

Abb. 1. Ausschnitt (m/z 12–17) aus den CA-Massenspektren $C_2H_3N^{\pm}$ -Isomeren. a) **1a** (erzeugt aus $HC\equiv CCONH_2^{\pm}$). b) $H_2C=C-NH^{\pm}$ **2a** (aus $n-C_4H_9CN^{\pm}$). c) $HCCN^{\pm}$. d) H_3CNC^{\pm} . e) $H_2C=N-CH^{\pm}$ (aus $n-C_4H_9NC^{\pm}$). Die CA-Massenspektren wurden an ZAB-3HF (TU Berlin) und ZAB-2F (Universität Utrecht) der Firma Vacuum Generators GmbH aufgenommen.

Die für **1** und **1a** gemachten Beobachtungen werden durch ab-initio-MO-Berechnungen (Tabelle 1) bestätigt und zum Teil ergänzt: Die Isomerisierung von **1** zu dem um 16.1 kcal/mol stabileren Ketenimin **2** erfordert eine Aktivierungsenergie von 155 kcal/mol (3-21G//3-21G); aufwendigere Rechnungen mögen einen etwas kleineren Wert liefern, aber die Barriere dürfte in jedem Fall ausreichen, um eine Isomerisierung **1** → **2** zu verhindern. Isomerisierungen zu den Spezies **3–5** scheiden ebenfalls aus, da diese sehr energiereich sind. Aus Berechnungen folgt auch, daß der Zerfall von **1** in Radikale stark endotherm sein

Tabelle 1. Absolute (E_{tot} [Hartree]) und relative Energien (E_{rel} [kcal/mol]) für neutrales (**1**) und einfach ionisiertes (**1a**) Aminoacetylen sowie für einige Isomere und Zerfallsprodukte mit einem Basissatz 6-31G(d)//6-31G(d) [10] berechnet.

Spezies	E_{tot}	E_{rel}
$HC\equiv CNH_2$ [a] 1	−131.84557	0.0
$H_2C=C-NH$ [a] 2	−131.87126	−16.1
$C\equiv CNH_3$ 3	−131.724450	75.9
$C=C(H)NH_2$ 4	−131.775308	44.1
$HC=C(H)NH$ 5	−130.982298 [b]	89.0
$HC\equiv CNH^{\pm} + H^{\circ}$ [c]	−131.741470	65.3
$HC\equiv C^{\pm} [a] + NH^{\pm} [d]$	−131.707790	86.4
$^{\circ}C\equiv CNH_2 + H^{\circ}$	−131.1943340	95.9
$HC\equiv CNH_2^{\pm}$ 1a	−131.57314	0.0
$H_2C=C-NH^{\pm}$ 2a	−131.60684	−21.1
$C\equiv CNH_3^{\pm}$ 3a	−131.48947	52.5
$C=C(H)NH^{\pm}$ 4a	−131.44186	82.3
$HC=C(H)NH^{\pm}$ 5a	ca. −131.50 [e]	45.0
$HC\equiv CNH^{\pm} + H^{\circ}$	−131.38117	120.4
$HC\equiv C^{\pm} + NH^{\pm} (^1B_1)$ [f]	−131.35861	134.5
$C\equiv CNH_3^{\pm} + H^{\circ}$	−131.36608	129.8

[a] Aus [2d]. [b] Berechnet mit einer 3-21G//3-21G-Basis. [c] $E_{tot}(H^{\circ}) = -0.49823$ Hartree. [d] $E_{tot}(NH_2^{\pm}) = -55.55770$ Hartree. [e] Optimierung ergibt, daß **5a** keinem Minimum der Potentialhyperfläche entspricht, sondern zum Azirin $CH=CHNH^{\pm}$ **6a** cyclisiert. Die für **6a** berechnete Energie ist −131.53174 Hartree. [f] $E_{tot}(NH_2^{\pm}) = -55.20852$ Hartree [2d], $E_{tot}(HCC^{\pm}) = -76.15009$ Hartree [2d].

sollte. Ebenso resultieren für Isomerisierungen und den Zerfall des Radikalkations **1a** beträchtliche Energiebarrieren. Während die Umlagerungen von **1a** in **3a–5a** stark endotherm sein sollten (deshalb wurden die Barrieren gar nicht berechnet), ist die Isomerisierung zu **2a** wohl exotherm (−21.1 kcal/mol), wird aber durch eine Barriere von ca. 90 kcal/mol verhindert. Auch Dissoziationen von **1a** würden das Überwinden hoher Barrieren erfordern, so daß es nicht überrascht, daß das Radikalkation **1a** und das Neutralmolekül **1** in der Gasphase stabil sind. Schließlich sei noch erwähnt, daß die Theorie für die vertikale Ionisation von **1a** zum entsprechenden Singulett-Dikation **1b** eine Ionisationsenergie von 17.1 eV (MP3/6-31G(d)//6-

31G(d)) vorhersagt, für die Ionisation zum Triplet-Dikation eine von 17.9 eV. Unter „charge stripping“-Bedingungen^[9] erhielten wir für die Ionisation von **1a** zu **1b** einen Wert von 17.9 ± 0.1 eV^[11].

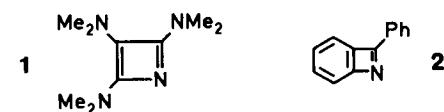
Eingegangen am 30. Mai,
veränderte Fassung am 30. Juni 1986 [Z 1796]

- [1] S. Green, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 32 (1981) 103.
- [2] Ausgewählter Literatur: a) T.-K. Ha, M. T. Nguyen, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 87 (1982) 355; b) L. L. Lohr, Jr., M. Hanamana, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5541; c) S. Saebo, L. Farnell, N. V. Riggs, L. Radom, *ibid.* 106 (1984) 5047; R. A. Whiteside, M. J. Frisch, J. A. Pople: *The Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Archive*, 3. Ausgabe, Pittsburgh, PA, USA 1983.
- [3] B. van Baar, T. Weiske, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 98 (1986) 275; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 282.
- [4] a) F. W. McLafferty (Hrsg.): *Tandem Mass Spectrometry*, Wiley Interscience, New York 1983; b) J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* 20 (1985) 169.
- [5] K. Levensen, H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.* 2 (1983) 77.
- [6] Um Platz zu sparen, wird auf eine Wiedergabe der vollständigen CA-Massenspektren verzichtet.
- [7] a) J. van Thuijl, J. J. van Houte, A. Maquestiau, R. Flammang, C. de Meyer, *Org. Mass Spectrom.* 12 (1977) 196; b) E. K. Chess, R. L. Lapp, M. L. Gross, *ibid.* 17 (1982) 475.
- [8] Ausgewählter Literatur: a) P. O. Danis, C. Wesdemiotis, F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7454; b) P. C. Burgers, J. L. Holmes, A. A. Mommers, J. K. Terlouw, *Chem. Phys. Lett.* 102 (1983) 1; c) P. C. Burgers, J. L. Holmes, A. A. Mommers, J. E. Szulejko, J. K. Terlouw, C. E. C. A. Hop, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 68 (1986) 249.
- [9] Übersicht: W. Koch, F. Maquin, D. Stahl, H. Schwarz, *Chimia* 39 (1985) 376.
- [10] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* 28 (1973) 213.
- [11] **1** und **1a** wurden kürzlich auch von Holmes et al. charakterisiert: J. Buschek, J. L. Holmes, F. P. Lossing, *Org. Mass Spectrom.*, im Druck.

Tri-tert-butylazet – das erste kinetisch stabilisierte Azacyclobutadien**

Von Uwe-Josef Vogelbacher, Manfred Regitz* und Richard Mynott

Vieles ist in den letzten Jahren über Cyclobutadiene^[1] bekannt geworden, aber nur spärlich ist unser Wissen über Azete (Azacyclobutadiene). Bisher konnten nur die beiden thermodynamisch stabilisierten Azete **1**^[2] und **2**^[3] durch Blitzpyrolyse entsprechender Triazine im Gemisch mit anderen Produkten erhalten werden. Alle Versuche, elektronisch unverfälschte Azete herzustellen, waren gescheitert.

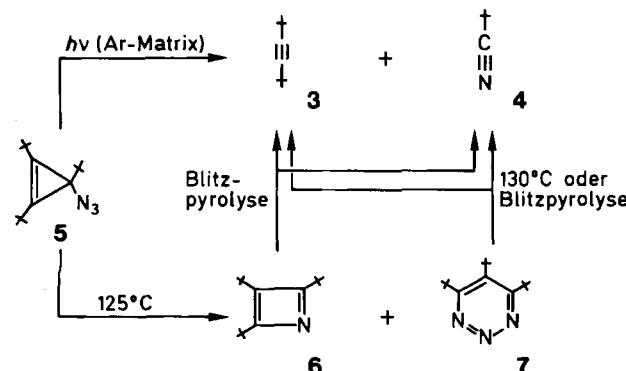


So erhielt man bei der Tieftemperaturbestrahlung^[4, 5] oder auch bei der Blitzpyrolyse^[6] von 1,3-Oxazin-6-onen lediglich Nitrile und Acetylene, die formalen Zerfallsprodukte der erwarteten Azete. Das Gleiche gilt für die ther-

[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. U.-J. Vogelbacher
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern
Dr. R. Mynott
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr

[**] Synthesen mit Cyclobutadienen, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 15. Mitteilung: H. Wingert, G. Maas, M. Regitz, *Tetrahedron*, im Druck.

mische Zersetzung von Dewar-Pyridazinen^[7] oder auch für die Photolyse von Trimethylcyclopropenylazid^[8,9]. Selbst das Azid 5, das die sterischen Voraussetzungen für die Erzeugung des kinetisch stabilisierten Azets 6 mitbringt, liefert unter Matrix-Bedingungen neben N₂ nur die Fragmente 3 und 4^[5,9]. Trotz dieser entmutigenden Ergebnisse haben wir – auf Erfahrungen in der Cyclobutadienchemie gestützt^[10] – die Thermolyse von 5 als Einstieg in die Azetchemie genutzt (Schema 1).



Schema 1.

Erhitzt man das Azid 5^[11] ohne Lösungsmittel auf 125°C und destilliert anschließend im Vakuum, so erhält man als Hauptprodukt das Azet 6 als rotbraune, oxidationsempfindliche Nadeln (Fp = 37°C). Der Destillationsrückstand liefert bei chromatographischer Aufarbeitung als Nebenprodukt noch das Triazin 7^[11] (Fp = 130°C). Die „Azet-Bruchstücke“ 3 und 4 sind im Rohprodukt NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar, entstehen aber quantitativ, wenn man 5 bei 20°C in Pentan photolytisch ($\lambda \geq 280$ nm) zersetzt. Da 6 unter diesen Bedingungen stabil ist, muß die Fragmentbildung vom Tri-tert-butylcyclopropenylnitren (vermutlich Triplett) ausgehen. Somit ist verständlich, daß selbst die Matrix-Photolyse von 5^[5] nicht zum Ziel führen kann. Die Thermolyse 5 → 6 ist deshalb als Synchronreaktion zu interpretieren.

Das Azet 6 ist auch thermisch ungemein stabil; nach mehreren Tagen in [D₈]Toluol bei 100°C ist NMR-spektroskopisch keine Veränderung festzustellen. Unter Blitzpyrolysebedingungen (700°C/5 · 10⁻⁶ mbar) findet dagegen – wie auch in der Cyclobutadienchemie bekannt^[12] – die Cycloreversion 6 → 3 + 4 statt (100%, 1:1). Das gleiche Ergebnis liefert die Thermolyse des Triazins 7 bei 130°C oder auch dessen Blitzpyrolyse.



Die Konstitution des Azets 6 ist elementaranalytisch, massenspektrometrisch und durch Kernresonanzspektroskopie abgesichert^[13]. Im ¹H-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur werden nur zwei tBu-Signale im Intensitätsverhältnis 2:1 beobachtet. Diese Beobachtung lässt, einen rechteckigen Grundzustand vorausgesetzt, auf eine schnelle Valenzisomerie gemäß 6A ⇌ 6B schließen, die durch temperaturabhängige ¹³C-NMR-Spektroskopie bewiesen wurde^[14]. Die Resonanz von C-3 bei $\delta = 134.4$ bleibt im Temperaturbereich von -110°C bis +100°C scharf; die beiden anderen Ringkohlenstoffatome C-2 und C-4 liefern jedoch bei Raumtemperatur ein sehr breites Si-

gnal bei $\delta \approx 181$, das bei +100°C scharf wird und beim Abkühlen auf -110°C in zwei gleich intensive Linien bei $\delta = 158.8$ bzw. 203.7 (C-4 bzw. C-2 in 6A) aufspaltet. Die Lage der letzteren Linie ist mit der des Iminokohlenstoffatoms von Dewar-Pyridinen vergleichbar^[15].

Arbeitsvorschrift

6: 1.25 g (5 mmol) 5 [11] werden unter Argon 90 min auf 125°C (Ölabdempfer) erhitzt, wobei das Thermolysat dunkelbraun wird (IR-Kontrolle, Verschwinden der Azidabsorption bei 2090 cm⁻¹). Kugelrohrdestillation bei 60°C (Ofentemperatur)/0.05 mbar liefert 0.61–0.72 g (55–65%) dunkelbraunes Öl, das augenblicklich in der Vorlage erstarrt; aus wenig Pentan kristallisiert rotbraune Nadeln vom Fp = 37°C.

7: Durch Mitteldruckchromatographie des Destillationsrückstandes mit Petrolether (30–75°C)/Ether (4:1) erhält man 40–60 mg (3–5%) farblose Kristalle vom Fp = 130°C (aus Pentan).

Eingegangen am 6. Juni 1986 [Z 1804]

- [1] Siehe z. B. H. Kimling, A. Krebs, *Angew. Chem.* 84 (1972) 952; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 932; S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda, H. Ona, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8481; G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* 90 (1978) 532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 520.
- [2] G. Seybold, U. Jersak, R. Gompper, *Angew. Chem.* 85 (1973) 918; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 847.
- [3] B. M. Adger, M. Keating, C. W. Rees, R. C. Storr, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 19; B. M. Adger, C. W. Rees, R. C. Storr, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1975, 45.
- [4] G. Maier, U. Schäfer, *Tetrahedron Lett.* 1977, 1053.
- [5] G. Maier, U. Schäfer, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 798.
- [6] T. O. Glasbey, P. W. Manley, R. C. Storr, *J. Chem. Res. (S)* 1981, 162.
- [7] P. Eisenbarth, M. Regitz, *Chem. Ber.* 117 (1984) 445.
- [8] G. L. Closs, A. M. Harrison, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1051.
- [9] Die Vermutung liegt nahe, daß die Fragmentierungsprodukte zumindest teilweise aus Cyclopropenylnitrenen gebildet werden; analoge Reaktion von Cyclopropenylcarbenen: P. Eisenbarth, M. Regitz, *Angew. Chem.* 94 (1982) 935; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 913; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 2016.
- [10] Synthese von Tri-tert-butylcyclobutadiencarbonsäure-tert-butylester durch Thermolyse von Tri-tert-butylcyclopropenyl-diazoessigsäure-tert-butylester: H. Wingert, M. Regitz, *Chem. Ber.* 119 (1986) 244.
- [11] Die Isomerisierung wird in der Literatur ausdrücklich verneint: R. Curci, V. Lucchini, G. Modena, P. J. Kocienski, J. Ciabattoni, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 3149.
- [12] P. Eisenbarth, M. Regitz, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3796.
- [13] 6: IR (NaCl): 2960 (CH), 1569 cm⁻¹ (C=N/C=C); MS (70 eV): m/z 221 (M⁺, 0.7%), 57 [(CH₃)₂C⁶, 100]; ¹H-NMR (200 MHz, 40°C, CDCl₃): $\delta = 1.10$ (s, 9 H, 3-tBu), 1.15 (s, 18 H, 2,4-tBu); ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₆]Toluol, -110°C): $\delta = 203.7$ (s, 1C, C-2), 158.8 (s, 1C, C-4), 134.1 (s, 1C, C-3), 37.3, 34.9 (s, jeweils 1C, 2,4-C(CH₃)₃), 30.5 (s, 1C, 3-C(CH₃)₃), 26.5 (br, 6 C, C-Methyl), 30.5 (3C, C-Methyl); ¹³C-NMR (50.3 MHz, [D₆]Toluol, +100°C): $\delta = 180.9$ (s, 2C, C-2,4), 134.4 (s, 1C, C-3), 35.7 (s, 2C, 2,4-C(CH₃)₃), 30.4 (s, 1C, 3-C(CH₃)₃), 27.1 (6 C, C-Methyl), 30.9 (3C, C-Methyl); UV (Hexan): $\lambda = 320$ nm (breit, $\epsilon = 145$).
- [14] An Tri-tert-butylcyclobutadien gelang dies nur mit der Isotopen-Störungsmethode nach Saunders: G. Maier, H.-O. Kalinowski, K. Euler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 693.
- [15] J. Fink, M. Regitz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1986, 239.

Herstellung chiraler Synthesebausteine aus Aminosäuren und Peptiden durch oxidative elektrolytische Decarboxylierung und TiCl₄-induzierte Umsetzung mit Nucleophilen**

Von Philippe Renaud und Dieter Seebach*

Professor Vladimir Prelog zum 80. Geburtstag gewidmet

Bei der anodischen Oxidation von N-acylierten Aminosäuren A in protischem Medium bilden sich N,O-Acetal-

[*] Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. P. Renaud
Laboratorium für Organische Chemie der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Teil der geplanten Dissertation von P. R., ETH Zürich.