

FRIEDHELM KORTE und KERSTEN TRAUTNER

Acyl-lacton-Umlagerung, XIX¹⁾Imid-Enamid-Tautomerie²⁾ bei α -[Amino-äthoxy-methylen]- γ -lactonen und bei β -Amino- β -äthoxy-acrylsäure-äthylester

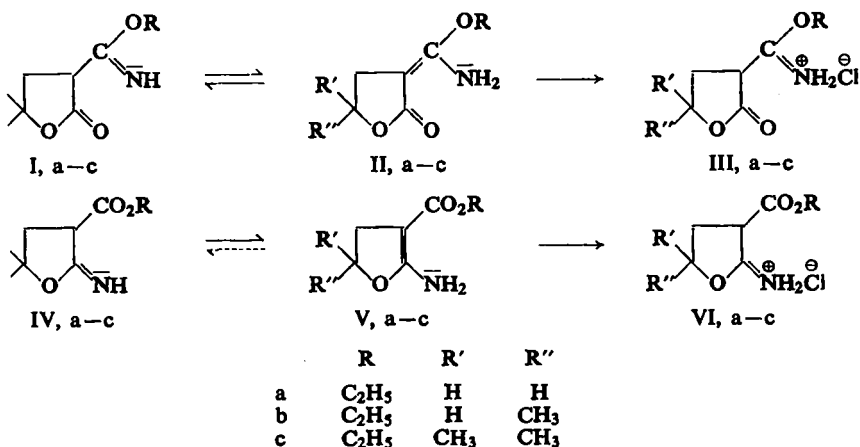
Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 24. Juni 1961)

Während frühere³⁾ UV-Absorptionsmessungen in Äthanol bei β -Amino- β -äthoxy-acrylsäure-Derivaten nur die Enamidform II und XVII nachwiesen, gelingt in Chloroform- bzw. Tetrachlorkohlenstofflösung der IR-spektroskopische Nachweis der Imidformen I und XVI. Die Imidformen I, IV und XVI sind in ihren Hydrochloriden III, VI und XX fixiert, worauf sich ihr eindeutiger Strukturbe-
weis gründet.

IMID-ENAMID-TAUTOMERIE²⁾ BEI β -AMINO- β -ÄTHOXY-ACRYLSÄURE-DERIVATEN

Die Konstitution der Imidsäureester II und ihrer durch Umlagerung von α -Cyan-
tonen erhaltenen Isomeren V wurde präparativ bewiesen¹⁾. 1945 führten S. A.
ICKMAN und A. C. COPE³⁾ molrefraktometrische und UV-spektroskopische Messun-
gen mit den Verbindungen II, b, c und V, b, c durch (vgl. unsere UV-Absorptionsmessun-
gen Tab. 2); es ließ sich zwar auf Grund der Lage und Extinktion der Maxima nach-



¹⁾ XVIII. Mittel.: F. KORTE und K. TRAUTNER, Chem. Ber. 95, 281 [1962], vorstehend.

²⁾ Die Formeln I, II, IV, V, XVI und XVII stellen Imidsäureester dar; es handelt sich um Imide von Malonsäureestern. In Analogie zur „Imin-Enamin-Tautomerie“ der Schiff-Basen sprechen wir von der „Imid-Enamid-Tautomerie“ der Imidsäureester als Derivate von Carbonsäuren; daraus leitet sich die Bezeichnung „Imidform“ und „Enamidform“ Herrn Prof. Dr. F. RICHTER, Frankfurt a. M., danken wir für seine freundlichen Ratschläge zur Nomenklatur.

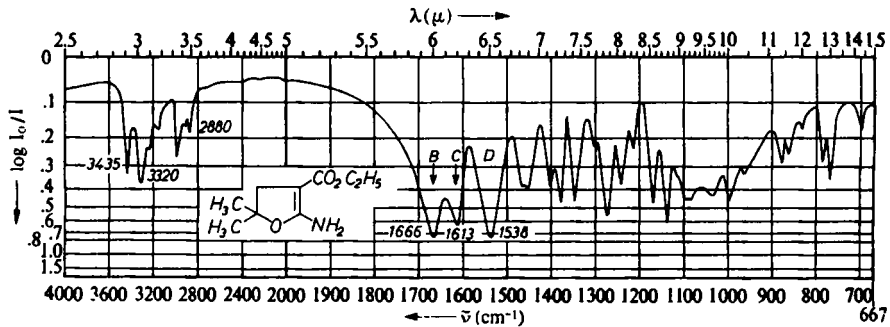
³⁾ J. Amer. chem. Soc. 67, 1017 [1945].

weisen, daß in Äthanol und Cyclohexan die Enamidformen vorliegen, jedoch gestatten die Daten noch keinen Strukturbeweis. Ergänzend zu den präparativen Untersuchungen¹⁾ und als unabhängige Bestätigung dieser Befunde haben wir IR-spektroskopische Messungen durchgeführt, mit dem Ziel, die Verbindungen V als Umlagerungsprodukte von α -Cyan-lactonen zu erkennen und sie ihren Isomeren II gegenüberstellen zu können.

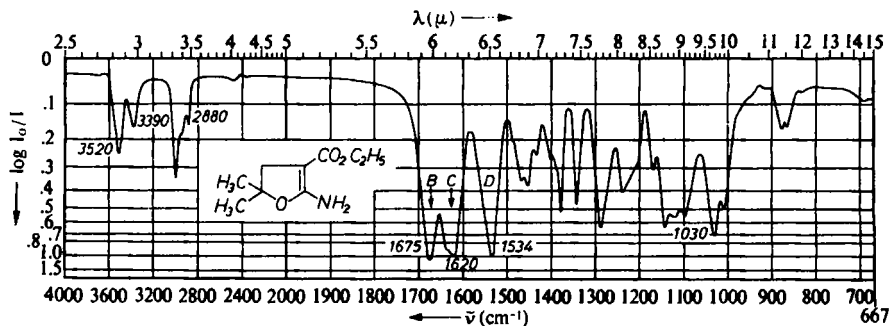
Bei der Diskussion der Spektren gehen wir von dem Formelschema auf S. 295 aus und registrieren die Imidsäureester mit den Enamidformeln II und V und behandeln die Imidformeln I und IV der Tautomeren als Sonderfälle. Die zugehörigen Hydrochloride III und VI werden erst im nächsten Kapitel behandelt.

Diskussion des 1500–1800/cm-Bereichs

Die IR-Spektren der Imidsäureester Va–c unterscheiden sich in der Lage und Zahl ihrer Banden zwischen 1500–1800/cm nur unwesentlich, wenn man sie in festem Zu-



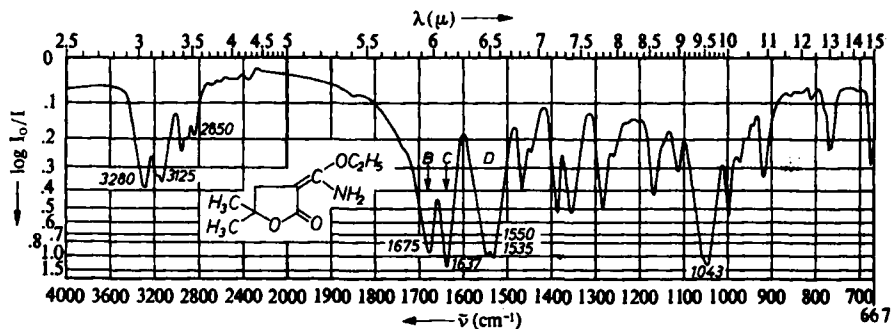
Abbild. 1. IR-Spektrum von 2-Amino-3-carbathoxy-5,5-dimethyl-4,5-dihydro-furan (Vc) in Kaliumbromid



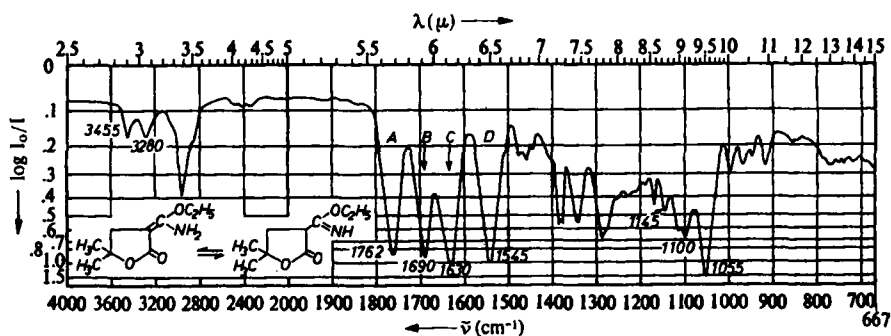
Abbild. 2. IR-Spektrum von 2-Amino-3-carbathoxy-5,5-dimethyl-4,5-dihydro-furan (Vc) in Chloroform

stand oder in Lösung aufnimmt: man beobachtet in den KBr- und in den Chloroform-Spektren drei charakteristische Hauptbanden B (1666–1700/cm), C (1610–1640/cm) und D (1520–1553/cm) (vgl. Tab. 2 und Abbild. 1 und 2).

Die IR-Spektren der Imidsäureester II, a–c weisen ebenfalls in Kaliumbromid nur die Banden B, C und D auf (vgl. Abbild. 3); jedoch verändern sich ihre Spektren wesentlich in Chloroformlösung: im Carbonylabsorptionsgebiet tritt eine neue intensive Bande A bei $\sim 1770/\text{cm}$ auf (vgl. Abbild. 4).



Abbild. 3. IR-Spektrum von α -[Amino-äthoxy-methylen]- γ -isocaprolacton (IIc) in Kaliumbromid



Abbild. 4. IR-Spektrum von α -[Amino-äthoxy-methylen]- γ -isocaprolacton (IIc) in Chloroform

Wir diskutieren zuerst die Spektren, die nur die Banden B, C und D enthalten, am Beispiel der Substanz Va. Die Zuordnung ihrer Banden gelingt durch Vergleich mit den Spektren strukturverwandter Substanzen, die zum Teil bereits analysiert worden sind⁴⁾. Im β -Amino-crotonsäure-äthylester (VII)^{4a)} treten nämlich ebenfalls die Banden B, C und D in den oben erwähnten Frequenzbereichen auf (vgl. das abgebildete Spektrum in Chloroform bei ⁵⁾, Abbild. 1).

Die *Bande B* in II und V (vgl. Tab. 2) entspricht einer konjugierten Ester-C=O-Valenzschwingung. Ihre niedrige Frequenzlage war bei konjugierten Enaminen vom Typ des β -Amino-crotonsäure-äthylesters (VII) ($\nu_{\text{C=O}}$ 1667/ cm^{-1})⁵⁾ zunächst durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen NH_2 - und C=O-Gruppe er-

4) Die Verbindungen VII, VIII und X sind ramanspektroskopisch untersucht und diskutiert worden; vgl. a) K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Mh. Chem. 70, 226 [1937]; b) K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 976 [1934].

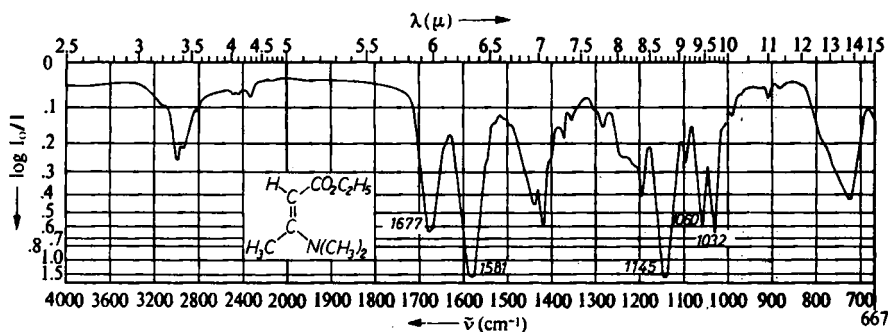
5) B. WITKOP, J. Amer. chem. Soc. 78, 2873 [1956].

Tab. 1

Lösungsmittel	nicht fixiert		nicht fixiert		fixiert		nicht fixiert		fixiert	
	VII	VIII	IX	X	XI	Va	X	Va	XI	
νNH_2 bzw. νNH	3540 3380	3305	3440	—	3440	3500 3380	—	3500 3380	—	
δNH_2 bzw. $\delta\text{NH} (: D)$	1572	1513 m	1510 m	—	1510 m	1535	—	1535	—	
$\nu\text{C}=\text{O}$ (Ester) (: B)	1665	1645	1661	1677	1661	1680	1677	1680	—	
$\nu\text{C}-\text{OR}$ } Ester, Dihydrofuran, $\nu\text{O}-\text{R}$ } -pyran	1168 s 1047 m	1276 s 1178 s 1079 m 1059 m	1109 s 1065 m 1026	1145 s 1060 m 1032 m	1109 s 1065 m 1026	1110 s 1033 s 1010 Sch	1266 m 1110 s	1266 m 1110 s	— —	
$\nu\text{C}=\text{C}$ (: C)	1621	1607	1588	1581	1588	1620	1581	1620	1650 s	

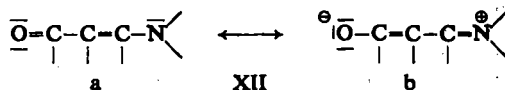
s = stark; m = mittel; Sch = Schulter; halbfette Banden B, C, D sehr stark, wenn nicht anders vermerkt.

klärt worden⁵⁾. Hiergegen spricht, daß die C=O(Ester)-Banden von β -Dimethylamino-crotonsäure-äthylester (X) (keine NH₂-Gruppe. — Vgl. Abbild. 5) und 2-Methyl-3-carbäthoxy-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin (IX)⁶⁾ (räumliche Fixierung) ebenfalls zu Frequenzen unterhalb von 1680/cm verschoben sind (vgl. die Banden B in Tab. 1),



Abbild. 5. IR-Spektrum von β -Dimethylamino-crotonsäure-äthylester (X) in Chloroform

obwohl keine Wasserstoffbrückenbindung aus den angeführten Gründen möglich ist. Daraus folgt, daß bei konjugierten Enaminen des Typs VII ebenso wie bei den β -Amino- β -alkoxy-acrylsäure-Derivaten II und V die niedrige C=O-Frequenz offenbar eine Eigenschaft des Systems XII ist, wobei die mesomere Grenzstruktur b nennenswert zu der Frequenz-Erniedrigung beiträgt⁷⁾.



Die *Bande C* (vgl. Tab. 2) der Imidsäureester II und V stellt die C=C-Frequenz dar in Einklang mit Verbindungen des Typs VII, in denen sie in der Reihenfolge VII \rightarrow VIII \rightarrow IX \rightarrow X zu kleineren Frequenzwerten verschoben wird (vgl. die Banden C in Tab. 1). Auch bei α,β -ungesättigten β -Aminoketonen findet man die C=C-Bande in diesem Bereich⁷⁾.

Die *Bande D* der Imidsäureester II und V (vgl. Tab. 2) erscheint auch in den Spektren der Vergleichssubstanzen VII, VIII, IX (vgl. die Banden D in Tab. 1), nicht aber in dem von X (vgl. Abbild. 5). Man beobachtet eine Verschiebung von D zu kleineren Frequenzen in der Reihenfolge VII \rightarrow VIII \rightarrow IX und eine Intensitätsabnahme. Daher ordnen wir die *Bande D* der NH₂-Deformationsschwingung (δ NH₂) zu, die natürlich im β -Dimethylamino-crotonsäure-äthylester (X) nicht auftreten darf.

Bei den bisher erwähnten Verbindungen beobachtet man in dem Bereich zwischen 1000–1300/cm eine besonders intensive Bande, die der =C–OR-Schwingung entsprechen dürfte (vgl. Abbild. 3, 4 und 5). Lage und Intensität werden durch das System XII beeinflusst, denn in den Hydrochloriden (vgl. Abbild. 7) tritt sie in dieser

⁶⁾ F. KORTE und K. TRAUTNER, Chem. Ber. 95, 307 [1962].

⁷⁾ N. H. CROMWELL, F. A. MILLER, A. R. JOHNSON, R. L. FRANK und D. J. WALLACE, J. Amer. chem. Soc. 71, 3337 [1949]; vgl. auch N. J. LEONARD und J. A. ADAMCİK, J. Amer. chem. Soc. 81, 595 [1959].

Tab. 2. UV- und IR-Spektren der β -Amino- β -alkoxy-acrylsäure-Derivate und IR-Spektren ihrer Hydrochloride

Formel	Lösungs- mittel	νNH_2		A	B	C	D	UV-Spektren in Methanol λ_{max} (log ϵ)	
		$\nu\text{C}=\text{O}$	$\nu\text{C}=\text{O}$ konj.	$\nu\text{C}=\text{C}$ konj.	δNH_2				
				γ -Lacton	γ -Lacton				
II	a	CHCl ₃	3480 3300	1780	1700	1637	1553		
	b	CHCl ₃	3490 3320	1773	1695	1640	1550		
	c	CHCl ₃	3455 3280	1762	1690	1630	1545		
II	a	KBr	3310 3110	—	1675	1635	1550	277	4.40
	b	KBr	3360 3165	—	1685	1640	1550	276	4.20
	c	KBr	3280 3125	—	1675	1637	1550 ^{a)}	277	4.30
					Ester		1535		
V	a	CHCl ₃	3500 3380	—	1680	1620	1535	271	4.35
	b	CHCl ₃	3520 3390	—	1675	1620	1533	270	4.26
	c	CHCl ₃	3520 3390	—	1675	1620	1534	271	4.30
V	a	KBr	3420 3280	—	1675	1615	1550		
	b	KBr	3435 3320	—	1685	1627	1552		
	c	KBr	3435 3320	—	1666	1613	1538		
XXIV	CCL ₄	3495 3320	Ester	1678	1615	1520	271	4.30	
XXVII	CCL ₄	3500 3320	1746	1668	1610	1533	257	4.15	

Formel	Lösungs- mittel	$\nu=\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_2$		$\nu\text{C}=\text{O}$	$\nu\text{C}=\text{O}$	$\nu\text{C}=\overset{\oplus}{\text{N}}$	$\nu\text{C}=\overset{\oplus}{\text{N}}$	δNH von $=\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_2$ ^{b)}
		$\nu\text{C}=\text{O}$	$\nu\text{C}=\text{O}$	γ -Lacton	Ester	5-Ring	offen + 6-Ring	
III	a	CHCl ₃	^{c)}	1788	—	—	1670	1585
	b	CHCl ₃	^{c)}	1784	—	—	1668	1580
	c	CHCl ₃	^{c)}	1772	—	—	1660	1575
VI	a	CHCl ₃	2840	—	1748	1700	—	—
	b	CHCl ₃	2850 2650	—	1746	1695	—	—
	c	CHCl ₃	2850	—	1740	1690	—	—
XXV	CHCl ₃	3140 3070	—	1747	—	1685	—	
XX	CHCl ₃	2810	—	1750	—	1670	1584	
XXIII	CHCl ₃	3090 2800	—	—	—	1662	1585	

a) Aufspaltung nur bei II c gefunden. b) schwach. c) Schulter nur schwach ausgebildet.

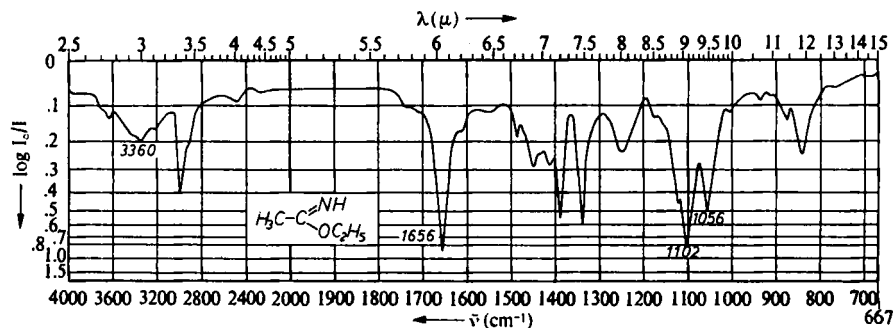
Art nicht mehr auf. Die Zuordnung der $=\text{C}-\text{OR}-$ und $-\text{O}-\text{R}-$ Banden in Tab. 1 geben wir mit Vorbehalten.

Auch für die in Chloroform gemessenen Spektren der Imidsäureester II gelten die bisherigen Ausführungen bezüglich der Banden B, C und D. Auffallend ist hier aber die schon eingangs erwähnte zusätzliche *Bande A* zwischen 1762–1780/cm (vgl. Abbild. 4 und Tab. 2). A ist als unkonjugierte $\text{C}=\text{O}(\gamma\text{-Lacton})$ -Bande der Imidform I zu deuten: I und II stehen in Lösung miteinander als Imid-Enamid-Tautomere im Gleichgewicht. In Tab. 3 ist versucht worden, die Banden des Tautomeren Ic, dessen γ -Lacton- und α -Carbiminoäthoxy-Gruppe sich nicht grundsätzlich stören dürften, aus denen des α -Methyl- γ -butyrolactons (XIII) (durchgezogene Umrandung) und des Acetimidsäure-äthylesters (XIV) (unterbrochene Umrandung) herzuleiten und so Ic zu identifizieren. Zwar lassen sich die $\text{C}=\text{O}$ -, $=\text{C}-\text{OR}-$ und $-\text{O}-\text{R}-$ Frequenzen für Ic festlegen — sie treten auch nicht bei dem reinen Tautomeren IIc (vgl. Abbild. 3) auf —, doch findet man weder die $\text{NH}-$ und $\text{C}=\overset{\oplus}{\text{N}}$ -Schwingung von Ic in Abbild. 4, da sie offensichtlich verdeckt sind.

Tab. 3

	I c	II c	XIII	XIV	XV	XVI	XVII
Lösungsmittel		CHCl ₃	CCl ₄	CHCl ₃	CCl ₄	CCl ₄	CCl ₄
ν NH ₂ bzw. ν NH		verd.	3455 3280	3360	—	verdeckt	3500 3320
δ NH ₂ bzw. δ NH (:D)		verd.	1545	1550 w?	—	1550 Sch?	1533
ν C=O	1762 s (:A)	1100 m	1782 s	—	1740 s	1115 w	1668
ν -C-OR Ester,	1145 m	verd.	1055 ss	1102 s	1240 s	verdeckt	1163 ss
ν -O-R Lacton	1030 Sch a)	verd.	verd.?	1056 m	1047 m	verdeckt	1076 s
ν C-N bzw. ν C=N		verd.	1630	1656 s	—	verdeckt	?
ν C-C bzw. ν C=C (:C)			?	?	?	?	1610

a) Bande ausgeprägt bei II a: 1030/cm und bei II b: 1038/cm. ss = sehr stark; s = stark; m = mittel; w = schwach; Sch = Schulter; verd. = verdeckt; halbfette Banden B, C, D sehr stark.



Abbild. 6. IR-Spektrum von Acetimidsäure-äthylester (XIV) in Chloroform

Für die ν_{NH} -Schwingung, die in Analogie zum Acetimidsäure-äthylester (XIV) (vgl. Abbild. 6) durch Assoziation verbreitert anzunehmen ist, scheint das verständlich, wenn man den Anteil von Ic aus dem Intensitätsverhältnis der Bande A und B grob qualitativ zu ca. $1/2$ abschätzt. Die bei $1656/\text{cm}$ zu erwartende $\text{C}=\bar{\text{N}}$ -Bande ist durch die Bande C verdeckt (vgl. Abbild. 4).

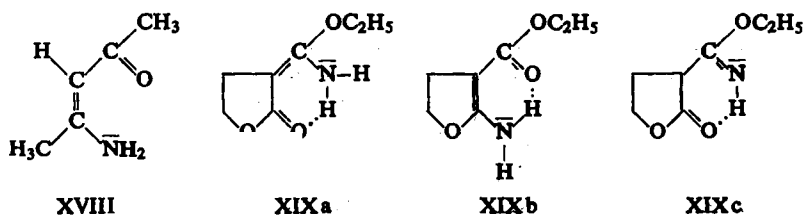
Die vier Banden A, B, C und D beobachtet man ebenfalls beim β -Amino- β -äthoxyacrylsäure-äthylester (XVII), der mit der tautomeren Imidform XVI in Tetrachlorkohlenstoff im Gleichgewicht steht; die Diskussion des Spektrums erfolgt an Hand der Tab. 3, wie für das tautomere Paar $\text{Ic} \rightleftharpoons \text{IIc}$ beschrieben. Anstatt in Kaliumbromid haben wir auch XVII in reiner geschmolzener Phase bei Raumtemperatur zwischen NaCl-Scheiben gemessen: das Spektrum gleicht dem in Tetrachlorkohlenstoff gemessenen. In Lösung wie in Schmelze ermittelt man aus dem Intensitätsverhältnis der Bande A und B den Anteil der Imidform XVI zu etwa $1/4$ bis $1/3$.

Aus den bisher geschilderten Messungen ist der Nachweis der Strukturisomerie der Imidsäureester II und V und eine eindeutige Zuordnung dieser Isomeren auf optischem Weg nicht möglich. Da die Verbindungen II in den Chloroformspektren (vgl. Abbild. 4) die unkonjugierte $\text{C}=\text{O}$ (γ -Lacton)-Bande (Bande A) ihrer Tautomeren I aufweisen, ist die den Formelbildern entsprechende Struktur mit γ -Lacton-Ring nahegelegt. Würde entsprechend bei den Spektren der Verbindungen V eine unkonjugierte $\text{C}=\text{O}$ (Ester)-Bande der Tautomeren IV vorgefunden, wäre die Strukturisomerie zwischen $\text{I} \rightleftharpoons \text{II}$ und $\text{IV} \rightleftharpoons \text{V}$ bewiesen. Weil aber in dem Gleichgewicht $\text{IV} \rightleftharpoons \text{V}$ die Imidform IV nicht nachweisbar ist (gepunkteter Pfeil in dem Formelschema auf S. 295 und vgl. Abbild. 1 und 2), gelingt erst an Hand der Spektren der Hydrochloride III und VI ein Strukturbeweis (vgl. nächstes Kapitel).

Diskussion des 2500–4000/cm-Bereichs

Die Lage der beiden NH_2 -Banden der Imidsäureester II und V bei ca. 3500 und 3300/cm (Chloroformlösung) ist denen einer Amid- NH_2 -Gruppe ähnlich; verdünnt man die Chloroformlösung auf das Fünffache und vergrößert die Küvetten-Schichtdicke um den gleichen Betrag, so tritt keine Veränderung der NH_2 -Banden auf im

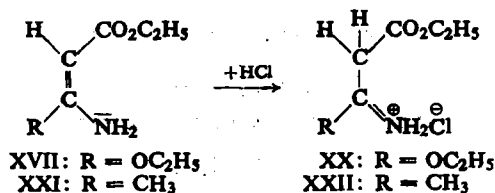
Gegensatz zu Beobachtungen bei XVIII in Tetrachlorkohlenstoff⁸⁾. In den KBr-Spektren der Imidsäureester II und V bemerkt man die übliche Verbreiterung und Verschiebung der beiden Banden zu kleineren Wellenzahlen in kondensiertem Zustand^{9a)} (vgl. die Zahlenwerte für νNH_2 in Tab. 2 für II und V in Chloroform und KBr). In dieser Frequenzerniedrigung allein kann man noch keinen Beweis für eine Chelatbindung der Art XIXa oder XIXb erblicken.



Ebenso bei der schwächeren Bande bei ca. 2850/cm in Abbild. 1 und 3 (auch in den KBr-Spektren von IIa, b und Va, b) dürfte es sich kaum um verschobene Banden etwaiger chelatisierter NH_2 -Gruppen von XIXa und XIXb bzw. der chelatisierten Iminogruppe $=\text{NH}$ von XIXc handeln. Im letzteren Fall XIXc müßte die $=\text{NH}$ -Bande (sie liegt von Acetimidsäure-äthylester (XIV) in Chloroform bei 3360/cm; vgl. Abbild. 6) um ca. 500/cm erniedrigt worden sein, was bei normalen NH -Schwingungen nicht beobachtet wird^{9a)}. Jene Bande bei ca. 2850/cm ist in allen Spektren der Imidsäureester II und V in Chloroform (Abbild. 2 und 4) höchstens als Schulter zu erkennen. Die Identifizierung gelingt aber bei Verwendung eines Gitters (Perkin Elmer, Modell 221) anstelle des für alle übrigen Messungen verwandten NaCl-Prismas (Perkin Elmer, Modell 21): die einzelne Bande wird durch das Gitter in die beiden CH_2 -Schwingungen aufgelöst, wie wir an der Substanz Vc feststellten (νCH_2 , 2865 und 2925/cm in Chloroform; vgl. ^{9b)}).

FIXIERUNG DER IMIDFORM DURCH HYDROCHLORIDBILDUNG

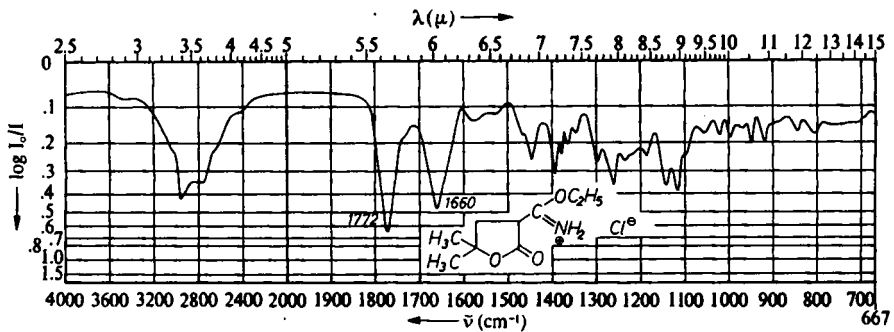
Das komplizierte IR-Spektrum des β -Amino- β -äthoxy-acrylsäure-äthylesters (XVII) läßt sich durch Hydrochloridbildung wesentlich vereinfachen, weil dabei die konjugierte Doppelbindung „verschoben“ wird: Malonmonoimidsäure-diäthylester-hydrochlorid (XX) besitzt nur noch eine normal liegende $\text{C}=\text{O}$ (Ester)-Bande (1750/cm) und eine $\text{C}=\text{N}^+$ -Bande (1670/cm) zwischen 1500–1800/cm (s. in der Tab. 2 unter Hydrochloride). Dieser von B. WITKOP⁵⁾ am β -Amino-crotonester (XXI) und Imino-



⁸⁾ J. WEINSTEIN und G. M. WYMAN, J. org. Chemistry 23, 1618 [1958], und zwar Fig. 2.

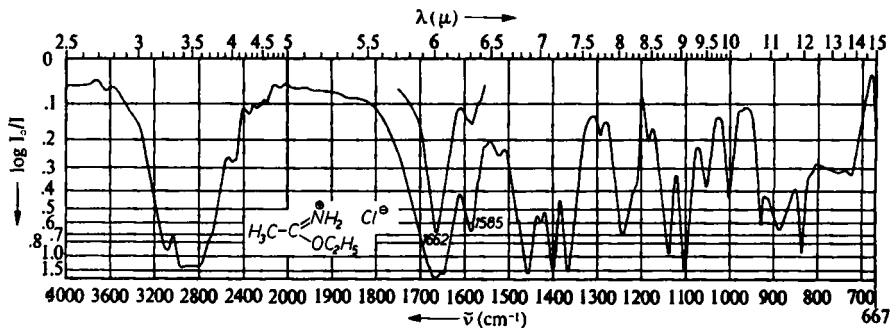
⁹⁾ L. J. BELLAMY, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Verlag Dr. D. Steinkopff, Darmstadt 1955, a) S. 162, 196–202; b) ebenda S. 10; c) ebenda S. 143/144, Tab. 11.

acetessigester-hydrochlorid (XXII) gefundene Effekt läßt sich zur Konstitutionsbestimmung der isomeren β -Amino- β -alkoxy-acrylsäure-Derivate II und V heranziehen.



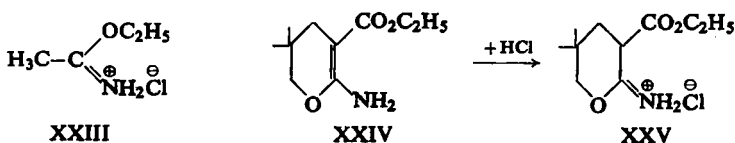
Abbild. 7. IR-Spektrum von α -Carbiminoäthoxy- γ -isocaprolacton-hydrochlorid (IIIc) in Chloroform

Die α -Carbiminoäthoxy- γ -lacton-hydrochloride III (vgl. Abbild. 7) weisen C=O-Frequenzen um 1780/cm auf; die C=O-Frequenzen der isomeren α -Carbäthoxy- γ -iminolacton-hydrochloride VI liegen bei 1745/cm. Außerdem findet man die γ -Lacton-Verschiebung von 30/cm⁹⁰) bei den carbonylanalogen Immoniumfrequenzen wieder: Acetimidssäure-äthylester-hydrochlorid (XXIII) (vgl. Abbild. 8) und die Hydrochloride III zeigen C=N⁺-Frequenzen zwischen 1660 und 1670/cm; die C=N⁺-Frequenzen der Hydrochloride VI von 2-Imino-tetrahydrofuranen IV liegen zwischen 1690 und 1700/cm.



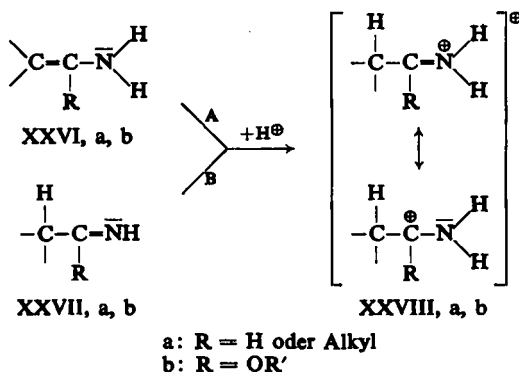
Abbild. 8. IR-Spektrum von Acetimidssäure-äthylester-hydrochlorid (XXIII) in Chloroform

2-Amino-3-carbäthoxy-5,5-dimethyl-5,6-dihydro-4H-pyran (XXIV)¹⁾ steht in seinem spektroskopischen Verhalten den beschriebenen cyclischen Imidsäureestern V nahe;



die Lage der $C=\overset{\oplus}{N}$ -Bande seines Hydrochlorids XXV nimmt eine Mittelstellung ein zwischen $\gamma-C=\overset{\oplus}{N}$ - und offener $C=\overset{\oplus}{N}$ -Bande.

Anstelle der beiden NH_2 -Banden beobachtet man in allen Imidsäureester-hydrochloriden stark verbreiterte $=\overset{\oplus}{N}H_2$ -Banden, die sich meist nur als Schultern rechts oder links an die CH -Banden anschließen (vgl. Abbild. 7 und die erste Spalte in der Tab. 2, Hydrochloride). Bei den Imidsäureester-hydrochloriden III, XX und XXIII tritt außerdem noch eine Deformationsschwingung (δNH von $=\overset{\oplus}{N}H_2$) auf, die auch zum Beispiel beim Iminoacetessigester-hydrochlorid (XXII) beobachtet wurde⁵⁾.



Bei Enaminen XXVI a ist nachgewiesen worden, daß die Bildung ihrer Salze XXVIII a mit einer C_β -Protonierung verbunden ist¹⁰⁾. Dies dürfte auch für die Imidsäureester V gelten, die nur in der Enamidform XXVI b vorliegen; hingegen kann bei den Imidsäureestern II und bei XVII die Immoniumstruktur XXVIII b auf zweierlei Weise entstehen: die Enamidform XXVI b erfährt eine C_β -Protonierung (Weg A) bzw. die Imidform XXVII b wird N-protoniert (Weg B).

Herrn Prof. Dr. W. LÜTTKE, Göttingen, danken wir herzlich für die ausführliche Diskussion unserer Spektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden mit dem Beckman-Spektrophotometer DK 1 in Methanol gemessen.

Die IR-Spektren wurden mit dem doppelstrahligen Perkin-Elmer Spektrophotometer, Modell 21, mit Natriumchlorid-Prisma gemessen. Fr. SCHMITZ im hiesigen Institut danken wir sehr für die sorgfältige und rasche Aufnahme der Spektren, besonders der feuchtigkeitsempfindlichen Hydrochloride.

Von den α -[Amino-äthoxy-methylen]- γ -lactonen II, a-c¹⁾, den 2-Amino-3-carbäthoxy-4.5-dihydro-furanen V, a-c¹⁾ werden IR-Spektren in Kaliumbromid und Chloroform, von 2-Amino-3-carbäthoxy-5.5-dimethyl-5.6-dihydro-4H-pyran (XXIV)¹⁾ in Tetrachlorkohlenstoff

¹⁰⁾ N. J. LEONARD und F. P. HAUCK JR., J. Amer. chem. Soc. 79, 5279 [1957] und die dort zitierte Literatur; G. OPITZ, H. HELLMANN und H. W. SCHUBERT, Liebigs Ann. Chem. 623, 117 [1959].

aufgenommen. Die Banden zwischen 1500 und 4000/cm sowie die UV-Spektren sind in Tab. 2 angegeben.

Für die α -Carbiminoäthoxy- γ -lacton-hydrochloride III, a-c¹⁾ dient Chloroform als Lösungsmittel. Hydrochlorid IIIc: UV-Absorption λ_{\max_1} 223 m μ ($\log \epsilon = 2.46$), λ_{\max_2} 274 m μ ($\log \epsilon = 2.43$) in Acetonitril.

Die α -Carbäthoxy- γ -iminolacton-hydrochloride VI, a-c und 3-Carbäthoxy-5.5-dimethyl-tetrahydro-pyron-(2)-imid-hydrochlorid (XXV) werden in Lösung hergestellt und sofort die IR-Spektren gemessen (s. Tab. 2). Dazu wird eine Chloroformlösung der cyclischen Imidsäureester V¹⁾ und XXIV¹⁾ bekannter Konzentration mit einer Lösung von ca. 1 g trockenem Chlorwasserstoff in Chloroform versetzt, so daß etwa folgende Konzentrationen vorliegen:

Hydrochloride	Imidsäureester Mole	Chlorwasserstoff Äquivalente
VI { a	V { a 0.18	0.27
b	b 0.17	0.22
c	c 0.2	0.3
XXV	XXIV 0.08	0.1

Es wurde vergeblich versucht, ein stabiles Hydrochlorid VIb zu isolieren, indem in eine absol. ätherische Lösung des Imidsäureesters Vb die stöchiometrische Menge Chlorwasserstoff unter Feuchtigkeitsausschluß eingeleitet wurde; stets fiel ein äußerst hygroskopisches, an der Luft sofort zerlaufendes Produkt an, das nicht über P₂O₅ getrocknet werden konnte. Hydrochlorid VIc: UV-Absorption λ_{\max} 208 m μ ($\log \epsilon = 2.13$) in Methanol.

Malonmonoimidsäure-diäthylester-hydrochlorid (XX) wird aus Cyanessigsäure-äthylester nach³⁾ dargestellt; daraus β -Amino- β -äthoxy-acrylsäure-äthylester (XVII); zur Aufnahme der UV-Absorption und des IR-Spektrums (CCl₄) (s. Tab. 2) wird eine Mittelfraktion vom Sdp. 99° verwandt. Lit.³⁾: Sdp. 7-9 96-99°.

Acetimidsäure-äthylester-hydrochlorid (XXIII) wird aus Acetonitril nach³⁾ dargestellt; das IR-Spektrum wird in Chloroformlösung aufgenommen (s. Tab. 2).