

Janusz Dąbrowski und Urszula Dąbrowska

Infrarotspektren und Struktur substituierter ungesättigter  
Carbonylverbindungen, VIII<sup>1)</sup>

## Enaminoketone mit sekundärer Aminogruppe

Aus dem Institut für Organische Chemie der Polnischen Akademie der Wissenschaften,  
Warschau

(Eingegangen am 20. März 1968)

Die offenkettigen aliphatischen Enaminoketone mit einer sekundären Aminogruppe,  $R^1-CO-CH=CH-NHR^5$  ( $R^1, R^5 = \text{Alkyl}$ ), liegen gewöhnlich als Gemische der *cis*- und *trans*-Form vor, wobei letztere sowohl in der *s-cis*-, als auch in der *s-trans*-Konformation auftreten kann. Eine Anzahl ihrer Schwingungen ist, ähnlich wie im Falle der Amide, stark gekoppelt, weshalb die entsprechenden Absorptionsbanden in analoger Weise als „Amid-Vinylog-Banden“ (AV) bezeichnet wurden. Oberhalb 1600/cm wurde für jedes der drei Isomeren eine entsprechende Bande beobachtet (AV-I-*trans-s-cis* bei 1678–1653/cm, AV-I-*cis* bei 1646 bis 1636/cm und AV-I-*trans-s-trans* bei 1633–1601/cm), wobei es sich um Schwingungen mit dominierendem Beitrag der C=O-Gruppe handelt. Die nächste Bande der *trans*-Form (AV-II-*trans*) bei 1583–1560/cm und der *cis*-Form (AV-II-*cis*) bei 1587–1560/cm wird aufgrund der Lösungsmittelleffekte und der Deuterium-Substitution einer gekoppelten Schwingung zugeordnet, an der die N–H-Deformationsschwingung – besonders in der *cis*-Form – beteiligt ist. Eine weitere Bande (AV-III-*cis*), die einer gekoppelten Schwingung des O=C–C=C–N-Systems entspricht, wird bei 1494–1486/cm beobachtet. Die entsprechende AV-III-*trans*-Absorption tritt vermutlich nahe 1545 und 1560/cm auf. Im Falle der deuterierten Derivate sind alle obenerwähnten Banden nach niederen Wellenzahlen verschoben.

In einer vorhergehenden Arbeit<sup>1)</sup> beschrieben wir Spektren von Enaminoketonen mit fixierter *s-cis*- bzw. *s-trans*-Konformation. Nun war es möglich, auch für die bedeutend komplizierteren Spektren der offenkettigen Ketone vom Typus  $R^1-CO-CH=CH-NHR^5$  die wichtigsten Banden zuzuordnen. Da für diese Verbindungen, wie bereits erwähnt<sup>1)</sup>, sowohl *cis-trans*-, wie auch Rotationsisomerie erwartet werden konnte, war es unter anderem von Interesse, den Einfluß des Substituentenvolumens auf die Gleichgewichtslage zu bestimmen. Andererseits war es zweckmäßig, die Abhängigkeit der Bandenlage von der Deuterium-Substitution zu untersuchen. Deshalb wurden die Substituenten entsprechend **1**–**7** variiert.

<sup>1)</sup> VII. Mitteil.: J. Dąbrowski und U. Dąbrowska, Chem. Ber. **101**, 2365 (1968).

Aliphatische Enaminoketone  $R^1-CO-CR^2=CR^3-NR^4R^5$ 

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
1	CH <sub>3</sub>	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
1-d <sub>1</sub>	CH <sub>3</sub>	H	D	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
2	CH <sub>3</sub>	H	H	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
2-d <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	D	H	D	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>
4-d <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	D	H	Cyclohexyl
4-d <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	D	D	D	Cyclohexyl
5	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
5-d <sub>2</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	D	H	D	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
6	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>
6-d <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	D	H	D	CH <sub>3</sub>
7	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
7-d <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	D	H	D	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

## Ergebnisse und Diskussion

## Absorptionsbereich 3700–3000/cm

In den Spektren frisch zubereiteter Tetrachlorkohlenstofflösungen wird die charakteristische Absorption der *trans*- und der *cis*-Form beobachtet. Die Banden der *trans*-Form, d. h. die im Bereiche 3480–3460 und 3290–3270/cm auftretenden Banden der freien und der assoziierten NH-Gruppe, verschwinden allmählich bei gleichzeitigem Anwachsen der Banden der intramolekular gebundenen NH-Gruppe der *cis*-Form (3200–3180/cm). Die Geschwindigkeit der Umwandlung nimmt mit der Konzentration merklich zu, was auf den intermolekularen Charakter dieses Prozesses hinweist<sup>2)</sup>. In jedem Falle aber ist das Gleichgewicht nach 24 Stdn. erreicht; danach werden keine Veränderungen der Spektren mehr beobachtet. Nach Messungen für drei Konzentrationsbereiche verschiebt sich mit wachsender Verdünnung die Gleichgewichtslage zugunsten der *cis*-Form.

## Absorptionsbereich 1750–1450/cm

Die mit der Mesomerie der Enaminoketone verbundenen Besonderheiten ihrer Absorptionsspektren und die neue Nomenklatur wurden bereits<sup>1)</sup> besprochen. Die Interpretation der Spektren sei am Beispiel des Methyl- $[\beta$ -butylamino-vinyl]-ketons (2) erläutert (Abbild. 1, Tab. 1). Die 0.007 *m* Tetrachloräthylenlösung zeigt anfangs Banden bei 1677, 1646, 1628, 1583 und 1485/cm. Nach der Isomerisierung werden nur drei Banden bei 1643, 1577 und 1485/cm beobachtet, woraus folgt, daß die verschwundenen Banden der *trans*-Form entsprechen. Die oberhalb 1600/cm gelegenen drei Banden erhalten den Index AV-I („Amid-Vinyllog-Bande I“)<sup>1)</sup>. Sie stammen offensichtlich von Schwingungen, an denen die C=O-Gruppe sehr stark beteiligt ist. Die Tatsache, daß die *cis*-Form eine, die *trans*-Form aber zwei Banden gibt, kann mit Rotationsisomerie der letzteren Form erklärt werden. Hier dürfte die obere Bande (1677/cm) als AV-I-*trans-s-cis* bezeichnet werden, weil sie genau in demselben Bereich auftritt, in dem die entsprechende Bande der *trans*-Form der Alkylaminomethylen-

<sup>2)</sup> J. Dąbrowski und J. Terpinski, Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonomum] **41**, 697 (1967).

Die wichtigsten Absorptionsbanden der Enaminoketone im Bereich 1700—1450/cm<sup>a</sup>)

Substanz	Lösungsmittel bzw. Versuchsbedingungen	Konz. Moll/l	Absorptionsbanden						
			AV-I- <i>trans-s-cis</i>	AV-I- <i>cis</i>	AV-I- <i>trans-s-trans</i>	AV-II- <i>trans</i> <sup>b)</sup>	AV-II- <i>cis</i>	b)	AV-III- <i>cis</i>
1	Dioxan	0.1	1663-	1645 <sup>+</sup>	1617-	1573 <sup>e)</sup>	1579 <sup>e)</sup>	1543-Sch	d)
	Dioxan	0.03	1667	1644	1620	1573 <sup>e)</sup>	1577 <sup>e)</sup>	1543 Sch	d)
	CHCl <sub>3</sub> Kapillarfilm	0.2	1657-Sch 1658	1640 <sup>+</sup> 1640	1605- 1605	1562 <sup>e)</sup> 1565 <sup>e)</sup>	1565 <sup>e)</sup>	1546-Sch 1547 Sch	1490 <sup>+</sup> 1490
1-d <sub>1</sub>	Dioxan	0.1	1660-	1628 <sup>+</sup>	1598-	1563 <sup>e)</sup>	1570 <sup>e)</sup>	1546 Sch	d)
	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	0.006	1671-	1630 <sup>+</sup>	1601-	1575 <sup>e)</sup>	1575 <sup>e)</sup>	1548 Sch	1472 <sup>+</sup>
	Kapillarfilm		1648 Sch	1624	1590 Sch	1565 <sup>e)</sup>	1565 <sup>e)</sup>	1547 Sch	1474
2	CHCl <sub>3</sub>	0.2	1658-Sch	1640 <sup>+</sup>	1605-	1567 <sup>e)</sup>	1564 <sup>e)</sup>	1547-Sch	1491 <sup>+</sup>
	Kapillarfilm		1661 Sch	1642	1574	1574	1564 Sch	1546 Sch	1491
2-d <sub>2</sub>	Dioxan	0.02	1660 Sch	1637	1612	1573 <sup>e)</sup>	1535		d)
	Kapillarfilm			1633		1561 <sup>e)</sup>			1486
3	Dioxan	0.03	1663-	1641 <sup>+</sup>	1627-	1580 <sup>e)</sup>	1577 <sup>e)</sup>	1540 Sch	d)
	Cyclohexan	0.1	1675-Sch	1646 <sup>+</sup>			1587 <sup>e)</sup>	1541 Sch	d)
	CCl <sub>4</sub>	0.1	1672-	1644 <sup>+</sup>	1633-Sch		1579 <sup>e)</sup>	1560 Sch	
	CHCl <sub>3</sub>	0.2	1658-Sch	1638 <sup>+</sup>			1568 <sup>e)</sup>	1560-Sch	1487 <sup>+</sup>
	Kapillarfilm		1656 Sch	1641	1623		1570 <sup>e)</sup>	1545 Sch	1490 <sup>+</sup>
4-d <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	0.008	1664-	1624 <sup>+</sup>	1610 Sch?		1565 <sup>e)</sup>	1544 Sch	1467 <sup>+</sup>
	Kapillarfilm		1654 Sch	1619			1563 <sup>e)</sup>	1548 Sch	1473

4-d <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> Kapillarfilm	0.1	1656 Sch	1621 1618	1543 <sup>e</sup> Sch 1550 <sup>e</sup>	1513 1513	1462 1464
5	Dioxan	0.4	1663 <sup>-</sup> Sch	1642 <sup>+</sup>	1572 <sup>e</sup>	1576 <sup>e</sup>	1542 <sup>-</sup> Sch
	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	0.2	1664 <sup>-</sup> Sch	1643 <sup>+</sup>	1579 <sup>e</sup>	1576 <sup>e</sup>	1542 <sup>-</sup> Sch
	Cyclohexan	0.2	1653 <sup>-</sup> Sch	1645 <sup>+</sup>	1560 <sup>e</sup>	1560 <sup>-</sup> Sch	1542 <sup>-</sup> Sch
	CHCl <sub>3</sub>	0.2	1660 Sch	1636 <sup>+</sup>	1573 <sup>e</sup>	1585 <sup>e</sup> Sch	1541 <sup>-</sup> Sch
	Kapillarfilm	0.3	1659 <sup>-</sup> Sch	1640 <sup>+</sup>	1562 <sup>e</sup> Sch	1557 Sch	1542 Sch
5-d <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	0.2	1660 <sup>-</sup> Sch	1639 <sup>+</sup>	1565 <sup>-</sup>	1535 <sup>+</sup>	1474 <sup>+</sup>
	Cyclohexan	0.3	1659 Sch	1632	1564	1539 <sup>+</sup>	1484
	Kapillarfilm	0.06	1663 <sup>-</sup>	1640 <sup>+</sup>	1577 <sup>e</sup>	1575 <sup>e</sup>	1543 Sch
6	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	0.07	1669 <sup>-</sup> Sch	1642 <sup>+</sup>	1568 <sup>-</sup>	1580	1542 <sup>-</sup> Sch
	Cyclohexan	0.06	1678 <sup>-</sup> Sch	1642 <sup>+</sup>	1570 <sup>-</sup>	1587	1545 <sup>-</sup> Sch
	CHCl <sub>3</sub>	0.07	1660 <sup>-</sup>	1642 <sup>+</sup>	1565 <sup>-</sup>	1570	1547 Sch
	Kapillarfilm	0.08	1660 Sch	1641	1570 <sup>e</sup>	1580 <sup>e</sup> Sch	1490
	Dioxan	0.07	1659 <sup>-</sup>	1637 <sup>+</sup>	1565 <sup>e</sup> Sch	1532 <sup>+</sup>	1543 Sch
6-d <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	0.04	1660 <sup>-</sup> Sch	1637 <sup>+</sup>	1563 <sup>-</sup>	1536 <sup>+</sup>	1478 <sup>+</sup>
	Cyclohexan	0.04	1659 Sch	1631	1567	1543 <sup>+</sup>	1484
	Kapillarfilm	0.2	1660 <sup>-</sup> Sch	1638 <sup>+</sup>	1574 <sup>e</sup>	1572 <sup>e</sup>	1563 Sch
	Dioxan	0.07	1667 <sup>-</sup> Sch	1641 <sup>+</sup>	1576 <sup>e</sup>	1554 <sup>e</sup> Sch	1546 Sch
7	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	0.1	1660 Sch	1640	1572 <sup>e</sup>	1548 Sch	1490
	Kapillarfilm	0.006	1663 <sup>-</sup> Sch	1634 <sup>+</sup>	1555 <sup>-</sup>	1525 <sup>+</sup>	1483 <sup>+</sup>
	Dioxan	0.006	1660 Sch	1631	1554 <sup>-</sup>	1526 <sup>-</sup>	1484

Sch = Schulter, + Zu-, - Abnahme der Intensität im Laufe der Zeit.

a) Die in der Tabelle nicht angegebenen Resultate sind in den Abbildungen dargestellt.

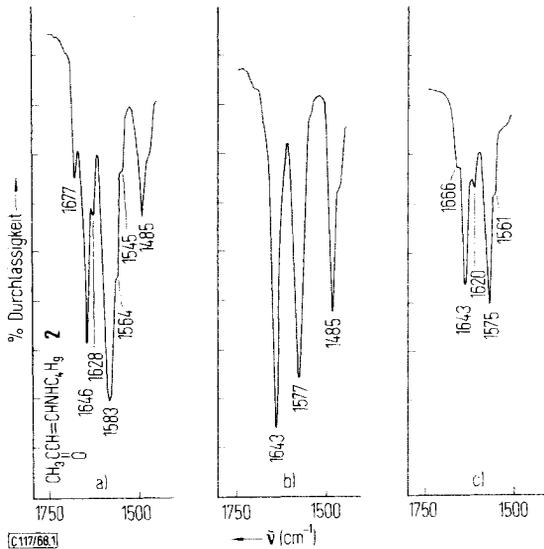
b) Über die Zuordnung dieser Bande siehe Diskussion auf S. 3400.

c) Überlagerung der Banden der *cis*- und *trans*-Form.

d) Absorption des Lösungsmittels.

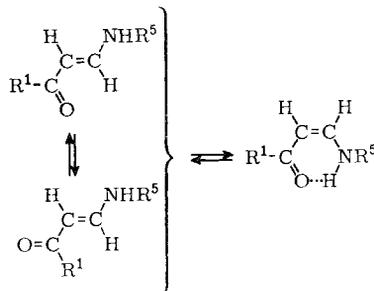
e) Überlagerung mit den Banden der NH-haltigen Moleküle.

f) Breit.



Abbild. 1. IR-Spektren (Ausschnitte) von Methyl-[[ $\beta$ -butylamino-vinyl]-keton (**2**). a) Frisch zubereitete 0.007 *m* C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>-Lösung; b) dieselbe Lösung nach 24 Stdn.; c) 0.03 *m* Dioxanlösung nach 24 Stdn.

cyclohexanone mit fixierter *s-cis*-Konformation beobachtet wurde (1661 – 1667/cm)<sup>11</sup>. In ähnlicher Weise führt der Vergleich mit dem *trans-s-trans*-fixierten 3-Butylamino-5.5-dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(1), dessen AV-I-Bande bei 1636/cm erscheint<sup>11</sup>, zu der Zuordnung AV-I-*trans-s-trans* für die niederfrequente (1628/cm) Bande von **2**. Die mittlere Bande (1646–1643/cm), deren Intensität während der *trans-cis*-Umlagerung stark zunimmt, erhält die Bezeichnung AV-I-*cis*. Aufgrund der eben erwähnten Daten kann das Isomeren-Gleichgewicht der flüssigen und gelösten kettenförmigen Enaminoketone folgendermaßen dargestellt werden:



Die für **2** bisher dargelegten Beobachtungen treffen im allgemeinen für alle untersuchten Substanzen zu. Allerdings konnte in einigen Fällen wegen der besonders im Anfangsstadium hohen Geschwindigkeit der Isomerisierung die *trans*-Form kaum beobachtet werden. So waren in Tetrachloräthylen nur Spuren der Banden der *trans*-Form von **6** festzustellen, während in den Spektren von **5** und **7** diese Banden

sogar in den frisch zubereiteten Lösungen fehlten. Dies trifft in noch höherem Maße auf die Cyclohexanlösungen zu, bei denen wegen der starken Eigenabsorption des Lösungsmittels bei hoher Konzentration (ungefähr bei 0.1 *m*) und somit bei zusätzlich erhöhter Umwandlungsgeschwindigkeit gearbeitet wurde. In Dioxanlösung verläuft der Prozeß bedeutend langsamer, so daß die Veränderungen der spektralen Eigenschaften bequem verfolgt werden können. Ähnlich wie im Falle der unsubstituierten Enaminoketone<sup>3)</sup> stabilisiert hier das Dioxan die *trans*-Form durch Wasserstoffbrückenbildung mit der NH-Gruppe. So verschwinden z. B. in den Spektren der verdünnten Lösungen von **1**, **2** und **6**, im Gegensatz zu höher konzentrierten Lösungen, die Banden der *trans*-Form nicht völlig. In den Chloroformlösungen wird ebenfalls eine Verlangsamung der Geschwindigkeit — wenn auch nicht Hemmung — des Überganges in die *cis*-Form beobachtet. Dies kann wiederum durch Stabilisierung der *trans*-Form durch das Lösungsmittel erklärt werden. Dafür sprechen die niedrigen Werte der AV-I-*trans-s-cis*- und AV-I-*trans-s-trans*-Frequenzen, die in den Bereichen 1660–1653 und 1608–1601/cm auftreten und zweifellos auf die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen der Carbonylgruppe und der CH-Bindung des Chloroforms hinweisen.

Wie auf S. 3393 erwähnt, tritt im Spektrum der frisch zubereiteten Tetrachloräthylenlösung von **2** eine weitere Bande bei 1583/cm auf, die wir als AV-II-*trans*-Bande bezeichnen. Sie ist zweifellos mit der ähnlichen Bande der *s-cis*-fixierten Alkylaminomethylencyclohexanone<sup>1)</sup> verwandt. Da aber hier die zwei möglichen Rotationsisomeren a priori zwei verschiedene Banden geben können, war es notwendig, die Beziehungen noch einmal genau zu überprüfen.

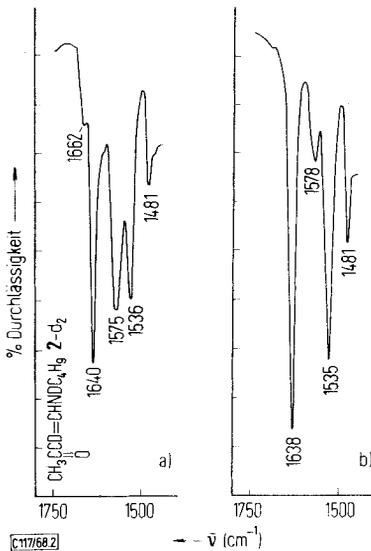
Es erwies sich, daß immer nur *eine* AV-II-*trans*-Bande erscheint, obwohl in einigen Fällen das Auftreten der zwei Rotationsisomeren mit Sicherheit festgestellt werden konnte (siehe jedoch die Diskussion bezüglich der Schulter bei ~1560 und ~1545/cm, S. 3400). Sie überlagert sich zum Teil mit der naheliegenden schwächeren AV-II-*cis*-Bande; deswegen müssen die kleinen beobachteten Frequenzverschiebungen mit Vorsicht diskutiert werden. Trotzdem scheint es eine allgemeine Tendenz zu sein, daß die AV-II-*trans*- und AV-II-*cis*-Absorption in Chloroformlösungen bei den niedrigsten Frequenzen liegt. Dies könnte als ein Anzeichen dafür betrachtet werden, daß in den zugrundeliegenden Schwingungen die C=C-Valenzschwingung dominiert, weil die Bindungsstärke dieser Atomgruppe durch die Wasserstoffbindung mit Chloroform erwartungsgemäß geschwächt wird, und zwar unabhängig davon, ob diese Wasserstoffbrücke unmittelbar mit den  $\pi$ -Elektronen der C=C-Bindung oder denen der Carbonylgruppe gebildet wird.

Die Frequenzverschiebung AV-II-*trans* → AV-II-*cis* im gegebenen Lösungsmittel ist weniger aufschlußreich; ein negativer Wert dieser Verschiebung würde zu derselben Schlußfolgerung führen wie der eben besprochene Einfluß des Chloroforms, ein positiver dagegen würde eher von der dominierenden Beteiligung der NH-Deformationsschwingung zeugen, da in der *cis*-Form das Wasserstoffatom fest im Chelat gebunden ist, was zweifellos eine Erhöhung der Kraftkonstante zur Folge hat. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß die Verschiebung nur in Cyclohexan immer

<sup>3)</sup> J. Dąbrowski, Spectrochim. Acta **19**, 475 (1963).

positiv ist, während sie in Dioxan, Tetrachloräthylen und Chloroform bei verschiedenen Substanzen entgegengesetzte Richtung haben kann. Es ist daher kaum möglich, aufgrund der besprochenen Frequenzverschiebungen über die entsprechende Schwingungsform zu urteilen.

Die Verschiebung beim Einbau von Deuterium zeigt dagegen deutlich, daß, ähnlich wie in den früher beschriebenen Fällen, die NH-Deformation an den den AV-II-Banden zugrundeliegenden Schwingungen merklich beteiligt ist (siehe auch Diskussion in I. c. 1)). Im Spektrum der mit schwerem Wasser gesättigten Tetrachloräthylenlösung von 2-d<sub>2</sub> (Abbild. 2) wurde die AV-II-Bande der *trans*-Form bei 1575/cm gefunden.

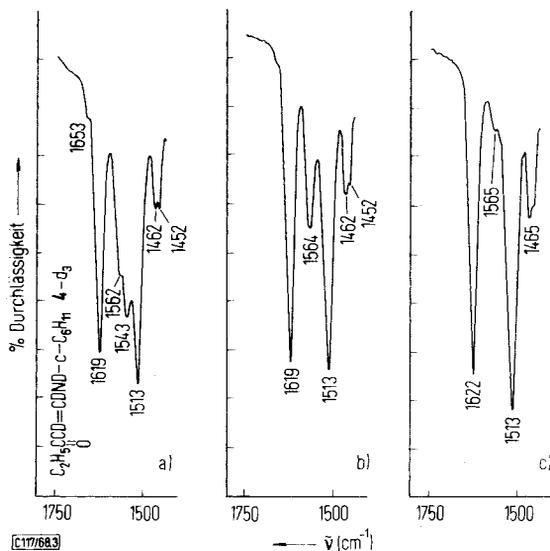


Abbild. 2. IR-Spektren (Ausschnitte) von C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>-Lösungen im Kontakt mit D<sub>2</sub>O: a) Frisch zubereitete 0.008 m Lösung des Methyl-β-butyldeutero-amino-α-deutero-vinyl-ketons (2-d<sub>2</sub>); b) dieselbe Lösung nach 24 Stdn.

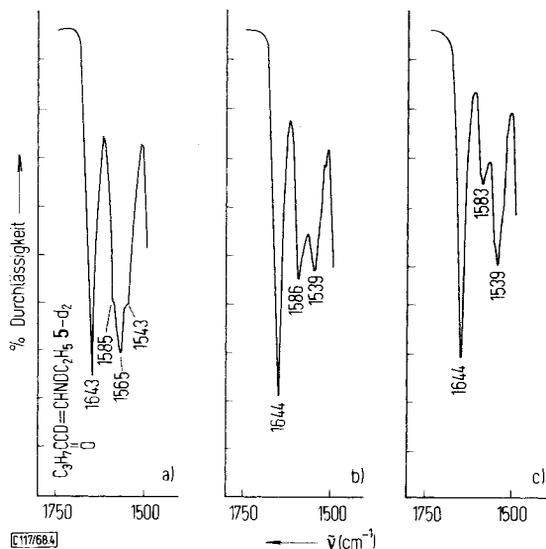
Die neue Bande bei 1536/cm ist der Absorption der deuterierten *cis*-Form zuzuordnen; ihre Intensität wächst allmählich, während die erste Bande verschwindet.

Die beschriebenen Beobachtungen treffen auch auf die anderen deuterierten Substanzen zu, wobei allerdings die Zuordnungen durch die Anwesenheit der praktisch unvermeidlichen Beimischungen der undeuterierten Moleküle erschwert sind. Auf welche Weise diese Schwierigkeiten überwunden werden konnten, sei am Beispiel von 4 und 5 demonstriert.

Die frische Lösung von 4-d<sub>3</sub> in mit D<sub>2</sub>O gesättigtem C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> gibt eine Schulter bei 1562/cm, eine mittelstarke Bande bei 1543 und eine starke bei 1513/cm. Bereits nach einer Stunde verschwindet die mittlere Bande vollkommen und ist somit der *trans*-Form zuzuordnen (AV-II-*trans*, D). Dabei wird die Bande bei 1564/cm nunmehr besser aufgelöst (Abbild. 3). Wenn man nun eine andere Portion derselben Lösung im Kontakt mit einem mehrfachen Überschuß von D<sub>2</sub>O über Nacht stehen läßt und dann das Spektrum unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit aufnimmt, so verschwindet auch diese Bande beinahe völlig; demnach wird sie eindeutig der *cis*-Form der nicht-deuterierten Substanz zugeordnet (AV-II-*cis*), während die bei 1513/cm offensichtlich derselben Form der deuterierten Moleküle entspricht (AV-II-*cis*, D).



Abbild. 3. IR-Spektren (Ausschnitte) von  $C_2Cl_4$ -Lösungen im Kontakt mit  $D_2O$ : a) Frisch zubereitete 0.1 m Lösung des Äthyl- $[\beta$ -cyclohexyldeuteroamino- $\alpha,\beta$ -dideutero-vinyl]-ketons ( $4-d_3$ ); b) dieselbe Lösung nach 1 Stde.; c) dieselbe Lösung nach 24stdg. Kontakt mit einem großen Überschuß von  $D_2O$



Abbild. 4. IR-Spektren (Ausschnitte) von Cyclohexanlösungen im Kontakt mit  $D_2O$ : a) Frisch zubereitete 0.3 m Lösung des Propyl- $[\beta$ -äthyldeuteroamino- $\alpha$ -deutero-vinyl]-ketons ( $5-d_2$ ); b) dieselbe Lösung nach 1 Stde.; c) dieselbe Lösung nach 24stdg. Kontakt mit einem großen Überschuß von  $D_2O$

In anderen Fällen, darunter **5**, war die Verwendung von Cyclohexan besonders günstig, da in diesem Lösungsmittel die Banden der nicht-deutierten Substanz zu

höheren Wellenzahlen, verglichen mit Tetrachloräthylenlösungen, verschoben sind und somit deutlich getrennt beobachtet werden können. So tritt im Spektrum der frisch zubereiteten und mit D<sub>2</sub>O gesättigten Cyclohexanlösung von **5** (Abbild. 4) eine intensive AV-II-Bande der *trans*-Form bei 1565/cm auf mit je einer Schulter auf jeder Seite — bei 1585 und 1543/cm. Nach einer Stunde ist die mittlere, der *trans*-Form entsprechende Bande vollkommen verschwunden, während die zwei Schultern nunmehr scharf voneinander getrennte Banden bei 1586 (AV-II-*cis*, H) und 1539/cm (AV-II-*cis*, D) darstellen. Nachdem die Lösung einen Tag über schwerem Wasser gestanden hat, konnte eine starke Abnahme der Intensität der ersteren Bande festgestellt werden.

Eine weitere, für die Enaminoketone charakteristische Bande wurde etwas unterhalb 1500/cm gefunden (eine Ausnahme bildet **4-d**<sub>1</sub> und **4-d**<sub>3</sub> mit merklich kleineren Werten). In unpolaren Lösungsmitteln nimmt sie im Laufe der Isomerisierung stark zu (siehe z. B. Abbild. 1 a, b) und ist demnach der *cis*-Form zuzuordnen (AV-III-*cis*). Ihre Lage in Lösungen, verglichen mit der reinen Flüssigkeit, ist gewöhnlich nur um einige Wellenzahlen nach niederen Frequenzen verschoben, was keine Schlüsse bezüglich ihrer Herkunft erlaubt. Von Bedeutung dagegen ist, daß auch die Verschiebung dieser Bande nach Einbau von Deuterium nur einige Wellenzahlen beträgt, woraus folgt, daß es sich hier hauptsächlich um eine Valenzschwingung handelt, an der die NH-Deformationsschwingung praktisch nicht beteiligt ist. Diese Schlußfolgerung, die schon früher<sup>3)</sup> für Enaminoketone mit primärer Aminogruppe formuliert wurde, steht im Gegensatz zu der von Kotera<sup>4)</sup> sowie Wierzchowski und Shugar<sup>5)</sup> vertretenen Ansicht, daß die diskutierte Bande in verwandten Verbindungen einer gemischten Schwingung vom Typus  $\nu_{C-N} + \delta_{N-H}$  entspricht.

Wie vorsichtig die Auswertung kleiner Isotopenverschiebungen vorgenommen werden muß, kann durch Vergleich von **1** mit **1-d**<sub>1</sub> veranschaulicht werden (Tab. 1). Obwohl in diesem Falle das einzige Deuteriumatom mit dem  $\beta$ -Kohlenstoff verbunden ist, übt es einen starken Einfluß auf die Lage aller hier interessierenden Absorptionen aus, wobei die AV-I-*cis*- und AV-I-*trans-s-trans*-Banden, die doch üblicherweise als „ $\nu_{C=O}$ “-Banden bezeichnet werden, und die AV-III-*cis*-Bande, die laut den erwähnten Autoren<sup>4,5)</sup> der  $(\nu_{C-N} + \delta_{N-H})$ -Schwingung entsprechen sollte, eine besonders starke Verschiebung erfahren. Es ist also offensichtlich, daß bei den Enaminoketonen besonders komplizierte Schwingungskopplungen auftreten, die mit denen der Amide vergleichbar sind.

Die Lage der AV-III-*trans*-Absorption konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Im Falle der analog gebauten, aber am Stickstoff unsubstituierten Enaminoketone<sup>3)</sup> war diese Bande sehr intensiv und trat im Bereich von 1543 bis 1579/cm auf, in Abhängigkeit vom Lösungsmittel. In der vorliegenden Arbeit konnte diese Absorption zwar in keinem Falle als getrennte Bande beobachtet werden, aber in allen Spektren der frisch zubereiteten Lösungen wurde eine starke Absorption in Form von Verbreiterungen und Schultern auf der niederfrequenten Seite der starken AV-II-*trans*-Bande um 1560 und 1545/cm festgestellt, die im Laufe der *trans-cis*-Umlagerung merklich abnahm. Ob diese beiden Banden Absorptionen vom AV-III-*trans*-Typus sind (in diesem Falle würden sie den zwei Rotameren entsprechen) oder aber eine von

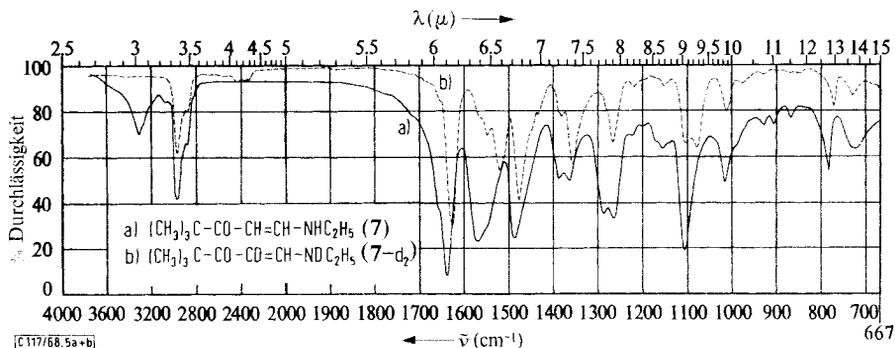
<sup>4)</sup> K. Kotera, J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] **80**, 1275 (1960).

<sup>5)</sup> K. L. Wierzchowski und D. Shugar, Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] **40**, 793 (1966).

ihnen die zweite (d. h. einem der beiden Rotameren zuzuordnende) AV-II-*trans*-Absorption darstellt, muß vorläufig dahingestellt bleiben. Außer den erwähnten Absorptionen tritt noch eine andere, bedeutend schwächere um 1525/cm auf.

Bezüglich anderer AV-Banden der *N*-alkylsubstituierten Enaminoketone sei auf das in der vorigen Arbeit Gesagte verwiesen<sup>1)</sup>.

Zwecks besserer Übersicht ist das vollständige IR-Spektrum von **7** und **7-d<sub>2</sub>** angegeben (Abbild. 5).



Abbild. 5. IR-Spektren von: a) (—) tert.-Butyl-[β-äthylamino-vinyl]-keton (**7**) und b) (---) tert.-Butyl-[β-äthyldeuteroamino-α-deutero-vinyl]-keton (**7-d<sub>2</sub>**) (Kapillarfilme)

Zum Abschluß sei auf die Abhängigkeit des Isomeren- und Konformationsgleichgewichts von dem Substituentenvolumen eingegangen. Da die Extinktionskoeffizienten für die einzelnen Isomeren nicht bekannt sind, kann allerdings lediglich eine Abschätzung vorgenommen werden. Unter diesem Vorbehalt kann nach der Intensität der AV-I-*trans-s-cis*-, AV-I-*cis*- und AV-I-*trans-s-trans*-Banden folgendermaßen geurteilt werden: 1. Substitution am gesättigten  $\alpha'$ -Kohlenstoff verschiebt das Gleichgewicht zugunsten der *cis*-Form; dies ist besonders deutlich im Falle von **7**, wo diese Form bei weitem überwiegt. 2. Aus demselben Grunde wird für die vorhandene *trans*-Form das Gleichgewicht zugunsten des *s-cis*-Rotameren verschoben, was mit den früher für die *N,N*-disubstituierten Ketone und Aldehyde erhaltenen Resultaten im Einklang steht<sup>6,7)</sup>. 3. Dieselben Zusammenhänge gelten für die Substitution am Stickstoff, wobei allerdings der Einfluß des Substituentenvolumens weniger ausgeprägt ist.

<sup>6)</sup> J. Dąbrowski und K. Kamińska-Trela, Spectrochim. Acta **22**, 211 (1966).

<sup>7)</sup> J. Dąbrowski und K. Kamińska-Trela, Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] **40**, 831 (1966).

## Beschreibung der Versuche

### Substanzen

Methyl-[ $\beta$ -äthylamino-vinyl]-keton (1)<sup>8)</sup>, Methyl-[ $\beta$ -butylamino-vinyl]-keton (2)<sup>9)</sup>, Äthyl-[ $\beta$ -methylamino-vinyl]-keton (3)<sup>9)</sup>, Propyl-[ $\beta$ -äthylamino-vinyl]-keton (5)<sup>8)</sup> und Isobutyl-[ $\beta$ -methylamino-vinyl]-keton (6)<sup>10)</sup> wurden bereits früher erhalten. Nach derselben Methode wurden jetzt tert.-Butyl-[ $\beta$ -äthylamino-vinyl]-keton (7), Methyl-[ $\beta$ -äthylamino- $\beta$ -deutero-vinyl]-keton (1-d<sub>1</sub>) und Äthyl-[ $\beta$ -cyclohexylamino- $\beta$ -deutero-vinyl]-keton (4-d<sub>1</sub>) hergestellt; in den letzten beiden Fällen wurde von  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ . $\beta$ -dideutero-vinylketonen<sup>11, 12)</sup> ausgegangen, wobei im Laufe der Alkylaminierung das  $\alpha$ -Deuteriumatom gegen Wasserstoff ausgetauscht wird<sup>2, 13)</sup>:

Verbindung	Sdp./Torr	Ausb. %	Summenformel (Mol.-Gew.)	N
1-d <sub>1</sub>	59--60°/3	69	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> DNO (114.2)	Ber. 12.27 Gef. 12.42
4-d <sub>1</sub>	95--96°/0.6	66	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> DNO (182.3)	Ber. 7.69 Gef. 7.81
7	47--48°/0.2	62	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NO (155.2)	Ber. 9.02 Gef. 9.33

Die 2-, 5-, 6-, 7-d<sub>2</sub>- und 4-d<sub>3</sub>-Derivate wurden nach der früher beschriebenen Methode<sup>2, 13)</sup> erhalten. Der Deuterierungsgrad wurde aus der Intensität der Banden im  $\sim 3300$  und  $\sim 2400$ /cm-Bereich ermittelt. Obwohl mit allergrößter Sorgfalt gearbeitet wurde, zeigten alle Spektren kleine Beimischungen der undeuterten Substanzen. Da sich ihr Gehalt im Laufe der unentbehrlichen Manipulationen während der Vorbereitungen der Lösungen etwas ändert, wurde auf exakte Bestimmungen verzichtet.

Die Lösungsmittel und die Meßbedingungen sind in der vorhergehenden Arbeit<sup>1)</sup> beschrieben worden.

<sup>8)</sup> N. K. Kochetkov, J. Dąbrowski, R. Trau und A. W. Shageeva, J. allg. Chem. (russ.) **27**, 1626 (1957); C. A. **52**, 3675e (1958).

<sup>9)</sup> J. Dąbrowski und U. Dąbrowska, Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonomum] **32**, 821 (1958).

<sup>10)</sup> In l. c.<sup>9)</sup> nebst Isobutyl-[ $\beta$ -äthylamino-vinyl]-keton irrtümlicherweise als n-Butylderivate beschrieben.

<sup>11)</sup> J. Dąbrowski und J. Terpinski, J. org. Chemistry **31**, 2159 (1966).

<sup>12)</sup> J. Dąbrowski und K. Kamienska-Trela, Bull. chem. Soc. Japan **39**, 2565 (1966).

<sup>13)</sup> J. Dąbrowski und J. Terpinski, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 1363.