONa mit 2proz. Salzsäure ergibt 3-Methyl-2-oxo-3-butienylammoniumchlorid **6b**.
- [16] H. Bader, J. D. Downer, *J. Chem. Soc.* 1953, 1636; H. Guglielmi, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* 349 (1968) 1733; *Chem. Abstr.* 70 (1969) 68301 z.
- [17] Werden konzentrierte Etherlösungen von **2b** (aus **1c** → **2b**) mit Chloroform verdünnt und photolysiert, so läßt sich **5** in 83% Ausbeute (bezogen auf **1c**) gewinnen. Die direkte Photolyse von **2b** (16 h) in CH₃OH/CH₃ONa (ca. 2proz.) liefert bei wäßriger Aufarbeitung **6a** (96% Ausbeute) und bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure **6b** (73% Ausbeute).

Bis(*R*)-(+)-binap)rhodium(I)-perchlorat, ein hochwirksamer Katalysator für die asymmetrische Isomerisierung von Allylaminen

Von Kazuhide Tani*, Tsuneaki Yamagata, Yoshitaka Tatsuno, Yuriko Yamagata, Ken-ichi Tomita, Susumu Akutagawa, Hidenori Kumobayashi and Sei Otsuka*

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Kationische Rhodium(I)-Komplexe vom Typ [Rh(bisphosphan)L₂]⁺ (L₂ = Dien oder zwei Lösungsmittelmoleküle) katalysieren die Isomerisierung von Allylaminen zu (*E*)-Enaminen^[1]. Mit optisch reinem (*R*)-binap als Bisphosphanligand erhielten wir die von Citronellal abgeleiteten Enamine **S-3** und **R-3** mit über 99% ee. Wir fanden nun, daß Bis(binap)-Komplexe **4** sich ebenfalls ausgezeichnet als Katalysatoren für die asymmetrische Isomerisierung eignen.



Der Bis(bisphosphan)komplex **5**^[1c] ist katalytisch nicht aktiv. In Einklang damit führte die Addition eines äquimolaren Anteils binap zum Katalysator [Rh(binap)(dien)]⁺ unterhalb 40°C zu einer starken Verzögerung der Reaktion. Oberhalb 80°C war die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch zufriedenstellend. Diese katalytische Aktivität konnten wir mit dem isolierten Komplex **R-4** bestätigen.

[*] Dr. K. Tani, Prof. Dr. S. Otsuka, Dr. T. Yamagata, Dr. Y. Tatsuno
Department of Chemistry, Faculty of Engineering Science
Osaka University, Toyonaka, Osaka 560 (Japan)
Dr. Y. Yamagata, Prof. Dr. K. Tomita
Faculty of Pharmaceutical Science, Osaka University
Yamadaoka, Suita, Osaka 565 (Japan)
Dr. S. Akutagawa, H. Kumobayashi
Central Research Laboratory, Takasago Perfumery Co. Ltd.
31-36, 5-chome, Kamata, Ohta-ku, Tokyo 144 (Japan)