

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 10. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Thermische und säurekatalysierte Umlagerung von N-(α,α -Dimethylallyl)-anilinen*

S. Jolidon und H.-J. Hansen**

Institut de Chimie Organique, Fribourg

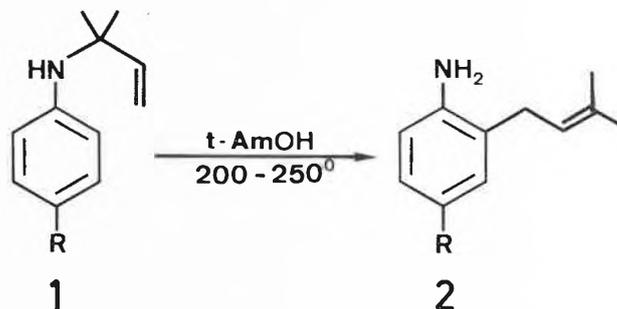
Summary

The thermal (*t*-amyl alcohol, 200 to 250°) and acid catalyzed (2N H₂SO₄, 50 to 70°) rearrangement of N-(α,α -dimethylallyl)-anilines **1** to yield the corresponding 2-(γ,γ -dimethylallyl)-anilines **2** is described. The kinetic secondary H/D isotope effect for the thermal ($k_H/k_D = 0,83$, 237°) as well as for the acid catalyzed ($k_H/k_D = 0,84$, 67,5°) rearrangement of N-(α,α -dimethylallyl)-aniline (**1a**) and its β,γ,γ -d₃ derivative is in agreement with a [3,3]-sigmatropic process in the neutral and charged species, respectively.

Im Gegensatz zur thermischen aromatischen Claisen-Umlagerung von Allyl-aryläthern, die in synthetischer und theoretischer Hinsicht bestens untersucht ist [1, 2] und heute mit zu den «klassischen» Vertretern sigmatropischer Reaktionen [3] zählt, ist ihre Amino-Variante, die thermische Umlagerung von N-Allyl-arylaminen, nur selten beobachtet worden. Trotz Variation von Kern- und Aminosubstituenten [4, 5, 6] gelang es bisher nur, die thermische Umlagerung von N-Allyl-1-[7] bzw. 2-naphthylamin [6] ($\Delta H^\ddagger = 31,3$ bzw. 35,5 kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = -17$ bzw. -10 e. u.; 240 bis 280°) (vgl. auch [8]) und neuerdings von N-Allyl-N-tosyl-anilin bei 245° zu verwirklichen [9, 10].

Wir untersuchten die thermische Umlagerung der N-(α,α -Dimethylallyl)-aniline **1** (**a**: R = H; **b**: R = CH₃; **c**: R = *i*-C₃H₇; **d**: R = OCH₃; **e**: R = Cl; **f**: R = CN) in *t*-Amylalkohol [11] und fanden, dass sich alle Aniline mit Ausnahme von **1f** bei 200 bis 250° einheitlich mit einer Kinetik 1. Ordnung [12] (k_{rel} -Werte [250,2°]: **1a** = 1,00; **1b** = 1,97; **1c** = 1,26; **1d** = 1,88; **1e** = 1,19; vgl. auch Schema 1) in die entsprechenden 2-allylierten Aniline **2** umlagern. Die Menge an Spaltungsanilin beträgt 3 bis 4%. Bei der Cyanoverbindung **1f** wird > 40% 4-Cyanoanilin und nur etwa 18% 2-Allyl-4-cyano-anilin (**2e**) erhalten. Folgende Beobachtungen sprechen dafür, dass es sich bei den erwähnten Umlagerungen um [3,3]-sigmatropische Reaktionen handelt: 1. Die negative Aktivierungsentropie der Umlagerung von **1a** (Schema 1) steht mit einem über einen zyklischen Übergangszustand verlaufenden Prozess im Einklang. Für die Claisen-Umlagerung vergleichbarer Allyl-phenyläther findet man ΔS^\ddagger -Werte von -13 bis -8 e. u. [13]. Der gefundene ΔH^\ddagger -Wert (Schema 1) ist nur mit einer kon-

zertierten Bindungslösung und -bildung kompatibel. Für einen über freie Radikale verlaufenden Prozess lässt sich mit Hilfe von Gruppeninkrementen der Bildungsenthalpien [14, 15] nämlich ein ΔH^\ddagger -Wert von etwa 51 kcal/mol abschätzen bzw. von etwa 46 kcal/mol ermitteln, wenn man die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie der radikalischen Spaltung von N-Methyl-anilin (60,0 kcal/mol [16]) und die Stabilisierungsenergie [17, 18] des α,α -Dimethylallylradikals ($13,1 \pm 1,5$ kcal/mol [18]) berücksichtigt.



Schema 1: R = H:

$$k(250,2^\circ) = 9,86 \pm 0,44 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 33,9 \pm 2,8 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = -13 \pm 6 \text{ e. u.}$$

2. Die Umlagerungsgeschwindigkeit von **1a** (250,2°) zeigt die auch für aromatische Claisen-Umlagerungen [19] geltende relativ geringe Lösungsmittelabhängigkeit [k (Undecan) = $8,44 \pm 0,88 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; k (*t*-Amylalkohol) siehe Schema 1; k (1-Heptanol) = $17,1 \pm 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$].

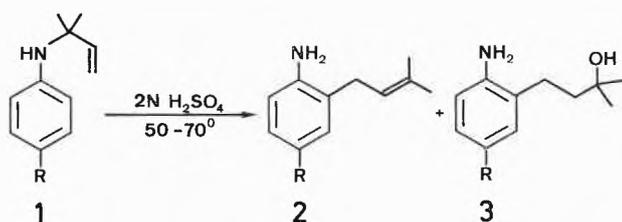
3. Für die Umlagerung von **1a** und β,γ,γ -d₃-**1a** in *t*-Amylalkohol findet man k_H/k_D -Werte von $0,83 \pm 0,11$ (237°) bzw. $0,89 \pm 0,09$ (260°). Sie sind vergleichbar mit dem von uns bestimmten $k_H/k_D = 0,90 \pm 0,08$ (200 bis 210°) für die Claisen-Umlagerung von Allyl-*p*-tolyläther und seinem β,γ,γ -d₃-Derivat in *t*-Amylalkohol (vgl. auch [20]). Ein ähnlicher inverser kinetischer sekundärer H/D-Isotopeneffekt ($k_H/k_D = 0,94$; 93° in Decan) wurde auch für die Cope-Umlagerung von 3-Äthyl-4,4-dicyano-hepta-2,6-dien und dem 7,7-d₂-Isomeren beobachtet [21]. Am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Umlagerung von **1a** ist also – wie bei den «etablierten» Vertretern [3,3]-sigmatropischer Reaktionen – die teilweise Ausbildung der neuen σ -Bindung beteiligt [22]. Somit kann kein Zweifel bestehen, dass es sich bei den thermischen Umwand-

* Eingegangen am 17. November 1975

** Prof. Dr. H.-J. Hansen, Institut de Chimie Organique, Pérolles, CH-1700 Fribourg

lungen **1** → **2** um aromatische Amino-Claisen-Umlagerungen handelt.

Die ZnCl_2 -katalysierte Umlagerung von N-Allyl- in 2-Allylanilin bei 140° ist bekannt [23] und kürzlich als ladungsakzelerierte [24] [3,3]-sigmatropische Reaktion charakterisiert worden [25]. Der Einfluss von Säure auf die Umlagerung **1** → **2** ist ausgeprägt. In 2N H_2SO_4 erfolgt die Umwandlung schon bei 50 bis 70° , wobei als Nebenprodukte (bei $\tau/2$ etwa 5 bis 12%) die hydratisierten Formen **3** in einer Folgereaktion (**2** → **3**) erhalten werden (Schema 2) [26]. Bei der Umlagerung von **1** in 0,1N H_2SO_4 , die mit gleicher Geschwindigkeit erfolgt wie in 2N H_2SO_4 [27], treten die Verbindungen **3** nicht mehr auf. Die Mengen an Spaltungsanilin sind sehr gering ($< 2\%$). Einzig die Umlagerung von **1f** ergibt $> 30\%$ 4-Cyano-anilin und etwa 12% **3f**. Die säurekatalysierten Umlagerungen **1** → **2** erfolgen ebenfalls nach einer Kinetik 1. Ordnung



Schema 2: $R = \text{H}$:

$$k(60,0^\circ) = 2,24 \pm 0,21 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

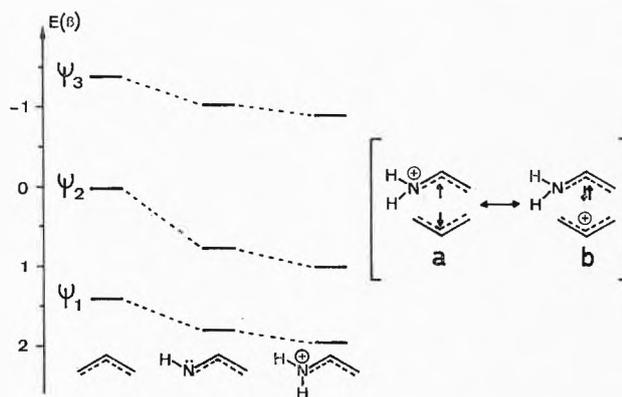
$$\Delta H^\ddagger = 28,1 \pm 7,8 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = +9 \pm 23 \text{ e.u. [28]}$$

(k_{rel} -Werte für $60,0^\circ$: **1a** 1,00; **1b** 0,53; **1c** 0,70; **1d** 0,23; **1e** 0,53 [29]) und lassen sich aufgrund der folgenden Kriterien als [3,3]-sigmatropische Reaktionen in Aniliniumionen ansprechen: 1. Bei einer über Spaltung in Anilin und α,α -Dimethylallylkation (vgl. [30]) und Rekombination verlaufenden Umlagerung muss bei **1a** auch mit dem Auftreten von p-substituierten Produkten gerechnet werden [31]. Solche Produkte werden nicht beobachtet (Nachweisbarkeitsgrenze für das **3a** entsprechende p-Produkt $< 0,2\%$). 2. Bei der gemeinsamen Umlagerung von β,γ,γ - d_3 -**1a** und 3,5- d_2 -**1a** werden keine Kreuzprodukte (d_0 - und d_5 -**3a**) beobachtet. 3. Die Umlagerung von **1a** und β,γ,γ - d_3 -**1a** weist einen kinetischen sekundären H/D-Isotopeneffekt von $0,84 \pm 0,08$ (2N H_2SO_4 ; $67,5^\circ$) auf, was nur mit einer teilweisen Ausbildung der neuen σ -Bindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erklärt werden kann, denn bei der Solvolyse von α,α -Dimethylallylchlorid und seinem γ,γ - d_2 -Isomeren tritt kein Isotopeneffekt ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1,00$) auf [32].

Der markante Unterschied der thermischen und säurekatalysierten Umlagerung von **1** liegt in der enormen Beschleunigung der letzteren [$k(\mathbf{1a}\text{-H}^+)/k(\mathbf{1a}) \sim 2 \cdot 10^7$ bei 250° ; $\Delta\Delta H^\ddagger = 5,8 \text{ kcal/mol}$, $\Delta\Delta S^\ddagger = -22 \text{ e.u.}$]. Hierfür sind im wesentlichen zwei Faktoren [33] ver-

antwortlich (vgl. [24]): 1. Differenzierung der Reaktandenergien. Im Aniliniumion ist die Konjugation der $\text{Ph}-\ddot{\text{N}}\text{-Gruppierung}$ durch Protonierung aufgehoben. Zur Erreichung des Übergangszustandes (sessel- und/oder wannenartig [34,35]) der Anilin-Umlagerung muss die Konjugation der $\text{Ph}-\ddot{\text{N}}\text{-Gruppierung}$ weitgehend unterbrochen werden. Die Rotationsbarriere der $\text{Ph}-\ddot{\text{N}}\text{-Gruppierung}$ im N,N-Dimethylanilin ist $\leq 5 \text{ kcal/mol}$ [36]. Ihr Wert stellt eine obere Grenze für die Resonanzenergie der $\text{Ph}-\ddot{\text{N}}\text{-Gruppierung}$ dar, d.h. der beobachtete $\Delta\Delta H^\ddagger$ -Wert für die thermische und säurekatalysierte Umlagerung von **1a** muss noch durch andere Faktoren bestimmt werden. 2. Ladungsverteilung im Übergangszustand. Schema 3 gibt die HMO-Energieniveaus (in Einheiten von β) für das Allyl-, 1-Aza-allyl- und 1-Aza-allylium-System [37] wieder (Heteroatomparameter vgl. [38]). Unter der Annahme, dass die Bildungsenthalpie des Übergangszustandes der betrachteten [3,3]-sigmatropischen Umlagerungen mit der Hückel- π -Energie des Allyl- und 1-Aza-allyl-bzw. 1-Aza-allyliumradikals verknüpft ist (vgl. [39]), ergibt sich eine Absenkung der Bildungsenthalpie des geladenen Reaktionskomplexes. Hierzu kommt noch die Möglichkeit der doppelten Besetzung des stark bindenden ψ_2 -Orbitals im 1-Aza-allyliumsystem, was einer «Delokalisierung» der Ladung gleichkommt und durch die Resonanzformen **a** und **b** des Übergangszustandes (Schema 3) angedeutet wer-



Schema 3

den kann. Die im Vergleich zur thermischen Umlagerung von **1a** wesentlich positivere Aktivierungsentropie der säurekatalysierten Umlagerung kann in diesem Sinne gedeutet werden. Die Solvation des Aniliniumions **1a-H⁺** ist aufgrund der stark lokalisierten Ladung ausgeprägter als die des Übergangszustandes mit stärkerer «Delokalisierung» der Ladung, was einer Zunahme der Entropie entspricht (vgl. hiezu [40]).

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur und Anmerkungen

- 1 D. S. Tarbell: *Org. Reactions* 2, 1 (1944).
- 2 S. J. Rhoads: in "Molecular Migrations" (Ed. P. de Mayo), Interscience Publishers, New York 1963, Vol. 1, S. 655; S. J. Rhoads und N. R. Raulins: *Org. Reactions* 22, 42 (1975).
- 3 R. B. Woodward und R. Hoffmann: *Angew. Chem.* 81, 797 (1969).
- 4 F. B. Dains, R. Q. Brewster, J. S. Blair und W. C. Thompson: *J. Amer. Chem. Soc.* 44, 2637 (1922).
- 5 F. L. Carnahan und C. D. Hurd: *J. Amer. Chem. Soc.* 52, 4586 (1930).
- 6 S. Marcinkiewicz: *Bull. Acad. Pol. Sci., Sér. Sci. Chim.* 19, 603 (1971).
- 7 S. Marcinkiewicz, J. Green und P. Mamalis: *Tetrahedron* 14, 208 (1961).
- 8 H. Scheurer, J. Zsindely und H. Schmid: *Helv. Chim. Acta* 56, 478 (1973).
- 9 S. Inada, S. Ikado und M. Okazaki: *Chem. Lett.* 1973, 1213; S. Inada, A. Arikawa und M. Okazaki: *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi* 31, 597 (1973); *Chem. Abstr.* 79, 145718f. (1973).
- 10 Umlagerung eines N-Phenyl-vinyl-aziridins, vgl. P. Scheiner: *J. Org. Chem.* 32, 2628 (1967).
- 11 Präparative Umlagerungen in etwa 15% igen Lösungen.
- 12 Analytische Umlagerungen in etwa 2% igen Lösungen.
- 13 H. L. Goering und R. R. Jacobson: *J. Amer. Chem. Soc.* 80, 3277 (1958).
- 14 H. E. O'Neal und S. W. Benson: *Free Radicals* (Ed. J. K. Kochi), John Wiley & Sons, New York 1973, Vol. 2, S. 275.
- 15 S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw und R. Walsh: *Chem. Rev.* 69, 279 (1969).
- 16 G. L. Esteban, J. A. Kerr und A. F. K. Trotman-Dickenson: *J. Chem. Soc.* 1963, 3879; vgl. auch S. W. Benson und H. E. O'Neal: *Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions*, U.S. Government Printing Office, Washington D. C. 1970.
- 17 A. S. Rodgers, M. C. R. Wu und L. Kuitu: *J. Physic. Chem.* 76, 918 (1972).
- 18 K. W. Egger und A. T. Cocks: *Helv. Chim. Acta* 56, 1516 (1973).
- 19 W. N. White und E. F. Wolfarth: *J. Org. Chem.* 35, 2196, 3585, (1970); J. A. Miller und C. M. Scrimgeour: *J. Chem. Soc. Perkin II* 1973, 1137.
- 20 K. D. McMichael: *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 2943 (1967).
- 21 K. Humski, R. Malojčić, S. Borčić und D. E. Sunko: *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 6534 (1970).
- 22 Die Inversion des α,α -Dimethylallylrestes würde man aus sterischen Gründen auch für eine Radikal-Rekombinationsreaktion erwarten.
- 23 C. D. Hurd und W. W. Jenkins: *J. Org. Chem.* 22, 1418 (1957).
- 24 U. Widmer, J. Zsindely, H.-J. Hansen und H. Schmid: *Helv. Chim. Acta* 56, 75 (1973); U. Widmer, H.-J. Hansen und H. Schmid: *Helv. Chim. Acta* 56, 2644 (1973).
- 25 M. Schmid, H.-J. Hansen und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 56, 105 (1973) und dort zitierte Literatur.
- 26 Präparative Umlagerungen in etwa 10% igen Lösungen. Kürzlich wurde über die Umlagerung von N-Methyl-N-(α -methyl-allyl)-anilin in siedender äthanolischer Salzsäure berichtet: G. de Saqui-Sannes, M. Rivière und A. Lattes: *Tetrahedron Letters* 1974, 2073.
- 27 $k(1a) = 3,31 \pm 0,22 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($2\text{N NH}_2\text{SO}_4$; $65,0^\circ$), $k(1a) = 3,61 \pm 0,16 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($0,1\text{N NH}_2\text{SO}_4$; $65,0^\circ$). UV-Spektren zeigen, dass 1a auch in 0,1N Schwefelsäure vollkommen protoniert vorliegt.
- 28 Die grossen Fehlergrenzen ergeben sich aus der Schwierigkeit der exakten gas-chromatographischen Bestimmung der Produktzusammensetzung.
- 29 Kinetische Messungen in 2% igen Lösungen in 2N Schwefelsäure. Unter Auslassung des Wertes für 1e lässt sich mit σ_p^+ -Werten eine befriedigende ($r = 0,988$) Hammett-Korrelation mit $\rho = +0,84$ aufstellen.
- 30 E. C. F. Ko und K. T. Leffek: *Can. J. Chemistry* 50, 1297 (1972).
- 31 N. Takamatsu, S. Inone und Y. Kishii: *Tetrahedron Letters* 1971, 4661.
- 32 V. Belanić-Lippovač, S. Borčić und D. E. Sunko: *Croat. Chem. Acta* 37, 61 (1965). Vgl. auch A. Fry, *Chem. Soc. Rev.* 1, 163 (1972).
- 33 Lösungsmittelleffekte werden vernachlässigt.
- 34 S. Jolidon und H.-J. Hansen: *Chimia* 30, 23 (1976).
- 35 H.-J. Hansen und H. Schmid: *Tetrahedron* 30, 1959 (1974).
- 36 Die freie Aktivierungsenthalpie (ΔG^\ddagger) der Rotation um die C,N-Bindung im N,N-Dimethylanilin beträgt $5,1 \pm 1,0 \text{ kcal/mol}$ (133°K): R. K. Mackenzie und D. D. MacNicol: *Chem. Commun.* 1970, 1299. Für die Abschätzung wurde angenommen, dass $\Delta S^\ddagger = 0$ ist (vgl. hierzu: R. E. Klinck, D. H. Marr und J. B. Stothers: *Chem. Commun.* 1967, 409).
- 37 Der Einfachheit halber wurde das Benzyl- bzw. Anilinyll-System durch das Allyl- bzw. 1-Aza-allyl-System ersetzt. Die Diskussion versteht sich im Sinne einer Trendbetrachtung.
- 38 E. Heilbronner und H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim 1968-1970, Band 3.
- 39 R. Hoffmann und R. B. Woodward: *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 4389 (1965).
- 40 J. J. Delpuech: *Tetrahedron Letters* 1965, 2111.

Thermische und säurekatalysierte Umlagerung o-substituierter N-(α -Methylallyl)-aniline*

S. Jolidon und H.-J. Hansen**

Institut de Chimie Organique, Fribourg

Summary

The thermal (t-amyl alcohol, 290 to 310°) and acid catalyzed ($2\text{N H}_2\text{SO}_4$, 105 to 125°) rearrangement of 2-R-N-(α -methylallyl)-anilines 1 (R = H, CH_3 , t- C_4H_9) to yield (E)/(Z) mixtures of the corresponding 2-(but-2'-enyl)-6-R-anilines 2 is described.

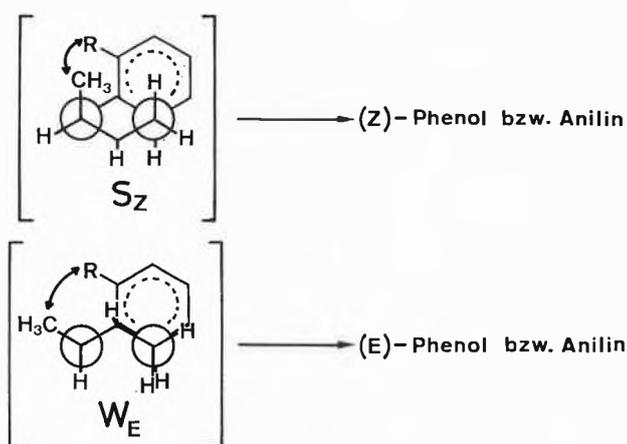
* Eingegangen am 17. November 1975

** Prof. Dr. H.-J. Hansen, Institut de Chimie Organique, Pérolles, CH-1700 Fribourg

A strong dependence of the (E)/(Z) ratio with respect to the bulkiness of R is observed (see table). The fact that the ratio increases with the bulkiness of R is in accord with a preferred chair-like transition state in both types of aromatic amino-Claisen rearrangements.

Die thermische Claisen-Umlagerung von Allyl-aryl-äthern [1] wie auch von Allyl-vinyläthern [2] erfolgt bevorzugt über einen sesselartigen Übergangszustand

[3]. Dass auch bei der Amino-Claisen-Umlagerung der sesselartige gegenüber dem wannenartigen Übergangszustand begünstigt ist, wurde bisher nur an einem Beispiel, nämlich der thermischen Umlagerung von (R)-N-(α -Methylallyl)-N,2-diphenyl-propenylamin, illustriert [4]. Bei aromatischen Amino-Claisen-Umlagerungen, die noch sehr wenig untersucht sind (vgl. [5]), ist die Übergangszustandsgeometrie unbekannt. Wie wir schon vor einiger Zeit berichteten [1], beobachtet man bei der thermischen Umlagerung o-substituierter α -Methylallyl-phenyläther (o-Substituent: H, CH₃, C₂H₅, i-C₃H₇, t-C₄H₉) in die entsprechenden (E)/(Z)-2-(But-2'-enyl)-phenole eine ausgeprägte Zunahme des (E)/(Z)-Verhältnisses der Phenole mit steigender Raumerfüllung der o-Substituenten in den Äthern (vgl. Tabelle, vorletzte und letzte Kolonne) (vgl. auch [6]). Schema 1 verdeutlicht die sterischen

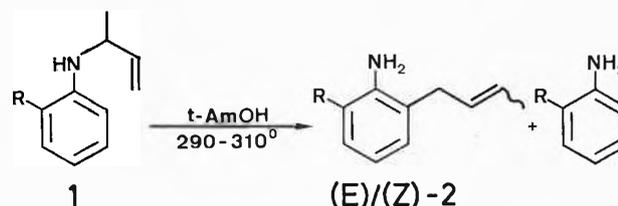


Schema 1

Wechselwirkungen im sesselartigen Übergangszustand S_Z [Newman-Projektionen entlang der zu brechenden O/C(α)-Bindung und der zu bildenden C(2)/C(γ)-Bindung], der zu (Z)-Phenolen führt und im wannenartigen Übergangszustand W_E, aus dem (E)-Phenole resultieren [7]. Die Zunahme des (E)/(Z)-Verhältnisses ist demnach nur mit einer sesselartigen Übergangszustandsgeometrie vereinbar, da man bei der Bevorzu-

gung eines wannenartigen Übergangszustandes aufgrund der sterischen Wechselwirkungen (R/CH₃) den entgegengesetzten Trend im (E)/(Z)-Verhältnis erwarten würde.

Bei der Untersuchung der aromatischen Amino-Claisen-Umlagerung [5] stellten wir fest, dass sich die o-substituierten N-(α -Methylallyl)-aniline **1** (a: R = H; b: R = CH₃; c: R = t-C₄H₉) bei 290 bis 310° in t-Amylalkohol [8] mit einer Kinetik 1. Ordnung (k_{rel} (290,6°): **1a** 1,00; **1b** 4,60; **1c** 9,08 [9]) in (E)/(Z)-Gemische der entsprechenden 2-(But-2'-enyl)-aniline **2** umlagern (Schema 2). Daneben werden die Spaltungsaniline zu 5% (aus **1a**), 23% (aus **1b**) bzw. 15% (aus **1c**) gebildet. Die (E)/(Z)-Verhältnisse (vgl. Tabelle, Kolonnen 1 bis 4) sind unabhängig von der Umsetzung von **1**, d. h. kinetisch kontrolliert [11]. Die Umlagerungsgeschwindigkeit **1a** \rightarrow (E)/(Z)-**2a** (290,6°) zeigt eine relativ geringe Lösungsmittelabhängigkeit [k (Undecan) = $6,39 \pm 0,65 \cdot 10^{-5} s^{-1}$; k (t-Amylalkohol) siehe Schema 2; k (1-Heptanol) = $8,76 \pm 0,24 \cdot 10^{-5} s^{-1}$], wie sie für einen sigmatropischen Prozess zu erwarten ist (vgl. [5]). Andererseits ist der Anteil an gebildetem Anilin in Undecan (11%) und 1-Heptanol (16%) deutlich grösser als in t-Amylalkohol (5%).



Schema 2: R = H:

$$k_{E,Z}(290,6^\circ) = 5,11 \pm 0,34 \cdot 10^5 s^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 34,3 \pm 3,2 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = -19 \pm 6 \text{ e.u.} [10]$$

Wesentlich einheitlicher als die thermische Umlagerung der Aniline **1** verläuft die säurekatalysierte in 2N H₂SO₄ bei 105 bis 125° (Schema 3). Bei der Umlagerung von **1a** und **1c** wird ausschliesslich ein Gemisch von (E)/(Z)-**2a** bzw. **2c** erhalten (vgl. Tabelle, Kolonnen 5 bis 8) [12]. Bei der Umlagerung von **1b** wird ausser (E)/

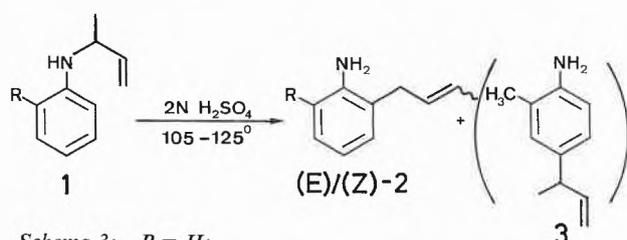
Tabelle: (E)/(Z)-Verhältnisse bei der thermischen und säurekatalysierten Umlagerung der 2-R-N-(α -Methylallyl)-aniline **1** sowie der entsprechenden Äther

R in 1 bzw. in Äther ^a	t-Amylalkohol, 290,6°C				2N H ₂ SO ₄ , 120,0°C				Äther ^a in Decan, 169,3°C	
	(E)- 2 (%)	(Z)- 2 (%)	(E)/(Z)- 2	$\Delta\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)	(E)- 2 (%)	(Z)- 2 (%)	(E)/(Z)- 2	$\Delta\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)	(E)/(Z)	$\Delta\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)
H	83,0	17,0	4,9	1,78	86,7	13,3	6,5	1,46	12,9	2,25
CH ₃	90,1	9,9	9,1	2,47	92,3	7,7	12,0	1,94	37,5	3,18
t-C ₄ H ₉	97,1	2,9	35,5	3,93	98,9	1,1	89,9	3,51	82,3	3,88

^a 2-R-(α -Methylallyl)-phenyläther [1]

(Z)-**2b** noch in 4% Ausbeute 4-(α -Methylallyl)-2-methylanilin (**3**), das Produkt einer Amino-p-Claisen-Umlagerung (vgl. [13]), gebildet. Bei diesen Umlagerungen, die mit einer Kinetik 1. Ordnung erfolgen [14] (k_{rel} für 120,0°: **1a** 1,00; **1b** 5,55; **1c** 103,0 [9]), beträgt die Menge an Spaltungsanilin < 1%.

Wie bei der thermischen und säurekatalysierten Umlagerung von N-(α,α -Dimethylallyl)- in 2-(γ,γ -Dimethylallyl)-aniline [5] stellt man auch bei der Umlagerung **1** → **2** einen stark akzelerierenden Effekt der Ladung fest [$k(\mathbf{1a-H}^+)/k(\mathbf{1a}) \sim 8 \cdot 10^5$ bei 290°; $\Delta\Delta H^\ddagger = 7,0$ kcal/mol, $\Delta\Delta S^\ddagger = -15$ e. u.] (vgl. hierzu auch die in [13] zitierte Literatur). Beachtenswert ist der stärkere Anstieg der Umlagerungsgeschwindigkeit im Aniliniumsystem beim Wechsel von R = H nach t-C₄H₉. Er kann auf die grössere sterische Hinderung der Solvatisierung des Ions **1c-H**⁺ zurückgeführt werden. Die in der Tabelle aufgeführten (E)/(Z)-Verhältnisse der Umlagerung von **1** lassen sowohl für die Anilin- als auch für die Anilinium-Umlagerung eine Bevorzugung der sesselartigen Übergangszustandsanordnung erkennen, denn mit steigender Raumerfüllung von R [Schema 1, Projektionen entlang der zu brechenden N/C(α)-Bindung und der zu bildenden C(2)/C(γ)-Bindung] wird S_Z im Vergleich zu S_E [7] stärker destabilisiert. Die säurekatalysierte Umlagerung von **1** verläuft im Vergleich zur thermischen mit etwas grösserer (E)-Selektivität. Bei der Claisen-Umlagerung der den Anilinen **1** entsprechenden Äther ist die (E)-Selektivität noch etwas ausgeprägter (Tabelle, vorletzte und letzte Kolonne). Berücksichtigt man das in den $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Werten enthaltene temperaturabhängige Entropieglied [14], so ergeben sich $\Delta\Delta H^\ddagger$ -Werte von 1,4 kcal/mol (für (E)/(Z)-**2a** der thermischen sowie säurekatalysierten Umlagerung) bzw. 2,0 kcal/mol (für (E)/(Z)-2-(But-2'-enyl)-phenol [15]). Dies zeigt auf, dass im Übergangszustand der Anilin- sowie Anilinium-Umlagerung die zu brechende N/C(α)-Bindung etwa gleich stark gedehnt ist [16], so dass vergleichbare sterische Wechselwirkungen um diese Bindung herum auftreten. Im Vergleich zur Claisen-Umlagerung beobachtet man hingegen eine Differenz in den $\Delta\Delta H^\ddagger$ -Werten von 0,6 kcal/mol, was mit einer im Übergangszustand der Claisen-Umlagerung weniger fortgeschrittenen Dehnung der O/C(α)-Bindung im Einklang stehen würde [17].



Schema 3: R = H:
 $k_{E,Z}(120,0^\circ) = 6,52 \pm 0,49 \cdot 10^{-1} s^{-1}$
 $\Delta H^\ddagger = 27,3 \pm 5,2$ kcal/mol
 $\Delta S^\ddagger = -4 \pm 13$ e. u.

Die aufgeführten Versuche zeigen, dass es zwischen der Umlagerung von Allyl-arylthern und Allyl-arylaminen keine prinzipiellen, sondern nur graduelle Unterschiede gibt [18].

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur und Anmerkungen

- 1 G. Fräter, A. Habich, H.-J. Hansen und H. Schmid: Helv. Chim. Acta 52, 335 (1969).
- 2 P. Vittorelli, H.-J. Hansen und H. Schmid: Helv. Chim. Acta 58, 1293 (1975). Vgl. jedoch: H. Schmid, J. Zsindely und H.-J. Hansen: XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry, Vol. 1, 251 (1971); B. Lythgoe und D. A. Metcalfe, Tetrahedron Letters 1975, 2447.
- 3 H.-J. Hansen und H. Schmid: Tetrahedron 30, 1959 (1974) und dort zitierte Literatur.
- 4 R. K. Hill und N. W. Gilman: Tetrahedron Letters 1967, 1421.
- 5 S. Jolidon und H.-J. Hansen: Chimia 30, 21 (1976).
- 6 C. L. Perrin und D. J. Faulkner: Tetrahedron Letters 1969, 2783; D. J. Faulkner und M. R. Petersen: ibid. 1969, 3243; J. Amer. Chem. Soc. 95, 553 (1973); D. J. Faulkner: Synthesis 1971, 175.
- 7 Nicht dargestellt sind die Übergangszustände S_E bzw. W_Z, in denen die α -Methylgruppe pseudoäquatorial bzw. -axial angeordnet ist und somit keine sterischen Wechselwirkungen mit R zeigen sollte.
- 8 Präparative Umlagerungen in etwa 4% igen Lösungen.
- 9 Analytische Umlagerungen in etwa 2% igen Lösungen. Die k_{rel} -Werte sind statistisch korrigiert.
- 10 Berechnung der k-Werte und Aktivierungsparameter erfolgten unter Berücksichtigung der Spaltungsrate zu Anilin.
- 11 Thermische Äquilibrierungsversuche der Aniline **2** (310 bis 360°), die via abnormale Amino-Claisen-Umlagerung verlaufen könnten (vgl. [1]), scheiterten bisher an der Polymerisierung von **2**. Für die entsprechenden Phenole wurden bei 200° ΔG -Werte von -1,0 kcal/mol gefunden [1].
- 12 Kürzlich wurde die Umlagerung von N-Methyl-N-(α -methylallyl)- zu 2-(But-2'-enyl)-N-methyl-anilin in siedender äthanolischer Salzsäure beschrieben. Die Stereochemie des Produktes wurde nicht angegeben; G. de Saqui-Sannes, M. Rivière und A. Lattes: Tetrahedron Letters 1974, 2073.
- 13 M. Schmid, H.-J. Hansen und H. Schmid: Helv. Chim. Acta 56, 105 (1973).
- 14 Abgeschätzt unter Berücksichtigung der Aktivierungsparameter der Umlagerungen **1a** → (E)/(Z)-**2a** sowie der thermischen Umlagerung von α -Methylallyl-phenyläther in Diphenyläther [15].
- 15 H. L. Goering und R. R. Jacobson: J. Amer. Chem. Soc. 80, 3282 (1958).
- 16 Vgl. hierzu auch die etwa gleich grossen inversen sekundären Isotopeneffekte der thermischen und säurekatalysierten Umlagerung von N-(α,α -Dimethylallyl)-anilin [5].
- 17 Aus dem Hammond-Prinzip ergibt sich die gleiche Schlussfolgerung. Es ist zu berücksichtigen, dass die O,C-Bindung etwa 0,05 Å kürzer ist als die N,C-Bindung.
- 18 Bezüglich ladungsakzelerierter Claisen-Umlagerungen siehe: J. Borgulya, R. Madeja, P. Fahrni, H.-J. Hansen, H. Schmid und R. Barner: Helv. Chim. Acta 56, 14 (1973); U. Svanholm und V. D. Parker: J. Chem. Soc. Perkin II 1974, 169; U. Widmer, H.-J. Hansen und H. Schmid: Helv. Chim. Acta 56, 2644 (1973).

whereas for styrene a great prevalence of ethyl 3-phenylpropanoate can be achieved. Complexes of PdCl_2 with diphenylmonoalkylphosphines with different steric requirements behave as (3), yielding the branched isomer exclusively.

The use of different hydrogen donors such as water, secondary or tertiary alcohols or of solvents of different polarity does not influence the regioselectivity of (2) for α -methylstyrene as starting material. Also varying the pressure between 50 and 700 at has no influence on the hydrocarboxylation of α -methylstyrene with (2), concerning the isomeric composition of the products. On the contrary, an excess of ligand seems to favour slightly the formation of the straight chain ester; α -ethylstyrene gives results comparable with those of α -methylstyrene.

Concerning aliphatic olefins, the regioselectivity trend of the catalytic systems examined is the same, although the differences of the isomeric composition are less pronounced. In the case of propylene, the reported [2] prevalence (2:1) of the branched isomer using (3) is reversed using (2) as catalyst. For 1-butene we got more straight chain isomer using (2) than with (3), but the difference between the two catalytic system is not impressive.

Using 1-dodecene as substrate prevalent formation of the straight chain isomer was achieved with (2); practically equal quantities of the two isomers were obtained with (3); (1) behaves as (2), but at a slower reaction rate.

Two main differences can be recognised in the hydrocarboxylation reaction of olefinic substrates using (1) or (2) or (3) as the catalyst precursor. The first two systems always give prevalence of linear isomer; furthermore, with substrates in which isomerisation is possible, formation of more than two isomeric esters takes place.

As a matter of fact, in the hydrocarboxylation of 1-dodecene with (3) practically only two isomers are formed, whereas with (1) or (2) at least five isomeric esters could be identified by coupled gas chromatography-mass spectroscopy.

Furthermore, cis-butene gives only one ester with (3) [1], while in the presence of (2), about 30% of the ethyl n.pentanoate is formed. As with cobalt catalyst [6] in the hydroformylation reaction, using (2) as catalyst for hydrocarboxylation, the formation of isomeric esters does not necessarily imply formation of isomerised substrate [7].

The fact that similar isomeric compositions have been achieved using palladium complexes with triphenylphosphine or with diphenyl monoalkylphosphines seems to suggest that the basicity of the phosphine used as ligand is of minor importance in determining the isomeric composition of the esters.

As a working hypothesis we suggest that, as in the case of the rhodium catalysed hydroformylation [8], the product's isomeric composition is determined, at least in part, by the different energies of the conformers arising by rotation of the olefin around the metal-olefin-bond [9] in the π -complex, which is believed to be the first reaction intermediate [1,2,10] in the olefin hydroesterification.

We wish to thank Prof. P. Pino for helpful discussions of the results.

Literature

- 1 K. Bittler, N.v. Kutepow, D. Neubauer and H. Reis: *Angew. Chem.* 80, 352 (1968).
- 2 D. M. Fenton: *J. Org. Chem.* 38, 3192 (1973).
- 3 Y. Sugi, K. Bando and S. Shin: *Chem. Ind. (London)* 1975, 397.
- 4 P. Pino, C. Botteghi and G. Consiglio: patent pending (1973).
- 5 C. Botteghi, G. Consiglio and P. Pino: *Chimia* 27, 477 (1973).
- 6 F. Piacenti, M. Bianchi and P. Frediani: *Adv. Chem. Ser.* 132, 285 (1974);
A. Stefani, G. Consiglio, C. Botteghi and P. Pino: in preparation.
- 7 G. Consiglio: *Helv. Chim. Acta*, in press.
- 8 P. Pino, G. Consiglio, C. Botteghi and C. Salomon: *Adv. Chem. Ser.* 132, 295 (1974).
- 9 J. Ashley-Smith, Z. Douek, B.F.J. Johnson and J. Lewis: *J. Chem. Soc. (A)* 1974, 128.
- 10 J. Tsuji: *Accounts Chem. Res.* 2, 96 (1969).