

- [34] J. N. Murrell, «The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules», S. 168 (Methuen & Co Ltd., London 1963).  
 [35] K. Seibold & H. Labhart, private Mitteilung.  
 [36] J. R. Swenson & R. Hoffmann, *Helv.* 53, 2331 (1970).  
 [37] R. J. Wratten, *Chem. Phys. Letters* 1, 667 (1968).  
 [38] J. Kuhn, Dissertation, Universität Zürich, noch unveröffentlicht.  
 [39] H. P. Gervais & A. Rassat, *Bull. Soc. chim. France* 1961, 743.  
 [40] G. Jacob, G. Ourisson & A. Rassat, *Bull. Soc. chim. France* 1959, 1374.  
 [41] R. Bucourt, private Mitteilung.

## 64. Eine photochemisch ausgelöste Reduktion von N-Nitrosomorpholin

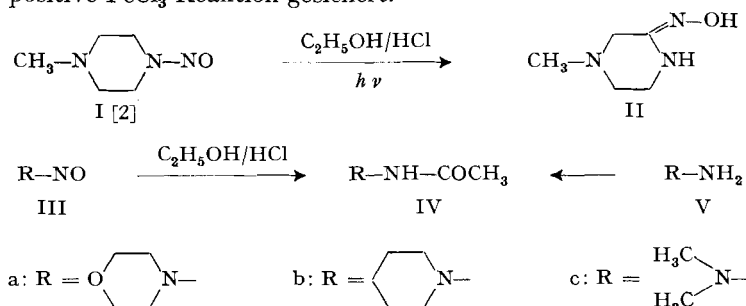
von H. P. Härter, M. Neuenschwander und O. Schindler

Forschungsinstitut Dr. A. Wander A.G. und Institut für Organische Chemie der Universität, Bern

(21. I. 71)

*Zusammenfassung:* N-Nitroso-N'-methyl-piperazin (I) lagert sich bei der Bestrahlung in alkoholischer Salzsäure in 1-Methyl-3-oximino-piperazin (II) um. Dagegen entsteht aus N-Nitrosomorpholin (IIIa) unter gleichen Bedingungen N-Acetamidomorpholin (IV a). Acetylhydrazide des Typs IV liegen bei Raumtemperatur als Gemische zweier Rotamerer vor, deren Verhältnis stark lösungsmittelabhängig ist. In  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  wurden Koaleszenztemperaturen und freie Aktivierungsenthalpien der Rotation um die CO–N–Bindung bestimmt.

N-Nitrosamine sind photochemisch ausgelösten Umlagerungsreaktionen zugänglich: In Gegenwart eines Protonendonators werden dabei substituierte Amidoxime und das dem Nitrosamin zugrunde liegende Amin erhalten [1]. Diesem Schema folgt z. B. N-Nitroso-N'-methyl-piperazin (I) [2]; die Konstitution des resultierenden Amidoxims II ist durch Analysenresultate, spektroskopische Daten (NMR., IR.) sowie die positive  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion gesichert.



Einen von diesem Schema abweichenden Verlauf nimmt die Reaktion mit N-Nitrosomorpholin (IIIa) [3]: In äthanolischer Lösung enthaltend 1,1 Äquival. HCl wird neben Morpholin eine kristalline Neutralsubstanz der Summenformel  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$  gebildet.

Das NMR.-Spektrum zeigt in  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  bei  $36^\circ$  Signale in den Bereichen 8,2 – 9,0, 3,5 – 3,8, 3,6 – 2,9 und 1,7 – 2,0 ppm im Intensitätsverhältnis 1:4:4:3. Lage und Intensität der Multiplette bei ca. 3,65 und 2,75 ppm schliessen eine Struktur

Tabelle 1. Lösungsmittelabhängigkeit des Rotamerenverhältnisses A/B<sup>1)</sup> bei 36°

Lösungsmittel <sup>a)</sup>	IV-a		IV-b		IV-c		A/B
	Konz. (Mol/l)	$\delta\text{CH}_3\text{-C}$ (ppm)	Konz. (Mol/l)	$\delta\text{CH}_3\text{-C}$ (ppm)	Konz. (Mol/l)	$\delta\text{CH}_3\text{-C}$ (ppm)	
$\text{CCl}_4$	– <sup>c)</sup>	–	0,72	1,97	1,01	1,97	79/21
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0,72	2,07	0,75	2,04	1,05	2,04	66/34
$\text{CDCl}_3$	0,74	2,12	0,73	2,10	1,06	2,12	59/41
$\text{CD}_3\text{CN}$	0,45	2,02	–	–	1,00	2,00	52/48
$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	0,76	1,95	0,69	1,92	1,01	1,94	46/54
$\text{CH}_3\text{OH}$	0,75	2,12	0,73	2,09	1,09	2,10	21/79
$\text{D}_2\text{O}$	0,76	2,14	0,76	2,12	1,08	2,12	~7/93

a) Die Signallage wurde mit Tetramethylsilan als interner Referenz bestimmt, das Rotamerenverhältnis dagegen in einem Lösungsmittel ohne Tetramethylsilan gemessen.

b) Das bei ca. 1,8 ppm liegende Signal der Methyl-Protonen überlappt mit dem Ausläufer der Enveloppe der Alkylprotonen. Eingehende Messungen an IV-a und IV-c ergaben, dass das Verhältnis A/B auch aus den Signal-Amplituden abgeschätzt werden kann.

c) Das Rotamerenverhältnis konnte infolge geringer Löslichkeit nicht festgelegt werden.

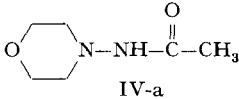
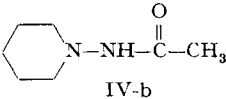
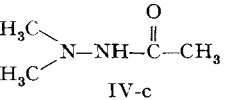
des Typus II eindeutig aus, die Feinstruktur ist aber im Vergleich zum  $A_2B_2$ -System des Morpholins verwischt. Interessant ist die Aufspaltung der Signale bei 8,2 – 9 ppm und 1,7 – 2 ppm in je zwei Singulette im Intensitätsverhältnis 45:55, die bei erhöhter Temperatur zu je einem Singulett koaleszieren. Gleichzeitig nehmen die Multiplette bei ca. 3,65 und ca. 2,75 ppm die für Morpholin charakteristische Feinstruktur an. Ein solches Verhalten ist mit der Struktur IV-a für diese Verbindung im Einklang, die bei Raumtemperatur als Gemisch der beiden Rotameren A und B vorliegt<sup>1)</sup>. Weitere spektroskopische Befunde (IR., MS.) sowie die Synthese aus N-Aminomorpholin [4] bestätigen die Konstitution IV-a.



Die Bildung von IV-a ist ein Beispiel für die Reduktion eines photochemisch angeregten Zustandes durch Äthanol. Ähnliche Reduktionen sind z. B. an Nitrosobenzol [5] und 4-Nitropyridinoxiden [6] beobachtet worden.

Die NMR.-Spektren der Acetylhydrazide IV belegen laut Tabelle 1 die ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit des Rotamerenverhältnisses A/B. So liegt IV-b-A<sup>1)</sup> – erkennbar an der um ca. 0,2 ppm tieferen Lage der CO–CH<sub>3</sub>-Gruppe – in CCl<sub>4</sub> zu ca. 98%, in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO zu 50%, jedoch in D<sub>2</sub>O zu nur 5% vor. Dieser Effekt dürfte auf das unterschiedliche Dipolmoment der beiden Rotameren zurückzuführen sein. Dagegen

Tabelle 2. Aktivierungsparameter der Acetylhydrazide (IV)

Verbindung	Lösungsmittel	A/B(%)	$\Delta \nu^a$ (cps)	$T_c^b$ (°C)	$G_{T_c}^\ddagger$
 IV-a	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	45/55	13,0	75	18,1
	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO/ <sup>e)</sup>	50/50	13,3	73,5	18,0
	Cl <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>				
 IV-b	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	50/50	12,8	80	18,4
	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO/ <sup>e)</sup>	54/46	12,5	80	18,4
	Cl <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>				
 IV-c	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	46/54	13,3	79	18,3
	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO/ <sup>e)</sup>	50/50	13,3	77	18,2
	Cl <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>				

<sup>a)</sup> Die Frequenzdifferenz wurde bei 36° bestimmt. Die Halbwertsbreiten der Methylsignale lagen zwischen 0,4 und 0,6 Hz.

<sup>b)</sup> Die Eichung der Temperatur-Skala der V-6040-Kontrolleinheit erfolgte nach Bestimmung der Koaleszenztemperaturen mit Äthylenglykol.

<sup>c)</sup> Hexadeuterodimethylsulfoxid wurde bei 20° mit Tetrachloräthylen gesättigt.

<sup>1)</sup> Die Zuordnung der stereochemischen Anordnung der Rotameren IV-A und IV-B ist willkürlich.

ist der Einfluss der Konzentration<sup>2)</sup> (unterhalb 0,7 Mol/l) und der Temperatur<sup>3)</sup> (im Bereich 10–60°) auf das Verhältnis A/B nur gering.

Zur einfachen Bestimmung der Koaleszenztemperatur [7] eignen sich Lösungsmittel, in welchen die Populationen von A und B annähernd gleich sind. Die daraus berechneten freien Aktivierungsenthalpien [8] liegen mit rund 18 kcal/Mol bei ähnlichen Werten wie die Rotationsbarrieren von N,N-Dimethylacetamid [9] (18,9 kcal/Mol), wobei die festgestellte Abweichung in der erwarteten Richtung liegt.

**Experimentelles.** – *Allgemeines:* Die Smp. wurden auf dem Kofler-Block bestimmt und sind korrigiert. Die IR-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer-Gerät PE 21 (NaCl-Prisma) und die NMR-Spektren mit einem Varian-A-60-A-Spektrometer aufgenommen. *Abkürzungen:* Ae = Diäthyläther; Alk = 95-proz. Äthanol; An = Aceton; Chf = Chloroform; Hn = Hexan; Me = Methanol; W = Wasser; S = Singulett; M = Multiplett; b = breit.

*N-Acetamido-morpholin (IV-a) aus III-a:* Eine Lösung von 5,2 g N-Nitrosomorpholin (III-a) in 450 ml 0,1 n alkoholischer HCl wurde 8 Std. mit einem wassergekühlten Quecksilber-Hochdruckbrenner Q 81<sup>4)</sup> in Stickstoffatmosphäre unter Wasserkühlung bestrahlt. Die im Vakuum auf ca. 30 ml eingeeengte Lösung wurde mit Ammoniak auf pH 10 gebracht und erschöpfend mit Chf extrahiert. Die mit W gewaschenen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten Auszüge lieferten 2,6 g gelbes Öl (nach Gas-Chromatogramm aus Morpholin und Ausgangsmaterial bestehend). Die ausgeschüttelte wässrige Lösung wurde auf 8 ml konzentriert und 6mal mit je 10 ml Chf ausgeschüttelt. Der Rückstand der analog gewaschenen und getrockneten Chf-Auszüge, 510 mg, wurde in Chf-Ae(20:80) durch 5,5 g bas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filtriert. Der Rückstand der eingedampften Eluate, 460 mg, lieferte aus Chf-Ae 315 mg IV-a in farblosen Blättchen vom Smp. 152–154° (bei 140° Umwandlung zu Nadeln). NMR. in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO: ca. 8,9 /S und ca. 8,4 /S, total 1 H; ca. 3,65 /M 4 H; ca. 2,75 /M 4 H; 1,95 /S und 1,72 /S, total 3 H.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (144,2) Ber. C 50,0 H 8,4 N 19,4% Gef. C 50,4 H 8,3 N 19,3%

*1-Methyl-3-oximino-piperazin (II) aus I:* Eine Lösung von 5,2 g N-Nitroso-N'-methyl-piperazin (I) in 480 ml abs. Alk enthaltend 2,9 g HCl wurde 8 Std. unter den bei N-Nitrosomorpholin beschriebenen Bedingungen bestrahlt. Der Rückstand der eingedampften Lösung wurde in 20 ml W gelöst. Die Lösung wurde mit Ammoniak alkalisch gestellt und 4mal mit je 50 ml Chf-Alk(2:1) ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden einzeln 2mal mit je 8 ml W gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft; Chf-lösliche Anteile: 1,05 g; Chf-Alk-lösliche Anteile 2,0 g. Die Chf-Alk-löslichen Anteile lieferten aus An-Ae 0,5 g bräunlich gefärbte Kristalle. Diese wurden im Molekularkolben bei 120–130° Badtemperatur 0,05 Torr sublimiert und das Sublimat, II, aus An-Ae kristallisiert<sup>5)</sup>: farblose dünne Plättchen, Smp. 145–147° (Umwandlung zu dicken Platten bei 105°); FeCl<sub>3</sub>-Reaktion blauviolett. NMR. in CDCl<sub>3</sub>: ca. 8,8 /b S 1 H; ca. 5,4 /b S 1 H; 3,26 /M 2 H; 3,00 /S 2 H; 2,59 /M 2 H; 2,32 /S 3 H.

C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O Ber. C 46,4 H 8,6 N 32,5 O 12,4%  
(129,2) Gef. „ 46,2 „ 8,5 „ 32,2 „ 12,8%

*N-Acetamidomorpholin (IV-a) aus N-Aminomorpholin (V-a):* Zu einer mit Eis gekühlten, gerührten Lösung von 5,0 g N-Aminomorpholin in 12 ml Pyridin wurden 9,2 ml Acetanhydrid getropft; anschliessend liess man 18 Std. bei 20° stehen. Beim Verdünnen mit Ae schieden sich 5,7 g (80% d. Th.) farblose Kristalle, Smp. 151–153°, aus, die zur Analyse aus Me-Ae umkristallisiert wurden.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (144,2) Ber. C 50,0 H 8,4 N 19,4% Gef. C 49,8 H 8,3 N 19,5%

<sup>2)</sup> Für IV-c wurde in CDCl<sub>3</sub> folgender Gehalt des Rotameren A<sup>1)</sup> ermittelt: 1,06 m: 59%; 0,50 m: 63%; 0,30 m: 65%; 0,16 M: 65%; 0,08 m: 65%. IV-a und IV-b zeigten dagegen im Bereich zwischen 0,7 und 0,05 m keine wesentliche Verschiebung des Gleichgewichts A/B.

<sup>3)</sup> In (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO lag im Temperaturbereich zwischen 10 und 60° der Gehalt an Rotamer A<sup>1)</sup> innerhalb 45 ± 1% (IV-a); 51 ± 1% (IV-b) und 45,5 ± 1% (IV-c).

<sup>4)</sup> Hersteller-Firma: Quarzlampengesellschaft m.b.H., Hanau.

<sup>5)</sup> Die Sublimation gelingt nur in kleinen Portionen; grössere Mengen zersetzen sich beim Sublimationsversuch.

*N-Acetylaminopiperidin (IV-b) aus N-Aminopiperidin (V-b)*: Herstellung analog IV-a; aus Ae-Hn farblose Stäbchen, Smp. 107–109°.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O (142,2) Ber. C 59,1 H 9,9 N 19,7% Gef. C 59,1 H 9,9 N 19,7%

*N-Acetyl-as.-dimethyl-hydrazin (IV-c) aus as.-Dimethylhydrazin (V-c)*: Zu einer Lösung von 8,3 g as.-Dimethylhydrazin (V-c) in 17 ml Pyridin wurden 15 ml Acetanhydrid, gelöst in 25 ml Benzol, innerhalb von 45 Min. getropft. Nach 16 Std. bei 20° wurde im Vakuum bei 30° eingedampft und das zurückbleibende Öl im Claisen-Kolben mit Vigreux-Kolonnen destilliert. Nach einem Vorlauf ging IV-c bei 97–99°/17 Torr (Badtemperatur 140°) über; 8,2 g,  $n_D^{20} = 1,4502$ .

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O (102,1) Ber. C 47,0 H 9,9 N 27,4% Gef. C 47,0 H 10,1 N 27,6%

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. M. Burgess & J. M. Lavanish, *Tetrahedron Letters* 1964, 1221; Y. L. Chow, *ibid.* 1964, 2333; *Canad. J. Chemistry* 45, 53 (1967).
- [2] M. Harfenist, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 4991 (1954); A. Quilico, F. Piozzi & C. Cardani, *Gazz. chim. ital.* 88, 125 (1958).
- [3] L. Knorr, *Liebigs Ann. Chem.* 301, 1 (1898).
- [4] L. Knorr & H. W. Brownsdon, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35, 4474 (1902).
- [5] M. Shamma, J. K. Whitesell & P. L. Warner, *Tetrahedron Letters* 1965, 3869.
- [6] Ch. Kaneko, S. Yamada & I. Yokoe, *Tetrahedron Letters* 1966, 4729.
- [7] J. A. Pople, W. G. Schneider & H. J. Bernstein, «High Resolution Nuclear Magnetic Resonance», McGraw-Hill, New York 1959.
- [8] C. W. Fryer, F. Conti & C. Franconi, *Ric. sci.* [2] 35 (II-A), 788 (1965) (Ausführliche Besprechung möglicher Fehlerquellen).
- [9] A. Mannschreck, *Tetrahedron Letters* 1965, 1341; R. C. Neuman & V. Jonas, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 1970 (1968); H. Kessler, *Angew. Chem.* 82, 237 (1970); W. E. Stewart & T. H. Siddall, *Chem. Rev.* 70, 517 (1970).

## 65. Neuartige massenspektrometrische Zerfallsreaktionen bei $\alpha,\omega$ -disubstituierten Alkanen

15. Mitteilung über das massenspektrometrische Verhalten von Stickstoffverbindungen [1]

von H. J. Veith, A. Guggisberg und M. Hesse

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

Herrn Professor Dr. E. Cherbuliez zum 80. Geburtstag gewidmet

(13. I. 71)

*Summary.* The mass spectral behaviour of  $\alpha,\omega$ -disubstituted alkanes and, especially, that of different N-substituted  $\alpha,\omega$ -diaminoalkanes has been investigated. It was found that the two amino groups which are separated by CH<sub>2</sub>-groups can fragment only to a small extent independently from each other. Yet those fragmentation reactions are predominant in which both functional groups participate. The main reactions of this type are:

- 1) Loss of the N-substituent (R) from the molecular ion, leading to the [M<sup>+</sup> – R]-ions.
- 2) Loss of NH<sub>3</sub>, primary or secondary amines from the [M<sup>+</sup> – R]-ion in the case of mono-, di-, tri- and tetra-substituted diamino compounds respectively.
- 3)  $\alpha$ -Cleavage to the non charged nitrogen atom by forming the ions  $M^+ - \text{CH}_2\text{N} \begin{matrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{matrix}$ .
- 4) S<sub>N</sub>i-type fragmentation.

The mechanisms of these fragmentation patterns were deduced by using D-labelled derivatives, from metastable peaks and high resolution mass spectrometry. These reactions seem to be typical for disubstituted alkanes.