

per wird durch die entsprechenden 24 O-Atome von **3** mit einer „tetraedrischen Verzerrung“ gebildet. Der Grundkörper von **2** kann nicht auf ein Polyeder mit gleichlangen Kanten zurückgeführt werden.

Der Grund dafür, daß **1** und **2** verschiedene volumige Spezies einschließen können, ist durch die Bevorzugung der Verknüpfung von tetragonalen Pyramiden und den *trans*-Effekt der $V=O_{\text{term}}$ -Gruppen gegeben. Bei Polymolybdaten und -wolframaten wird die Bildung von Hohlkugeln nicht beobachtet, weil diese die MO_6 -Oktaederverknüpfung bevorzugen.

Experimentelles

1a: Eine Lösung von 1.16 g (5.0 mmol) $CsVO_3$ in 100 mL H_2O in einem 100-mL-Erlenmeyer-Kolben (Weithals) wird unter Rühren bei 90 °C mit 180 µL (3.7 mmol) Hydraziniumhydroxid (100proz.) versetzt, 1 min gerührt und anschließend 1 h (abgedeckt mit einem Uhrglas) in einem Ölbad von 90–95 °C erwärmt. Die nunmehr dunkelbraune Lösung (pH \approx 8.2) wird unter Rühren tropfenweise mit einer 47 proz. wäßrigen HBr-Lösung auf einen pH-Wert von 7.9–8.0 eingestellt, bis dieser konstant bleibt. Dann wird nochmals 1.5 h im Ölbad bei 90–95 °C aufbewahrt und anschließend innerhalb von 5 h langsam auf 20 °C abgekühlt. Die ausgefallenen schwarzen Kristalle werden abfiltriert, mit 50proz. wäßrigem 2-Propanol gewaschen und auf Filterpapier getrocknet. Ausbeute: 0.2 g.

1b wird analog zu **1a** unter Verwendung von 57proz. wäßriger HI-Lösung hergestellt. Ausbeute: 0.2 g.

Die Kaliumsalze **1c–1e** werden analog zu den Cäsiumsalzen **1a** und **1b** mit KVO_3 hergestellt.

2b: Eine Lösung von 5.0 g (32.5 mmol) $(NMe_4)Br$ in 75 mL H_2O wird bei 60 °C mit 1.0 g (4.3 mmol) $(NH_4)_3[VS_4]$ versetzt und in einem 100-mL-Erlenmeyer-Kolben (Weithals; mit Uhrglas abgedeckt) 16 h bei 60–65 °C (Innentemperatur) auf einer Heizplatte stehengelassen (Farbwechsel von Rotviolett nach Dunkelbraun). Nach Filtration wird die Lösung weiter bei 60–65 °C stehengelassen. Die ausgefallenen schwarzen Kristalle von **2b** werden nach 5 d von der überstehenden nahezu farblosen Lösung abfiltriert, mit H_2O , 2-Propanol, CS_2 und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 0.5 g.

2c: Eine Suspension von 5.88 g (79.6 mmol) Li_2CO_3 in 150 mL H_2O wird unter Rühren bei 70 °C portionsweise mit 12 g (66 mmol) V_2O_5 versetzt (CO_2 -Entwicklung) und 5 min gerührt. Nach Filtration wird die Lösung in einem 300-mL-Erlenmeyer-Kolben unter Rühren bei 90 °C portionsweise mit 1.5 g (11.5 mmol) Hydraziniumsulfat versetzt und anschließend 1 h bei 90 °C (abgedeckt mit einem Uhrglas) auf einer Heizplatte stehengelassen. Nach erneuter Filtration wird die grünlichschwarze Lösung im geschlossenen Gefäß auf 20 °C abgekühlt und unter Schütteln mit 50 mL 2-Propanol versetzt. Bei 5–7 °C fallen innerhalb von 2–3 d schwarze Kristalle aus, die abfiltriert, mit 50proz. wäßrigem 2-Propanol gewaschen und auf Filterpapier getrocknet werden. Ausbeute: 2.5 g.

Charakteristische IR-Absorptionsbanden (Festkörper/CsI-Preßling) für alle Verbindungen mit den Käfigen **1** und für **2a**, **b**: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = ca. 965(vs) ($\nu(V=O_{\text{term}})$), 700, 615(s) ($\nu_a(V-O-V)$), **1**: 980(vs) ($\nu(V=O_{\text{term}})$), 720(m), 655(s) ($\nu_m(V-O-V)$), **2**: magnetische Messungen (Faraday-Waage, mikrokristalline Festkörper): z. B. **1e**: μ_{eff} = 4.5 μ_B (293 K), 3.4 μ_B (81 K); vergleichbare Werte für die übrigen Verbindungen.

Eingegangen am 21. Februar 1990 [Z 3813]

[1] a) V. W. Day, W. G. Klemperer, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5959, zit. Lit.; b) A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, H.-J. Walberg, H. Bögge, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1045; c) A. Müller, M. Penk, E. Krickemeyer, H. Bögge, H.-J. Walberg, *ibid.* **100** (1988) 1787 bzw. **27** (1988) 1719; A. Müller, J. Döring, *ibid.* **100** (1988) 1789 bzw. **27** (1988) 1721; d) A. Müller, J. Döring, H. Bögge, E. Krickemeyer, *Chimia* **42** (1988) 300.

[2] **1a:** $C2/c$, $a = 2237.7(5)$, $b = 1296.8(3)$, $c = 2333.3(5)$ pm, $\beta = 111.54(2)^\circ$, $V = 6298.2 \times 10^6$ pm³, $\mu = 82.8$ cm⁻¹, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 3.25$ g cm⁻³, $R = 0.081$ für 3886 Reflexe ($F_o > 4\sigma(F_o)$). **1b:** $C2/c$, $a = 2239.1(5)$, $b = 1296.0(2)$, $c = 2335.2(5)$ pm, $\beta = 111.41(1)^\circ$, $V = 6308.9 \times 10^6$ pm³, $\mu = 81.2$ cm⁻¹, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 3.30$ g cm⁻³, $R = 0.056$ für 4063 Reflexe ($F_o > 4\sigma(F_o)$). **1c:** $P\bar{1}$, $a = 1249.0(4)$, $b = 1306.5(5)$, $c = 1889.4(7)$ pm, $\alpha = 88.45(3)$, $\beta = 83.65(3)$, $\gamma = 73.56(3)^\circ$, **1d:** $P\bar{1}$, $a = 1251.5(3)$, $b = 1307.0(3)$, $c = 1887.2(3)$ pm, $\alpha = 88.65(2)$, $\beta = 83.72(2)$, $\gamma = 73.57(2)^\circ$. **1e:** $P\bar{1}$, $a = 1253.1(4)$, $b = 1307.4(4)$, $c = 1890.7(8)$ pm, $\alpha = 88.23(3)$, $\beta = 83.40(3)$, $\gamma = 73.42(3)^\circ$ (Von **1c–1e** wurden auch vollständige Röntgenstrukturanalysen durchgeführt). **2b:** $P6_3/mmc$, $a = 1394.3(4)$, $c = 2020.4(8)$ pm, $V = 3401.6 \times 10^6$ pm³, $\mu = 25.6$ cm⁻¹, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.89$ g cm⁻³, $R = 0.100$ für 1056 Reflexe ($F_o > 4\sigma(F_o)$). **2c:** $P2_1/m$, $a = 1240.8(4)$, $b = 2110.3(6)$, $c = 1366.9(5)$ pm, $\beta = 110.81(2)^\circ$, $V = 3346.0 \times 10^6$ pm³, $\mu = 20.7$ cm⁻¹, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 2.15$ g cm⁻³, $R = 0.079$ für

4749 Reflexe ($F_o > 3.92\sigma(F_o)$). – Siemens R3m/V- (**1a–2b**) und Syntex-P2₁-Diffraktometer (**2c**). MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator. – Die Protonen der Anionen in **1a** und **1b** konnten nicht lokalisiert werden. Die aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramme stimmen mit den gemessenen überein. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54498, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

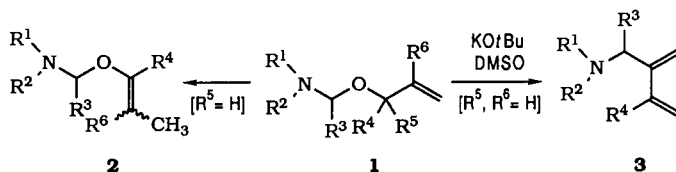
- [3] Auch in $K_{12}[V_{18}O_{42}(Z)] \cdot 16 H_2O$ [G. K. Johnson, E. O. Schlemper, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3645] konnten die Positionen von zwei K^+ -Ionen und fünf H_2O -Molekülen wegen Fehlordnungsproblemen nicht ermittelt und die eingeschlossene Spezies nicht eindeutig identifiziert werden (vgl. [6]).
[4] Entnommen aus R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32** (1976) 751.
[5] **3** liegt in $(NH_4)_8[V_{12}V_6O_{42}(SO_4)] \cdot 25 H_2O$ (**3a**, formale Betrachtung) mit kristallographischer und in $Na_6[H_9V_{18}O_{42}(VO_4)] \cdot 21 H_2O$ (**3b**) mit angenäherter T_d -Symmetrie vor ([1 d]).
[6] M. T. Pope: *Heteropoly and Isopoly Oxometalates* (Inorg. Chem. Concepts **8**) Springer, Berlin 1983.
[7] In der Festkörperstruktur eines Polyoxocuprates (R. Kipka, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch. B* **32** (1977) 121, 124) liegt bemerkenswerterweise eine ähnliche Konstellation für ein eingeschlossenes Cl^- -Ion vor. Weitere Untersuchungen deuten außerdem darauf hin, daß in **3** unter Erhalt der 24-O-Koordination formal einige $V=O_{\text{term}}$ -Gruppen durch jeweils eine As-O-As-Einheit ersetzt sein können (A. Müller, J. Döring, unveröffentlicht).
[8] Die Bindungswertsummen für die V-Atome $\sum(d(V-O)/178)^{-5.15}$ betragen 4.25–4.68 (**2a**), 4.01–4.67 (**2b**), 4.08–4.96 (**2c**; vgl. I. D. Brown, Kang Kun Wu, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32** (1976) 1957).
[9] a) D. L. Kepert: *Inorganic Stereochemistry* (Inorg. Chem. Concepts **6**) Springer, Berlin 1982; b) N. W. Johnson, *Can. J. Math.* **18** (1966) 169.

Eine neuartige Synthese von 2-Aminomethyl-1,3-butadienen aus *N,O*-Acetalen

Von Thomas Arenz und Herbert Frauenrath*

Professor Hans-Dieter Scharf zum 60. Geburtstag gewidmet

Trotz der Bedeutung der Mannich-Reaktion für die Naturstoffsynthese sind bisher nur wenige diastereo- und enantioselektive Mannich-Reaktionen beschrieben worden^[1–3]. Wir haben daher untersucht, inwieweit sich in Analogie zur stereoselektiven Synthese von Aldolethern durch säurekatalysierte Umlagerung von Alkyl-vinyl-acetalen^[4, 5] entsprechende *N,N*-Dialkyl-*O*-vinyl-acetale **2** als Ausgangsverbindungen für die stereoselektive Synthese von Mannich-Basen **4** eignen. Die hierfür benötigten Verbindungen **2** sollten durch basekatalysierte C=C-Isomerisierung^[6] aus **1** leicht zugänglich sein. *N,N*-Dialkyl-*O*-allyl-acetale **1** lassen sich nach bekannten Verfahren^[7, 8] aus sekundären Aminen, Allylalkoholen und Aldehyden, zumeist Formaldehyd ($R^3 = H$), in guten Ausbeuten synthetisieren (Tabelle 1).



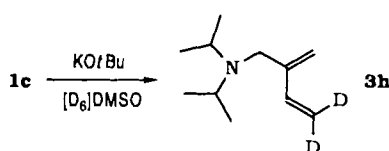
Bei unseren ersten Untersuchungen zur C=C-Isomerisierung von **1** ($R^3 = H$) mit KOtBu in Dimethylsulfoxid (DMSO) konnten wir jedoch nur die 2-aminomethylsubstituierten Butadienderivate **3** (Tabelle 1) in 50–70 % Ausbeute isolieren. Dieser zunächst überraschende Befund ließ sich

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Frauenrath, Dipl.-Chem. T. Arenz
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

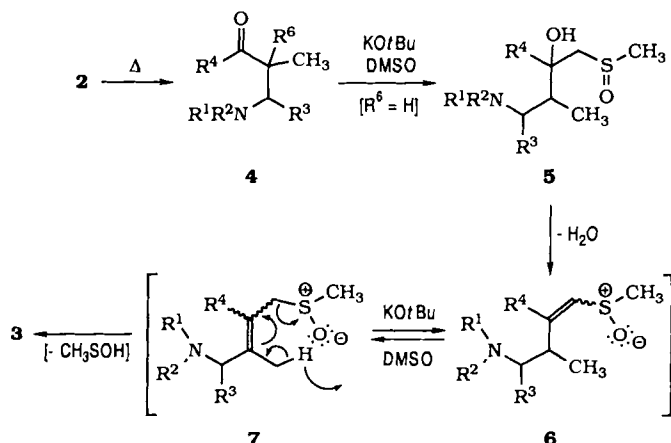
Tabelle 1. *N,N*-Dialkyl-*O*-allyl-acetale **1** und 2-(*N,N*-Dialkyl-aminomethyl)-1,3-butadiene **3**^[9].

	R ¹ /R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Ausb. [%]	
						1	3
a	C ₂ H ₅	H	H	H	H	82	52
b	-(CH ₂) ₅ -	H	H	H	H	79	65
c	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	84	70
d	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	H	H	78	63
e	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	CH ₃	H	78	—
f	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	CH ₃	75	—
g	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	H	H	H	83	—

durch Verwendung von substituierten Allylalkoholen zur Synthese von **1** und von [D₆]DMSO auflären. Zum Beispiel erhält man, ausgehend von 1-Buten-3-ol, aus **1 d** das 3-methylsubstituierte Dien **3 d**. Aus **1 c** wird mit [D₆]DMSO das dideuterierte Dien **3 h** gebildet.



Wir nehmen daher an, daß die C = C-Isomerisierung zu **2** und die Umlagerung von **2** zu den Mannich-Basen **4** im gewünschten Sinne ablaufen und die Diene **3** unter den Reaktionsbedingungen durch Weiterreaktion von **4** mit DMSO gebildet werden. Hierbei sollte nach nucleophiler Addition des Methylsulfinylmethid-Anions an die Mannich-Base **4** (R⁶ = H), anschließender Dehydratisierung zum Vinylsulfoxid **6** und Isomerisierung von **6** das Allylsulfoxid **7** gebildet werden. Derartige Reaktionen sind von Carbonylverbindungen gut bekannt^[10]. Das Allylsulfoxid **7** könnte dann sofort



zum Dien **3** weiterreagieren. Diese Annahme ließ sich erhärten durch die Reaktion von herkömmlich synthetisierten Mannich-Basen mit DMSO, wobei ebenfalls Diene **3** erhalten werden, bisher allerdings in schlechteren Ausbeuten^[11].

Mit *N,O*-Acetalen vom Typ **1 e** gelingt die Synthese von **3** erwartungsgemäß nicht, da hier die Doppelbindungs-isomerisierung zu **2** ausbleiben muß. Ebenso kann man kein Dien bei Verwendung von **1 f** erhalten, da hier keine Isomerisierung von **6** zum Allylsulfoxid **7** möglich ist.

Die Diene **3** lassen sich ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisieren (Tabelle 2). Im Gegensatz zu 1-Aminomethyl-1,3-butadien-Derivaten, die sich als wirksame Antimycotica erwiesen haben^[12], ist über Verbindungen des Typs **3** nur wenig bekannt^[13–16]. Dimerenbildung, wie

Tabelle 2. Einige physikalische Daten der Verbindungen **3**.

3a : Kp 56 °C/18 Torr; ¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃): δ = 6.38 (dd, <i>J</i> = 11, 18 Hz, 1 H; H ₂ C = CH), 5.48 (d, <i>J</i> = 18 Hz, 1 H; HCH = CH, <i>trans</i>), 5.20, 5.10 (je br. s, 2 H; H ₂ C = C-CH ₂), 5.03 (d, <i>J</i> = 11 Hz, 1 H; HCH = CH, <i>cis</i>), 3.15 (br. s, 2 H; H ₂ C-NR ¹ R ²), 2.55 (q, <i>J</i> = 7 Hz, 4 H; N(CH ₂ -CH ₃) ₂), 0.98 (t, <i>J</i> = 7 Hz, 6 H; N(CH ₂ -CH ₃) ₂); ¹³ C-NMR (75 MHz, CDCl ₃): δ = 144.3 (C-CH ₂), 138.0 (H ₂ C = CH), 116.9, 113.9 (H ₂ C = CH, C = CH ₂), 47.2, 45.1 (N(CH ₂ -CH ₃) ₂), 12.1 (N(CH ₂ -CH ₃) ₂).
3b : Kp 79 °C/15 Torr; ¹ H-NMR: δ = 6.35 (dd, <i>J</i> = 11, 18 Hz, 1 H; H ₂ C = CH), 5.46 (d, <i>J</i> = 18 Hz, 1 H; HCH = CH, <i>trans</i>), 5.13, 5.08 (je br. s, 2 H; H ₂ C = C-CH ₂), 5.00 (d, <i>J</i> = 11 Hz, 1 H; HCH = CH, <i>cis</i>), 3.05 (br. s, 2 H; H ₂ C-NR ¹ R ²), 2.41 (t, <i>J</i> = 6.5 Hz, 4 H; Piperidyl-H), 1.55 (m, <i>J</i> = 6.5 Hz, 6 H; Piperidyl-H); ¹³ C-NMR: δ = 143.5 (C-CH ₂), 137.9 (H ₂ C = CH), 116.9, 114.1 (H ₂ C = CH, C = CH ₂), 54.4, 53.0 (H ₂ C-NR ¹ R ² , Piperidyl-C), 26.1, 25.9 (Piperidyl-C).
3c : Kp 74 °C/15 Torr; ¹ H-NMR: δ = 6.40 (dd, <i>J</i> = 11, 18 Hz, 1 H; H ₂ C = CH), 5.37 (d, <i>J</i> = 18 Hz, 1 H; HCH = CH, <i>trans</i>), 5.36, 5.08 (je br. s, 2 H; H ₂ C = C-CH ₂), 4.98 (d, <i>J</i> = 11 Hz, 1 H; HCH = CH, <i>cis</i>), 3.20 (t, <i>J</i> = 1.2 Hz, 2 H; H ₂ C-NR ¹ R ²), 3.02 (sept, <i>J</i> = 6.5 Hz, 2 H; Isopropyl-CH), 0.98 (d, <i>J</i> = 6.5 Hz, 12 H; Isopropyl-CH ₃); ¹³ C-NMR: δ = 145.9 (C-CH ₂), 138.2 (H ₂ C = CH), 116.2, 112.6 (H ₂ C = CH, C = CH ₂), 48.1 (Isopropyl-CH), 46.5 (H ₂ C-NR ¹ R ²), 20.6 (Isopropyl-CH ₃).
3d : Kp 83 °C/15 Torr; ¹ H-NMR: δ = 5.44 (br. s, 1 H; HCH = C-CH ₃), 5.17, 5.16 (je br. s, 2 H; H ₂ C = C-CH ₂), 4.9 (br. s, 1 H; HCH = C-CH ₃), 3.25 (t, <i>J</i> = 6 Hz, 2 H; H ₂ C-NR ¹ R ²), 3.03 (sept, <i>J</i> = 6 Hz, 2 H; Isopropyl-CH), 1.93 (s, 3 H; H ₂ C-C), 1.00 (d, <i>J</i> = 6 Hz, 12 H; Isopropyl-CH ₃); ¹³ C-NMR: δ = 142.9, 139.4 (C-CH ₂ , H ₂ C = C-CH ₃), 112.9, 111.4 (H ₂ C = C-CH ₃ , C = CH ₂), 48.2 (Isopropyl-CH), 47.7 (H ₂ C-NR ¹ R ²), 20.7 (Isopropyl-CH ₃), 14.0 (H ₂ C = C-CH ₃).
3h : Kp 74 °C/15 Torr; ¹ H-NMR: δ = 6.4 (br. s, 1 H; D ₂ C = CH), 5.36, 5.08 (je br. s, 2 H; H ₂ C = C-CH ₂), 3.20 (br. s, 2 H; H ₂ C-NR ¹ R ²), 3.05 (sept, <i>J</i> = 6.5 Hz, 2 H; Isopropyl-CH), 0.98 (d, <i>J</i> = 6.5 Hz, 12 H; Isopropyl-CH ₃); ¹³ C-NMR: δ = 146.0 (C-CH ₂), 138.0 (D ₂ C = CH), 116.2, 115.5 (D ₂ C = CH, C = CH ₂), 48.1 (Isopropyl-CH), 46.5 (H ₂ C-NR ¹ R ²), 20.6 (Isopropyl-CH ₃).

sie für 2-Aminomethyl-1,3-butadien^[13] oder dessen quartäre Ammoniumsalze^[16] beschrieben wurde, konnten wir bisher nicht beobachten. Wir untersuchen zur Zeit, ob sich weitere Diene **3** durch Substitution von **1** (z. B. **1 g**) synthetisieren lassen, und ob es sich bei der basekatalysierten Reaktion von DMSO mit Carbonylverbindungen um ein verallgemeinerbares Prinzip zur Darstellung von Dienen handelt.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 5.9 g (52 mmol) KOtBu in 50 mL DMSO gibt man langsam 52 mmol **1** und läßt 12 h bei 80 °C rühren. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur gießt man auf Eiswasser, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase mehrmals mit Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung vom restlichen DMSO befreit und über K₂CO₃ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels isoliert man die Diene **3a–d** durch Destillation im Vakuum.

Eingegangen am 22. März 1990 [Z 3869]

- [1] D. Seebach, C. Betschart, M. Schiess, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 1593.
- [2] Vorläufige Mitteilung über stereoselektive Mannich-Reaktionen siehe: N. Risch, U. Billerbeck, A. Esser in: *Vortragsreferate der Chemiedozenten-tagung 1988*, Mainz 1988, S. 31.
- [3] H. Kunz, W. Pfengle, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1067.
- [4] H. Frauenrath, J. Runsink, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 2709.
- [5] H. Frauenrath, *Synthesis* **1989**, 721.
- [6] C. C. Price, W. H. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 1773.
- [7] T. D. Stewart, W. E. Bradley, *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 4172.
- [8] A. T. Stewart, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 1098.
- [9] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und passende Spektren (IR, MS; ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Daten siehe Tabelle 2).
- [10] R. W. Hoffmann, S. Goldmann, N. Maak, R. Gerlach, F. Frickel, G. Steinbach, *Chem. Ber.* **113** (1980) 819, zit. Lit.
- [11] Beispielsweise ergibt 1-Diisopropylamino-2-methyl-butan-3-on das Dien **3d**.
- [12] A. Stütz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 323; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 320.
- [13] C. Mannich, O. Salzmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **72** (1939) 506.
- [14] D. R. Coulson, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 1483.
- [15] I. M. Zel'dis, S. S. Zhukovskii, A. M. Taber, I. V. Kalechits, V. E. Vasser-berg, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.* **5** (1983) 1119.
- [16] G. D. Jones, W. C. Meyer, *J. Polym. Sci., Part A-1* **8** (1970) 2123.