

221. Die Bromierung von «Push-Pull»-Olefinen. II¹⁾. Die Struktur der Bromierungsprodukte

von Daniel Bürgi²⁾, Alfred Sterchi³⁾ und Markus Neuenschwander⁴⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Bern, 3012 Bern, Freiestrasse 3

(1. VII. 77)

The Bromination of Push-Pull-Olefins. II. Structure Elucidation of the Bromination Products

Summary

Bromination of 3-dialkylamino-acroleins **1a, b** as well as of 4-dialkylamino-3-buten-2-ons **1c, d** gives *O*-protonated products **2** with all-*trans* configuration of the (N-C-C-C-O)-skeleton. The structure of these hydrobromides **2** is confirmed by ¹H- as well as by ¹³C-NMR. evidence.

Einleitung. – Alkinderivate mit «Push-Pull»-Gruppen des Typs **4** sind über die Reaktionsfolge **1** → → **4** in sehr guten Ausbeuten zugänglich [2] [3]: Bei der Bromierung der Olefine **1** entstehen nicht etwa Dibromide, sondern salzartige Hydrobromide **2**, die aus Solventien mittlerer Polarität oft als kristalline Niederschläge anfallen. Die Umsetzung mit schwachen Basen führt in annähernd quantitativer Ausbeute zu den 2-Brom-3-dialkylamino-acrylderivaten **3**, deren Konfiguration kürzlich durch ¹H-NMR.-Untersuchungen sowie durch Röntgenstrukturanalyse geklärt wurde [1]. Die Umsetzung zu den Alkinderivaten **4** gelingt mittels starker Basen.

Bei dieser Synthese waren die folgenden Fragen noch nicht gelöst: (a) Die Konstitution und Konfiguration der Hydrobromide **2** und (b) der sterische Verlauf sowie der Mechanismus der Reaktion **1** → **2**. Wir berichten im folgenden über die Strukturklärung der Hydrobromide **2**.

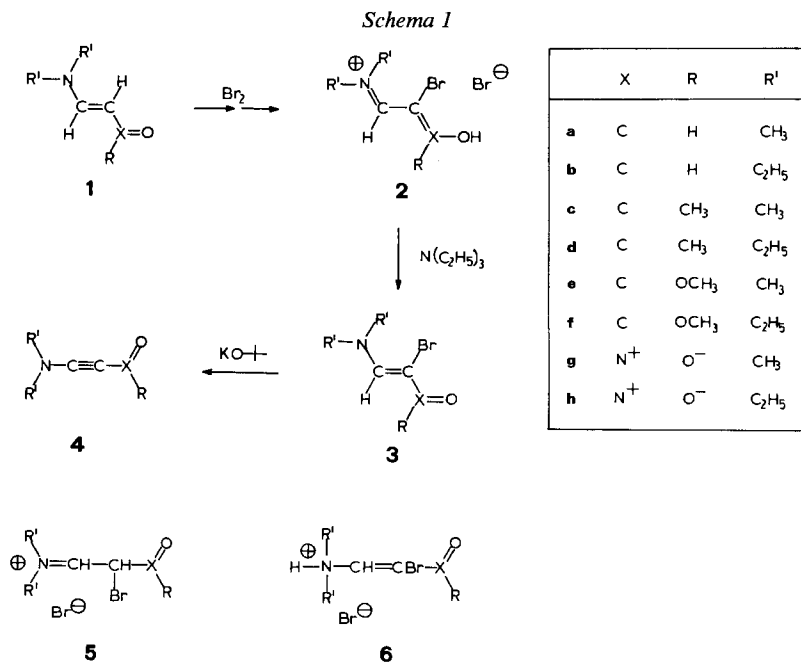
Konstitution der Hydrobromide 2. – Die Strukturaufklärung der Hydrobromide **2a, c, e** und **g** wird durch die geringe Löslichkeit der Verbindungen in Solventien mittlerer Polarität sowie durch Sekundärreaktionen in polaren Lösungsmitteln erschwert. Aus diesen Gründen untersuchten wir die Verbindungen **2b, d** und **f**, die sich durch Bromierung der 3-Diäthylamino-acrylderivate **1b, d** und **f** bei tiefen Temperaturen herstellen lassen. Für die salzartigen Niederschläge kommen die Formeln **2, 5** oder **6** in Frage.

¹⁾ 11. Mitt. über substituierte Aminoacrylderivate. 10. Mitt.(=Teil I über die Bromierung von «Push-Pull»-Olefinen): [1].

²⁾ Diplomarbeit, Bern 1976.

³⁾ Diplomarbeit, Bern 1974.

⁴⁾ Anfragen sind an den letztgenannten Autor zu richten.



Die ¹H-NMR.-Spektren der Hydrobromide **2** zeigen eine starke Abhängigkeit der Signallagen von der Solvenspolarität⁵⁾. Im ¹H-NMR.-Spektrum von **2b** (Fig. 1) in CDCl₃ erscheinen ein Singulett bei 13,3 ppm, zwei scharfe Singulette bei 9,4 und 9,1 ppm sowie die Multiplette der Diäthylaminogruppe bei 4,06 und 1,48 ppm. Das Multipllett der (CH₂N)-Gruppe bei 4,06 ppm befindet sich bei 40° annähernd in

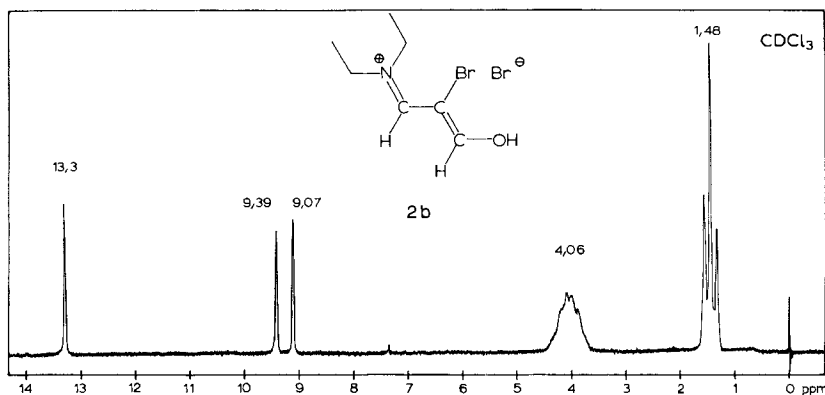


Fig. 1. ¹H-NMR.-Spektrum von **2b**

⁵⁾ Diese Abhängigkeit könnte vor allem auf Protonierungs-Deprotonierungs-Gleichgewichte mit polaren Solventien zurückgehen.

Koaleszenz⁶⁾. Das Aufspaltungsbild ist mit Struktur **5b** nicht vereinbar. Letztere würde je ein Dublett für das Aldehyd- bzw. Vinyl-Proton sowie ein Dublett von Dubletten für H–C(Br) erwarten lassen. Die Koaleszenz der (CH₂N)-Gruppe kann sehr gut mit **2b**, dagegen in keiner Weise mit **6b** erklärt werden und stützt somit die O-protonierte Form.

Diese Zuordnung wird definitiv durch das UV.-Spektrum in CH₂Cl₂ bewiesen. Das Spektrum enthält eine sehr intensive ($\epsilon = 53\,500$) langwellige Absorption bei 296 nm, welche die Konstitutionsformeln **5b** und **6b** ausschliesst.

Tablette 1 zeigt, dass sich beim Übergang von den Bromverbindungen **3** zu den Hydrobromiden **2** in CDCl₃ sämtliche ¹H-NMR.-Resonanzen nach tieferem Feld verschieben, wobei der Effekt mit zunehmendem Abstand der Protonen zum Konjugationssystem abnimmt⁷⁾.

Tablette 1. ¹H-NMR.-Signallagen und Verschiebungsdifferenzen der Hydrobromide **2** und Bromverbindungen **3** (in CDCl₃)⁷⁾

Verbindung	H-Atom(e) von R	H–C(3)	CH ₂ N	CH ₃ CH ₂ N	HO
2b	9,39 ^{a)}	9,07 ^{a)}	4,06 ^{b)}	1,48	13,3
3b	8,82	7,22	3,62	1,31	
$\Delta\delta$ (ppm)	+0,57	+1,85	+0,44	+0,17	
2d	2,72 ^{b)}	8,63	3,97 ^{b)}	1,47 ^{b)}	13
3d	2,35	7,78	3,53	1,26	
$\Delta\delta$ (ppm)	+0,37	+0,85	+0,44	+0,21	
2f	3,90	8,74	3,87 ^{b)}	1,48 ^{b)}	?
3f	3,72	7,83	3,47	1,22	
$\Delta\delta$ (ppm)	+0,18	+0,91	+0,40	+0,26	

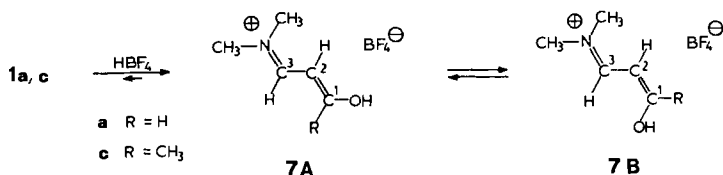
a) Zuordnung unsicher.

b) Koaleszenz.

Synthese protonierter Aminoacrylverbindungen. – In der Absicht, Hinweise auf die Konfiguration und Konformation der Hydrobromide **2** zu erhalten, setzten wir die Olefine **1a** und **1c** mit HBF₄ um: Die Ergebnisse der Literatur lehren, dass dabei sowohl unter kinetischer Kontrolle wie im thermodynamischen Gleichgewicht die O-protonierten Verbindungen gebildet werden [4].

- 6) Während die (CH₂N)-Gruppen der 2-Brom-3-diäthylaminoacrylderivate **3b** und **3d** als scharfe Quartette erscheinen, befinden sich die (CH₂N)-Signale von **2b** und **2d** bei 40° und 60 MHz annähernd in Koaleszenz. Dieser Effekt steht mit der Konstitution **2** in sehr guter Übereinstimmung. Durch O-Protonierung der Enamin-Carbonylverbindungen steigt nämlich die Bindungsordnung der (N···C)-Bindung und somit die freie Aktivierungsenthalpie der Rotation um die (···)-Bindung an.
- 7) Bei der Protonierung der Bromide **3** (Tab. 1) und der Aminoacrylderivate **1** (Tab. 2) werden im allgemeinen ähnliche Verschiebungen beobachtet. Das abweichende Verhalten des Aldehyd-Protons sowie von H–C(3) beim Übergang **1a** → **7a** bzw. **3b** → **2b** ist auf grosse Lösungsmittelleffekte beim Wechsel von CDCl₃ (Tab. 1) zu d₆-Dimethylsulfoxid (Tab. 2) zurückzuführen, deren Ursache nicht genau bekannt ist⁸⁾: In d₆-Dimethylsulfoxid werden beim Übergang **3b** → **2b** ähnliche Lageverschiebungen wie beim Wechsel **1a** → **7a** beobachtet.

Schema 2



Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der protonierten Aminoacrylderivate **7** in Dimethylsulfoxid bei 40° täuschen die Existenz nur einer Verbindung vor, allerdings befinden sich einige Signale nahe der Koaleszenz. In d_3 -Acetonitril sind dagegen zwischen $+40$ und -30° deutlich die Signale von zwei Isomeren bzw. Konformeren⁸⁾ zu erkennen⁹⁾.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7a** (Fig. 2, oben) dominiert eine Verbindung. Das acide Proton erscheint als breites Signal bei 8,85 ppm. Zwei Dublette mit $J = 11,5$ Hz liegen bei 8,03 bzw. 7,90 ppm, ein scharfes Triplet mit $J = 11,5$ Hz bei 6,00 ppm, während die *N*-Methylgruppen des dominierenden Isomeren nicht äquivalent sind und Singulette bei 3,45 und 3,27 ppm erzeugen. Aufgrund des Aufspaltungsbildes kann die *C*-protonierte Form (vgl. **5**) sogleich ausgeschlossen werden. Wäre eine *N*-Protonierung von 3-Dimethylamino-acrolein (**1a**) eingetreten (vgl. **6**), so sollte das Aldehyd-Proton zwischen 9 und 10 ppm absorbieren. Ausserdem würde H-C(2) mit H-C(3) und mit dem Aldehyd-Proton wegen ausgeprägter Bindungslängen-Alternanz in unterschiedlichem Ausmasse koppeln und ein Dublett von Dubletten erzeugen. Bei der Protonierung von 3-Dimethylamino-acrolein (**1a**) ist also die *O*-protonierte Verbindung **7** gebildet worden, denn H-C(1) und H-C(3) erscheinen als Dublette bei 8,03 und 7,90 ppm, wobei sie in gleichem Ausmasse ($J = 11$ Hz) mit H-C(2) koppeln, das seinerseits als Triplet bei 6,00 ppm erscheint.

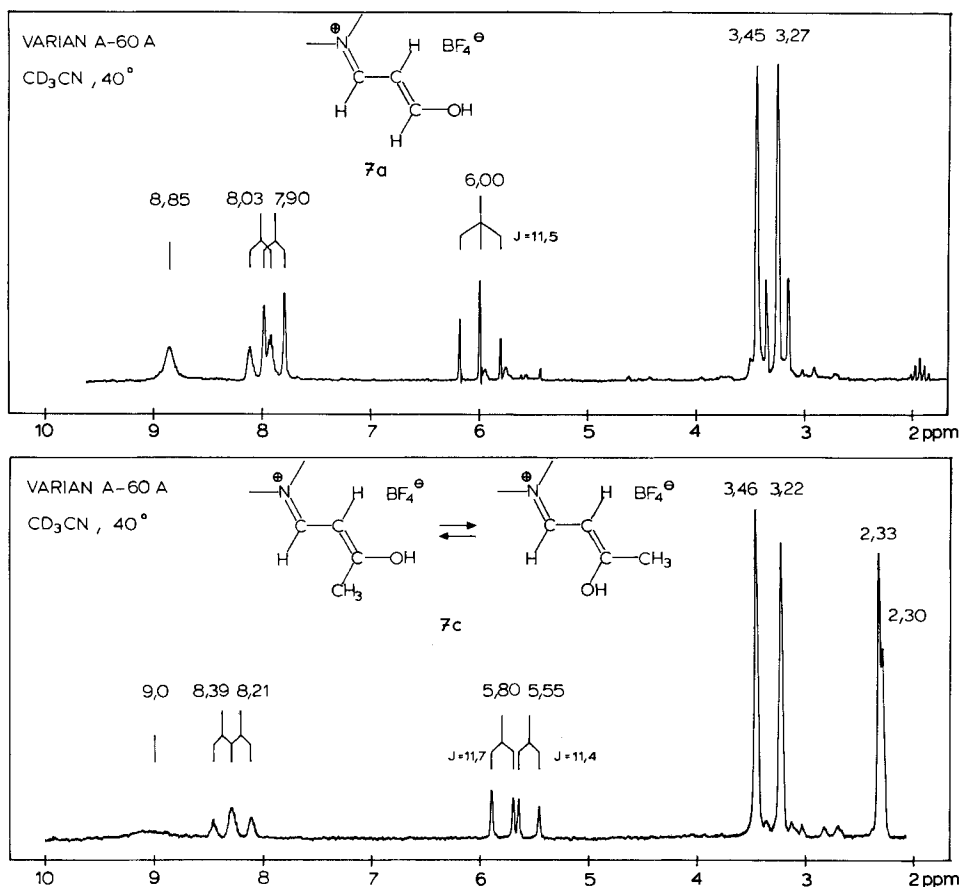
Zur Festlegung der Geometrie des dominierenden Isomeren von **7a** lassen sich Literaturdaten heranziehen: Im delokalisierten Cyanin mit nachgewiesener Konfiguration **8** [5] gilt $J(1,2) = J(2,3) = 11,9$ Hz, was sich mit den für **7a** gemessenen Kopplungen $J(1,2) = J(2,3) = 11,5$ Hz gut deckt. Daraus folgt, dass das dominierende Isomere bzw. Konformere von **7a** eine all-*trans* Anordnung des (N-C-C-C-O)-Gerüsts (bzw. der drei H-Atome) aufweist¹⁰⁾

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7c** sind zwei Isomere in ähnlichen Anteilen vertreten (Fig. 2, unten). Durch die Isomerie wird die Kopplung der *transoid*⁸⁾ stehenden Vinylprotonen nicht beeinflusst ($J(2,3) = 11,7$ bzw. 11,4 Hz), dagegen die Signallage der Methylgruppe an C(1) verändert. Damit wird wahrscheinlich, dass die Isomerisierung $\text{7A} \rightleftharpoons \text{7B}$ in einem Wechsel der Konfiguration an C(1) besteht.

8) Einfachheitshalber wird von Isomeren und *cis/trans*-Anordnung der Substituenten gesprochen, wenn die Substituenten an den formalen Doppelbindungen von **2** und **7** vertauscht werden. Wird die Geometrie an der zentralen C(2), C(3)-Bindung von **2** und **7** verändert, so sprechen wir von Konformeren und *cisoid/transoid*-Anordnung der Substituenten an der C(2), C(3)-Bindung.

9) Da sich **7a** und **7c** nicht durch Tieftemperatur-Kristallisation reinigen liessen, weisen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Fig. 2) zusätzliche Signale von Verunreinigungen auf.

10) Dagegen ist bei *cis*-konfigurierten Enamin-Carbonylverbindungen mit Kopplungskonstanten $J(2,3) < 7,5$ Hz zu rechnen (vgl. **9**).


 Fig. 2. ¹H-NMR.-Spektren von *7a* und *7c*

Schema 3

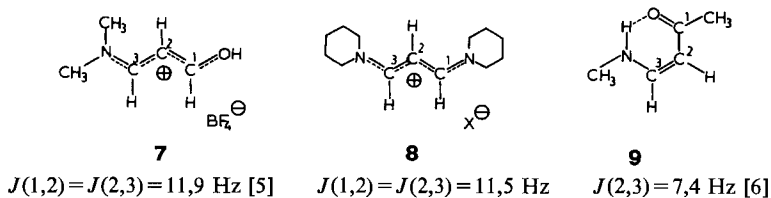


Tabelle 2 zeigt, dass bei der Protonierung der Aminoacrylverbindungen **1** ähnliche Verschiebungen auftreten wie beim Übergang von den Bromverbindungen **3** zu den Hydrobromiden **2**).

Konfiguration und Konformation der Hydrobromide **2**). – Die bisherigen Resultate zeigen, dass bei der Bromierung von 3-Dialkylamino-acrylderivaten **1** die *O*-protonierten 2-Brom-3-dialkylamino-acrylverbindungen **2** gebildet werden. In analoger

Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ -Signallagen und Verschiebungsdifferenzen der Olefine **1** und ihrer Protonierungsprodukte **7** (in d_6 -Dimethylsulfoxid)

Verbindung	H-Atom(e) von R	H-C(2)	H-C(3)	H ₃ C-N	HO
7a	8,15 ^{a)}	5,87	8,23 ^{a)}	3,32 ^{b)}	12,2
1a	9,06	5,04	7,41	3,01 ^{b)}	
$\Delta\delta$ (ppm)	-0,91	+0,83	+0,82	+0,31	
7c	2,19	5,60	8,36	3,28 ^{b)}	11,2
1c	2,02	4,99	7,52	2,94	
$\Delta\delta$ (ppm)	+0,17	+0,61	+0,84	+0,34	

a) Zuordnung unsicher.

b) Mittelwert der nichtäquivalenten CH₃N-Gruppen.

Weise entsteht bei der Protonierung von 3-Dimethylamino-acrolein (**1a**) mit HBF₄ überwiegend die planare *O*-protonierte Verbindung **7** mit all-*trans*-Anordnung des (N-C-C-O)-Gerüsts.

Berechnungen nach dem CNDO/2-Verfahren¹¹⁾ [7] lehren, dass die Protonierung der Olefine **1** vor allem zu einer Zunahme der positiven Ladungsdichte an den Atomen C(1), C(3)¹²⁾, N und O führt, während C(2) überraschend sogar eine geringe Zunahme der negativen Partialladung erfährt. Demnach weist das C-Gerüst der protonierten Spezies eine noch ausgeprägter alternierende Ladungsverteilung auf als die nicht protonierten Olefine **1**.

Charakteristisches Merkmal der Protonierung der Olefine **1** ist der fast völlige Ausgleich der π -Bindungsordnungen: Während bei 4-Dimethylamino-3-buten-2-on (**1c**) die zentrale (C=C)- sowie die (C=O)-Bindung durch eine relativ hohe π -Bindungsordnung charakterisiert sind (O-C(1): 0,89; C(1)-C(2): 0,33; C(2)-C(3): 0,87; C(3)-N: 0,39)¹²⁾, weisen alle Bindungen des Konjugationssystems der protonierten Spezies sehr ähnliche π -Bindungsordnungen (O-C(1): 0,51; C(1)-C(2): 0,66; C(2)-C(3): 0,61; C(3)-N: 0,68). Ähnliche Ergebnisse lassen sich für 2-Chlor-3-dimethylamino-acrylderivate ableiten. Bei der Protonierung der Olefine **1** und der Bromolefine **3** nimmt folglich die Länge der zentralen C(2), C(3)-Bindung etwas zu (gleichzeitig nimmt die freie Aktivierungsenthalpie der Rotation um die C(2), C(3)-Bindung ab), während die Bindungslänge der C(3), N- sowie der C(1), C(2)-Bindung leicht abnimmt (wobei die freie Aktivierungsenthalpie der Rotation um diese Bindungen zunimmt).

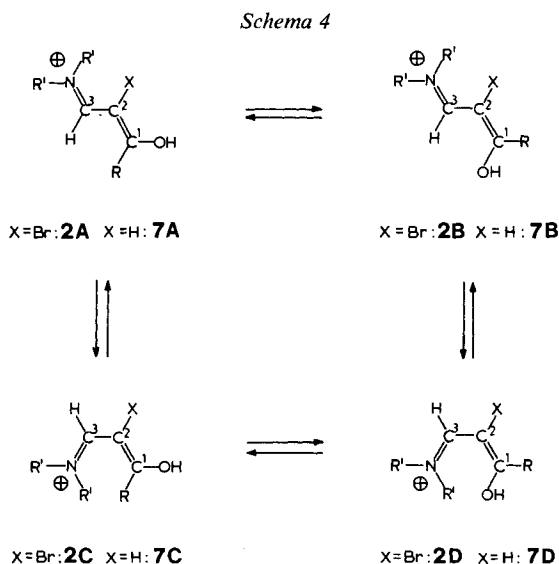
Sowohl bei den Olefinen **1** und **3** als auch bei den entsprechenden protonierten Spezies dürfte es sich um Molekeln mit weitgehend planarem Konjugationssystem handeln, das sich über die drei C-Atome sowie N und O erstreckt. Es ist daher nicht anzunehmen, dass sich die relativen Konformationsenergien beim Übergang von den «Push-Pull»-Olefinen **1** und **3** zu den protonierten Amino-enonen **7** bzw. den Hydrobromiden **2** wesentlich ändern.

Bei Annahme eines ebenen Konjugationssystems sind für die Hydrobromide **2** bzw. die protonierten Aminoenone **7** die vier Anordnungen **2A–2D** bzw. **7A–7D**

¹¹⁾ Für die Berechnungen wurden planare Molekeln mit Standard-Bindungslängen [7] und idealen Tetraeder-, 120°- und 180°-Winkeln angenommen. In den geladenen Teilchen wurden die Bindungslängen des Konjugationssystems als Mittelwerte der Standard-Einfach- und Doppelbindungslängen angenommen.

¹²⁾ Beim Vergleich theoretischer Daten sowie von NMR.-Ergebnissen wurde für die Aldehyde und Ketone dieselbe Numerierung der C-Atome verwendet: Das Carbonyl-C-Atom wird mit C(1), das die Dialkylaminogruppe tragende C-Atom mit C(3) bezeichnet.

denkbar, die angesichts der relativ kleinen freien Aktivierungsenthalpien der Rotation um die C(1),C(2)-, C(2),C(3)- und C(3),N-Bindung miteinander im Gleichgewicht stehen können (Schema 4). Die Tieftemperatur- ^1H -NMR.-Spektren der protonierten



Aminoenone **7a** und **7b** zeigen eindrücklich, dass bei kleinem Rest R **7A** überwiegt, während bei ähnlichen Wirkungsradien von R und OH die Isomeren⁸⁾ **7A** und **7B** im Gleichgewicht stehen. Dagegen liess sich das sterisch (und damit energetisch) wesentlich ungünstigere Isomerenpaar **7C** \rightleftharpoons **7D** mit *cisoider* Anordnung an der C(2),C(3)-Bindung nicht nachweisen.

^{13}C -NMR.-Spektren. Zur Ableitung der Molekelgeometrie der Hydrobromide **2** bieten sich die ^{13}C -NMR.-Spektren an, denn bei gleicher Ladungsdichteverteilung werden die chemischen Verschiebungen vor allem durch sterische Effekte beeinflusst. Im folgenden werden die ^{13}C -NMR.-Spektren der Hydrobromide **2** mit denjenigen der ungeladenen Olefine **1** und **3** sowie der protonierten Enamin-carbonylverbindungen **7** (bekannte Molekelgeometrie) verglichen.

Das ^{13}C -NMR.-Spektrum des Hydrobromids **2b** (Fig. 3, oben) zeigt die Signale von C(1) und C(3) infolge der positiven Partialladung der beiden Zentren bei sehr tiefem Feld (179,1 und 162,9 ppm), wobei *a priori* keine sichere Zuordnung getroffen werden kann. C(2) absorbiert bei sehr hohem Feld (90,0 ppm), während die CH_2 - und CH_3 -Gruppen der Diäthylaminofunktion infolge behinderter Rotation um die (N=C)-Bindung je zwei Signale bei 55,0/44,5 und 15,1/14,7 ppm erzeugen. Das ^{13}C -NMR.-Spektrum von *O*-protoniertem 3-Dimethylaminopropenal **7a** (Fig. 3, unten) zeichnet sich durch ähnliche Absorptionslagen der Vinyl-C-Atome aus. Damit wird zunächst bestätigt, dass **2b** und **7a** strukturell sehr ähnlich sind.

Zur Zuordnung von C(1) und C(2) lassen sich die ^{13}C -NMR.-Spektren der entsprechenden Methylderivate **2d** und **7c** heranziehen, in welchen sich die quartären C(1)-Atome durch ^1H -Teilentkopplung leicht zuordnen lassen: Bei **2d** absorbiert

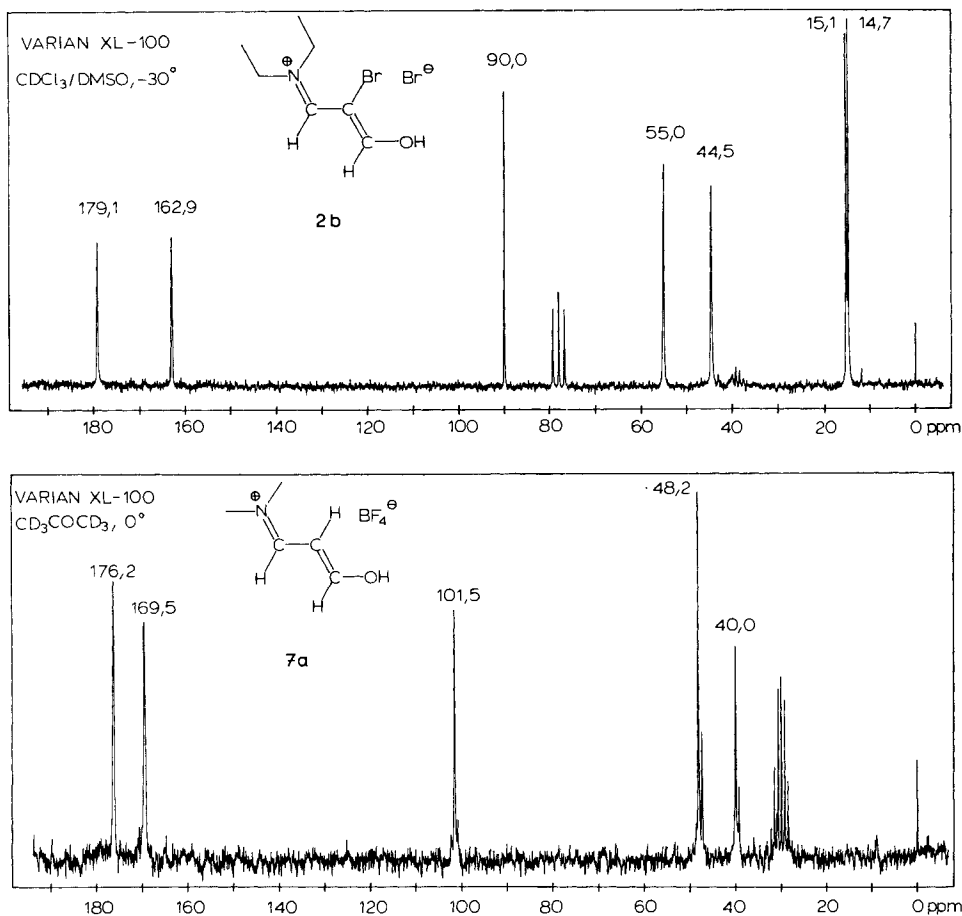


Fig. 3. ^{13}C -NMR.-Spektren des Hydrobromids **2b** (oben) sowie von protoniertem 3-Dimethylamino-propenal **7a** (unten)

C(1) bei 187,7 ppm, das analoge C-Atom von **7c** liegt bei 184,2 ppm. Wird die zu erwartende Tieffeld-Verschiebung von rund 8 ppm beim Ersatz eines H-Atoms durch eine CH_3 -Gruppe berücksichtigt, so ergibt sich, dass in den Spektren aller untersuchten Amino-enone **2** C(1) stets bei tiefstem Feld liegt.

Wichtige Rückschlüsse auf die Molekelgeometrie lassen sich aus dem Einfluss von CH_3 -C(1) auf die chemische Verschiebung von C(1), C(2) und C(3) ziehen (Tabelle 3). Sowohl bei den nichtgeladenen Olefinen **1** und **3** als auch bei den O-protonierten Verbindungen **7** und **2** bewirkt eine Methylgruppe am «Carbonyl-C-Atom» die erwartete Verschiebung von rund 8 ppm nach tieferem Feld für C(1), eine mittlere Hochfeld-Verschiebung von rund 4 ppm für C(2), dagegen eine ausgeprägte Hochfeld-Verschiebung für C(3). Die gute Übereinstimmung der $\Delta\delta$ -Werte in Tabelle 3 führt zunächst zum Schluss, dass alle aufgeführten Verbindungen in den Anordnungen **A** bzw. **B** vorliegen: Wären für einzelne Verbindungen die *cisoiden* Konformationen **C** oder **D** gültig, so wäre vor allem für C(1) mit Hochfeld-Verschie-

Tabelle 3. ^{13}C -NMR.-Signallagen (δ) und Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\delta$) bei der Einführung einer CH_3 -Gruppe an C(1) von 1–3 und 7^{a)}b)

Verbindung	C(1) δ	$\Delta\delta$	C(2) δ	$\Delta\delta$	C(3) δ	$\Delta\delta$	Solvens
1c	195,0		96,9		152,7		CDCl_3
1a	188,9	+ 6,1	101,2	- 4,3	160,3	- 7,6	CDCl_3
3c	190,6		90,2		148,7		CDCl_3
3a	183,3	+ 7,3	92,4	- 2,2	155,9	- 7,2	CDCl_3
7c	184,2		96,0		163,1		Aceton
7a	176,2	+ 8,0	101,5	- 5,5	169,5	- 6,4	Aceton
2d	187,7		86,4		156,6		CDCl_3
2b	179,1	+ 8,6	90,0	- 3,6	162,9	- 6,3	$\text{CDCl}_3/(\text{CD}_3)_2\text{SO}$

^{a)} δ und $\Delta\delta$ in ppm.

^{b)} Das den Sauerstoff tragende C-Atom wird mit C(1), das die Dimethylaminogruppe tragende C-Atom mit C(3) bezeichnet.

bungen zu rechnen. Ferner macht der grosse Einfluss der Methylgruppe auf C(3) (Hochfeld-Verschiebung um rund 7 ppm) wahrscheinlich, dass sie in *cis*-Stellung zu C(3) steht¹³⁾.

Eine ähnlich gute Übereinstimmung ergibt sich bei der Betrachtung des Einflusses eines zusätzlichen Br-Atoms an C(2) auf die Zentren C(2) und C(3) (Tabelle 4). Ungeladene wie geladene Verbindungen erfahren Hochfeld-Verschiebungen von *ca.*

Tabelle 4. ^{13}C -NMR.-Signallagen (δ) und Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\delta$) bei der Einführung eines Br-Atoms an C(2) von 1 und 7^{a)}

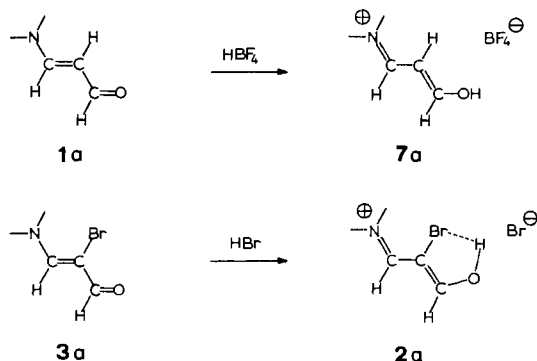
Verbindung	C(1) δ	$\Delta\delta$	C(2) δ	$\Delta\delta$	C(3) δ	$\Delta\delta$	Solvens
3a	183,3		92,4		155,9		CDCl_3
1a	188,9	- 5,6	101,2	- 8,8	160,3	- 4,4	CDCl_3
3c	190,6		90,2		148,7		CDCl_3
1c	195,0	- 4,4	96,9	- 6,7	152,7	- 4,0	CDCl_3
2b	179,1		90,0		162,9		$\text{CDCl}_3/(\text{CD}_3)_2\text{SO}$
7a	176,2	+ 2,9	101,5	- 11,5	169,5	- 6,6	Aceton
2d	187,7		86,4		156,6		CDCl_3
7c	184,2	+ 3,5	96,0	- 9,6	163,1	- 6,5	Aceton

^{a)} δ und $\Delta\delta$ in ppm.

¹³⁾ Protoniertes 4-Dimethylamino-3-buten-2-on (7c) liegt als *cis/trans*-Gemisch vor (Isometrie an C(1)). Die Verbindung weist in d_6 -Aceton folgendes ^{13}C -NMR.-Spektrum auf: C(1): 186,8/184,2, C(2): 97,8/96,0; C(3): 166,4/163,1; CH_3 -C(1): 23,4/18,4; CH_3 -N: 48,2 und 39,9/48,1 und 39,7 ppm (blockierte Rotation um die (N=C)-Bindung). Die tabellierten Werte entsprechen dem Isomeren 7A (vgl. Schema 4).

9 ppm für C(2) sowie von *ca.* 5 ppm für C(3). Dagegen sind die Auswirkungen auf die chemische Verschiebung von C(1) deutlich verschieden: Während C(1) der neutralen 3-Dialkylamino-acrylverbindungen **1** bei der Bromierung an C(2) (\rightarrow **3a, c**) wie erwartet um *ca.* 5 ppm nach höherem Feld verschoben wird, tritt bei den *O*-protonierten Derivaten **7a** und **7c** beim Ersatz von H–C(2) durch Br–C(2) eine Verschiebung von *ca.* 3 ppm nach tieferem Feld auf. Wir interpretieren diesen Effekt mit der Möglichkeit der *O*-protonierten Verbindungen **2a** und **2c** zur Ausbildung einer (C–OH... Br)-Wasserstoffbrücke (vgl. *Schema 5*), wodurch die direkte Wechselwirkung der (C(1)–O)- und (C(2)–Br)-Orbitale im Vergleich zu derjenigen in **3a** und **3c** reduziert wird.

Schema 5



Nach theoretischen Berechnungen (vgl. oben) sollte eine *O*-Protonierung der Molekeln **1** und **3** eine Erhöhung der positiven Ladungsdichte von C(1) und C(3) bewirken, während C(2) eine geringfügige Erhöhung der negativen Ladungsdichte erfahren sollte. Wie *Tabelle 5* zeigt, wird bei C(3) der Einfluss der Ladungsdichte am

Tabelle 5. Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\delta$) bei der Protonierung von **1** und **3**^{a)}

Verbindung	C(1) $\Delta\delta$	C(2) $\Delta\delta$	C(3) $\Delta\delta$
1a \rightarrow 7a	–12,7	+0,3	+ 9,2
1c \rightarrow 7c	–10,8	–0,9	+10,4
3a \rightarrow 2b	– 4,2	–2,4	+ 7,0
3c \rightarrow 2d	– 2,9	–3,8	+ 7,9

a) $\Delta\delta$ in ppm.

wenigsten durch andere Effekte verfälscht und führt zur erwarteten Verschiebung des Signals von C(3) um *ca.* 8,5 ppm nach tieferem Feld. Dagegen zeigt die Lageverschiebung des Signals von C(1) an, dass die Zunahme der positiven Ladungsdichte durch andere Effekte überdeckt wird. Die beobachtete Hochfeld-Verschiebung kann damit erklärt werden, dass bei *O*-Protonierung aus einem Carbonyl-C-Atom (**1, 3**) ein OH-substituiertes Vinyl-C-Atom entsteht (**7, 2**). Dadurch wird die ladungs-

bedingte Tieffeld-Verschiebung überkompensiert. Das Ausmass der festgestellten Verschiebungen nach höherem Feld wird bei den Bromderivaten **3** → **2** durch die Möglichkeit zur Ausbildung einer (C–OH ... Br)-Wasserstoffbrücke wiederum etwas reduziert.

Sowohl die ^1H - wie die ^{13}C -NMR.-Spektren von protoniertem 4-Dimethylamino-3-buten-2-on (**7c**) zeigen ein Gemisch von zwei Isomeren bzw. Konformeren⁸⁾ in ungleichen Mengenverhältnissen an¹³⁾. Für die Zuordnung benützen wir den Einfluss, den die Einführung einer CH_3 -Gruppe an C(1) auf die ^{13}C -Verschiebungen des protonierten Aldehyds **7a** ausübt. Es ist zu erwarten, dass in den Isomeren **7A** und **7B** (Schema 4) eine *cis* zu C(3) stehende Methylgruppe eine grössere Hochfeld-Verschiebung bewirkt als eine *cis*-ständige OH-Gruppe. Wird nun das bei höherem Feld liegende Signal bei 163,1 ppm¹³⁾ **7A** (R = CH_3) zugeordnet, so ergibt sich beim Übergang vom Aldehyd **7a** zum Keton **7c** für C(3) eine Hochfeld-Verschiebung von 6,4 ppm, die sehr gut in das für Verschiebungen gleicher Anordnung ermittelte Intervall von –6,3 bis –7,6 ppm passt (Tabelle 3). Das Isomere **7B** erfährt bei der Einführung einer CH_3 -Gruppe wie erwartet eine kleinere Verschiebung nach hohem Feld (3,1 ppm¹⁴⁾.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass bei der Bromierung von 3-Dialkylamino-acrylderivaten **1** *O*-protonierte 2-Brom-3-dialkylamino-acrylverbindungen **2** gebildet werden. Vergleiche mit den neutralen Aminoacroleinen **1** und **3** sowie den protonierten Aminoacrylverbindungen **7** machen wahrscheinlich, dass die Hydrobromide **2** ein weitgehend planares Konjugationssystem mit all-*trans*-Anordnung des [N–C(3)–C(2)–C(1)–O]-Gerüsts aufweisen.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.517-0.76) für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeines. – Die NMR.-Spektren wurden mit folgenden Geräten registriert: *Varian* XL-100 und *Varian* A-60 A. Abkürzungen: RT. = Raumtemperatur, THF = Tetrahydrofuran. Alle Reaktionen wurden mit abs. Reagentien in abs. Lösungsmittel unter Stickstoff durchgeführt. Zur Tieftemperatur-Technik vgl. [8]. Smp. und Sdp. sind nicht korrigiert. Bei Kugelrohrdestillationen aufgeführte Temp. entsprechen der Luftbadtemp. Zur Chromatographie verwendete Sorbentien: Silicagel *Merck* Nr. 7734 und Aluminiumoxid *Camag* 507-C. Die Elementaranalysen verdanken wir Herrn Dr. Kurt Eder, Laboratoire microchimique, Rue Vermont 30, 1202 Genf.

1. Synthese der 3-Dialkylamino-acrylderivate **1**. – 1.1. 3-Dimethylaminopropenal (**1a**). [9].

1.2. 3-Diäthylaminopropenal (**1b**): Zu einer Lösung von 16,2 g (0,3 mol) Propinal in 20 ml THF werden bei $10 \pm 5^\circ$ (Eisbad) unter Rühren 26,3 g (0,36 mol) Diäthylamin getropft. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wird 2 Std. bei 20° gehalten, die braune Lösung im RV. eingedampft und i.V. destilliert: 34,4 g (90%¹⁵⁾) **1b** als gelbes Öl, Sdp. $149\text{--}151^\circ/11$ Torr.

1.3. 4-Dimethylamino-3-buten-2-on (**1c**). [10].

1.4. 4-Diäthylamino-3-buten-2-on (**1d**). Zu einer Lösung von 66 g (0,66 mol) 4-Methoxy-3-buten-2-on in 100 ml THF werden bei $20 \pm 10^\circ$ (Kühlung mit Eisbad) während 30 Min. 97 g (1,33 mol)

¹⁴⁾ Diese Zuordnung ist nicht völlig zweifelsfrei: Wird von der Signallage von $\text{CH}_3\text{--C}(1)$ ausgegangen, so ist das intensive Signal bei 18,4 ppm dem Isomeren **A**, das schwächere Signal bei 23,4 ppm dem Isomeren **B** zuzuordnen. Basierend auf den relativen Intensitäten würde dann das Signal bei 163,1 ppm C(3) von **B**, das Signal bei 166,4 ppm C(3) von **A** zukommen.

¹⁵⁾ Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.

Diäthylamin getropft. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktionen wird über Nacht bei RT. reagieren gelassen, dann im RV. eingedampft und i.v. destilliert: nach einigen ml Vorlauf 86 g (92%¹⁵) **1d** als gelbes Öl, Sdp. 137–139°/11 Torr.

1.5. 3-Diäthylamino-acrylsäure-methylester (**1f**). 12,6 g (0,15 mol) Propiolsäure-methylester werden bei 10 ± 5° unter Kühlung (Eisbad) innerhalb von 1 Std. mit 13,14 g (0,18 mol) Diäthylamin versetzt. Nach 2 Std. bei RT. wird i.v. fraktioniert: 19,7 g (83,5%¹⁵) **1f**, als blassgelbes Öl, 132–134°/12 Torr.

1.6. (N,N-Dimethyl-N-(2-nitrovinyl)amin **1g**). [11].

1.7. (N,N-Diäthyl-N-(2-nitrovinyl)amin **1h**). Eine Lösung von 13,1 g (113 mmol) **1g** in 5 ml THF wird unter schwachem N₂-Strom (zur Entfernung von freigesetztem Dimethylamin) 14 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Einengen bei 12 Torr wird bei 10⁻² Torr im Kugelrohr destilliert: 12,4 g (73%¹⁵) **1g** als hellrotbraunes Öl, das im Eisschrank kristallisiert.

2. Synthese der Hydrobromide **2**¹⁶. – 2.1. 2-Brom-3-diäthylamino-propenal-hydrobromid (**2b**). In einer Vierhals-Fritte [12] [8] werden 1,95 g (15,4 mmol) **1b** in 10 ml CH₂Cl₂ vorgelegt und bei 0° innerhalb von 30 Min. mit einer Lösung von 2,65 g (16,6 mmol) Brom in 3 ml CH₂Cl₂ versetzt. Zur gelben klaren Lösung wird bei 0° Äther bis zur einsetzenden Trübung getropft, die Suspension 30 Min. bei –20° gerührt. Der dichte Niederschlag wird abgenutscht, 3mal bei –20° mit je 5 ml Äther/CH₂Cl₂ 1:1 gewaschen und 4 Std. mit je 5 ml Äther/CH₂Cl₂ 1:1 gewaschen und 4 Std. in der Fritte bei 10⁻² Torr getrocknet: feinteiliges, blassgelbes, hygroskopisches **2b** vom Smp. 76–78° (Zers.).

C ₇ H ₁₃ Br ₂ NO	Ber. C 29,29	H 4,57	Br 55,68	N 4,88%
(287,005)	Gef. „ 29,37	„ 4,68	„ 55,64	„ 5,08%

2.2. 3-Brom-4-diäthylamino-3-buten-2-on-hydrobromid (**2d**). Wie unter 2.1. werden 1,41 g (10 mmol) **1d** in 6 ml CH₂Cl₂ bei 0° innerhalb von 30 Min. mit einer Lösung von 1,73 (10,8 mmol) Brom in 2 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach Aufarbeiten wie unter 2.1 wird **2d** als feinteiliger, blassgelber, hygroskopischer Niederschlag isoliert; Smp.: Zers. ab 55°.

C ₈ H ₁₅ Br ₂ NO (301,032)	Ber. C 31,92	H 5,02	N 4,65%	Gef. C 32,03	H 5,17	N 4,73%
---	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

2.3. 2-Brom-3-diäthylamino-acrylsäure-methylesterhydrobromid (**2f**). Wie in 2.1 werden 1,57 g (10 mmol) **1f** in 6 ml CH₂Cl₂ bei –15° innerhalb von 30 Min. mit einer Lösung von 1,73 g (10,8 mmol) Brom in 2 ml CH₂Cl₂ versetzt. Zur gelben, klaren Lösung wird bei –15° Äther bis zur einsetzenden Trübung getropft und 30 Min. bei –30° gerührt. Aufarbeiten wie unter 2.1 (Waschen bei –30°) ergibt **2f** als feinteiligen, blassgelben, hygroskopischen Niederschlag vom Smp. 74,5–76,5° (Zers.).

C ₈ H ₁₅ Br ₂ NO ₂ (317,032)	Ber. C 30,31	H 4,77	N 4,42%	Gef. C 30,42	H 4,95	N 4,47%
--	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

2.4. (N-(2-Brom-2-nitrovinyl)-N,N-diäthylamin-hydrobromid (**2h**). Wie in 2.1. werden 1,44 g (10 mmol) **1h** in 6 ml CH₂Cl₂ bei –15° mit einer Lösung von 1,73 g (10,8 mmol) Brom in 2 ml CH₂Cl₂ versetzt. Dabei fällt **2h** aus. Es wird bei –15° abgenutscht, bei –15° 3mal mit je 5 ml CH₂Cl₂ gewaschen und in der Fritte 4 Std. bei 10⁻² Torr unter Lichtausschluss getrocknet: feinteiliger, intensiv gelber, hygroskopischer und lichtempfindlicher Niederschlag, **2h**, Zers. ab 30°.

C ₆ H ₁₂ Br ₂ N ₂ O ₂	Ber. C 23,71	H 3,98	Br 52,57	N 9,21%
(303,992)	Gef. „ 23,91	„ 4,07	„ 52,63	„ 10,27%

3. Synthese der 2-Brom-3-dialkylamino-acrylderivate **3**. – 3.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift¹⁷. Wie unter 2.1 werden 10 mmol Olefin **1** in 6 ml CH₂Cl₂ bei 0° (**1b**, **1d**) bzw. –15° (**1f**, **1h**) innerhalb von 30 Min. mit einer Lösung von 10,8 mmol Brom in 2 ml CH₂Cl₂ versetzt. Die klaren Lösungen der Hydrobromide **2b**, **2d**, **2f** bzw. die Suspension des ausgefallenen gelben Hydrobromids **2h** werden 30 Min. bei 0° bzw. –15° gerührt, und bei derselben Temp. mit einer Lösung von 1,1 g (10,9 mmol) Triäthylamin in 2 ml CH₂Cl₂ versetzt. Zur möglichst vollständigen Ausfällung des gebildeten Triäthylammonium-hydrobromids wird mit 10 ml Äther versetzt. Es wird bei 0° bzw. –15° abgenutscht,

¹⁶) Die Umsetzung von 3-Dialkylamino-acrylverbindungen **1** mit Brom führt in annähernd quantitativer Reaktion zu den Hydrobromiden **2** [3]. Da für die spektroskopischen Untersuchungen sehr saubere Produkte nötig waren, wurden bewusst Ausbeuteverluste in Kauf genommen. Deshalb sind die Ausbeuten nicht aufgeführt.

¹⁷) Die Umsetzung kann analog zu den 3-Dimethylamino-acrylderivaten **1a**, **c**, **e** und **g** [3] in einem Sulfierkolben durchgeführt werden.

2mal mit je 5 ml Äther gewaschen und das Filtrat bei 20° im RV. eingedampft. Aufarbeitung vgl. 3.2–3.5.

3.2. 2-Brom-3-diäthylaminopropenal (**3b**). 2,45 g (ca. 100%) Rohprodukt **3b** werden mit Essigester an Aluminiumoxid (neutral, Aktivität I) chromatographiert: 1,55 g (75%¹⁵) blassgelbe Kristalle, Smp. 72,5–73,5°. Umkristallisation aus wenig Essigester bei –20° ergibt **3b** als farblose Nadeln, Smp. 73–74°.

C₇H₁₂BrNO (206,088) Ber. C 40,80 H 5,87 N 6,83% Gef. C 40,75 H 5,81 N 6,74%

3.3. 3-Brom-4-diäthylamino-3-buten-2-on (**3d**). 2,25 g (ca. 100%) **3d** als rohes gelbes Öl werden wie in 3.2 chromatographiert: 1,35 g (61%¹⁵) blassgelbes Öl. Nach Umkristallisation aus wenig Essigester bei –70° **3d** als farblose Nadeln, Smp. 18–19°.

C₈H₁₄BrNO (220,115) Ber. C 43,65 H 6,41 N 6,36% Gef. C 43,78 H 6,36 N 6,35%

3.4. 2-Brom-3-diäthylamino-acrylsäure-methylester (**3f**). 3,42 g (ca. 100%) **3f** als rohes braunes Öl werden wie in 3.2 chromatographiert: 1,65 g (70%¹⁵) **3f** als gelbbraunes Öl.

C₈H₁₄BrNO₂ (236,115) Ber. C 40,70 H 5,98 N 5,93% Gef. C 40,62 H 6,10 N 5,84%

3.5. N-(2-Brom-2-nitrovinyl)-N,N-diäthylamin-hydrochlorid (**3h**). 2,50 g (ca. 100%) **3h** als rohes rotbraunes Öl werden wie in 3.2 chromatographiert: 1,86 g (83%¹⁵) dunkelgelbes Öl, das aus Essigester bei –70° umkristallisiert wird: derbe gelbe Nadeln vom Smp. 28–29,5°.

C₆H₁₁BrN₂O₂ (223,075) Ber. C 32,31 H 4,97 N 12,56% Gef. C 32,48 H 5,27 N 12,57%

4. Synthese der protonierten Dialkylamino-acrylderivate **7**. – 4.1. Protoniertes 3-Dimethylamino-propenal (**7a**). In einer Stickstoff-Fritte¹⁸ wird eine Lösung von 0,99 g (10 mmol) **1a** in 5 ml CH₂Cl₂ vorgelegt und bei 0° tropfenweise mit einer Lösung von 1,62 g (10 mmol) HBF₄-Ätherat versetzt. Dabei tritt Phasentrennung ein, wobei das Produkt **7a** in der schwereren viskosen Phase enthalten ist. Die leichtere Phase wird abpipettiert, das viskose Produkt 3mal mit je 3 ml Äther/CH₂Cl₂ 1:1 gewaschen¹⁹: gelbbraunes Öl, das 3 Std. bei 10^{–2} Torr getrocknet wird. – ¹H- und ¹³C-NMR.-Spektren von **7a**, vgl. Fig. 2 und 3 sowie Tabellen 2 und 3.

4.2. Protoniertes 4-Dimethylamino-3-buten-2-on (**7c**). Wie in 4.1 wird eine Lösung von 0,57 g (5 mmol) **1c** in 3 ml Äther mit einer Lösung von 0,81 g (5 mmol) HBF₄-Ätherat in 2 ml THF versetzt. Die sich dabei abscheidende schwerere Phase wird isoliert, 3mal mit je 5 ml THF gewaschen und 1 Std. bei 1 Torr, dann 3 Std. bei 20°/10^{–2} Torr getrocknet¹⁹: rotbraunes, viskoses Öl. – ¹H- und ¹³C-NMR.-Spektren von **7c**, vgl. Fig. 2 sowie Tabellen 2 und 3.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Rihs, A. Niederhauser, A. Sterchi & M. Neuenschwander, *Chimia* 30, 52 (1976).
- [2] K. Hafner & M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* 80, 443 (1968); *ibid. int. Ed.* 7, 459 (1968).
- [3] H. J. Gais, K. Hafner & M. Neuenschwander, *Helv.* 52, 2641 (1969).
- [4] H. E. A. Kramer, *Liebigs Ann. Chem.* 696, 15 (1966), dort weitere Zitate.
- [5] G. Scheibe, W. Seiffel, H. Wengenmayr & C. Jutz, *Z. Elektrochem.* 67, 560 (1963).
- [6] G. O. Dudek & G. P. Volpp, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2697 (1963).
- [7] J. A. Pople, D. P. Santry & G. A. Segal, *J. chem. Physics* 43, 129 (1965); J. A. Pople & D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw Hill, New York 1970.
- [8] W. K. Schenk, R. Kyburz & M. Neuenschwander, *Helv.* 58, 1099 (1975).
- [9] F. Wille & F. Knörr, *Chem. Ber.* 85, 841 (1952); DBP. 944'852.
- [10] E. Benary, *Chem. Ber.* 63, 1573 (1930).
- [11] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön & G. Stopp, *Liebigs Ann. Chem.* 641, 1 (1961).
- [12] K. Hafner, A. Stephan & C. Bernhard, *Liebigs Ann. Chem.* 650, 42 (1961).

¹⁸) Für kleinere Mengen wird anstelle einer Vierhals-Fritte [12] [8] eine Einhals-Fritte mit Normalschliff 14,5 verwendet, auf die je nach Bedarf ein Zweihals- oder Dreihals-Aufsatz gesteckt wird.

¹⁹) Kristallisationsversuche sind gescheitert.