

Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit charakteristischer IR-Absorptionen, 10. Mitt.:

Zur *cis*—*trans*-Isomerisierung von Enaminoketonen

Von

H. Sterk

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 19. Juli 1968)

Die Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit der *cis*—*trans*-Isomerisierung von Enaminoketonen wird mit NMR- und IR-spektroskopischen Methoden aufgezeigt.

The solvent and temperature dependence of the *cis*—*trans* isomerism of enamino ketones has been demonstrated by NMR and IR spectroscopy.

Cis—*trans*-Isomerisierungen können im allgemeinen entweder durch Anwendung stark erhöhter Temperaturen^{1, 2} oder durch UV-Bestrahlung^{3, 4} durchgeführt werden. *Dabrowski* und Mitarb.⁵ haben auf Grund IR-spektroskopischer Untersuchungen am Aminomethylcyclohexanon, Acetyl- β -vinylamin und anderen Vinylaminverbindungen durch Vergleich der Festkörperspektren mit jenen in Chloroform eine bereits bei tiefen Temperaturen einsetzende *Cis*—*trans*-Isomerisierung angenommen.

Eigene IR-spektroskopische Vermessungen von am Stickstoff unterschiedlich substituierten Benzoylvinylaminverbindungen zeigen in CHCl_3

¹ *G. B. Kistiakowsky* und *W. R. Smith*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 638 (1934).

² *B. M. Calvin* und *H. W. Alter*, J. Chem. Physics **19**, 768 (1951).

³ *G. M. Badger*, *C. P. Joshua* und *G. E. Lewis*, Austral. J. Chem. **18**, 1639 (1965).

⁴ *G. E. Lewis*, Tetrahedron Letters [London] **9**, 12 (1960).

⁵ *J. Dabrowski*, Spectrochim. Acta **19**, 475 (1963); *J. Dabrowski* und *K. Kamienska*, Bull. acad. sci. Polon. **8**, 461 (1960).

bei Temperaturerhöhung von -30° auf $+30^\circ$ hauptsächlich im NH- bzw. NH_2 -Streckschwingungsgebiet Veränderungen, während im Bereich der C=O- und C=C-Absorption erst ab 100° (CHBr_3 und *DMSO*) Intensitätsunterschiede, jedoch keine neuen Banden auftreten. Die beobachtbaren Frequenzverschiebungen im NH-Bereich (3530 K, 3430 K und vor allem 3280 K) sind dabei am besten durch die Annahme von Assoziationsänderungen sowie durch das Aufheben der bei unsubstituierten Vinylaminoverbindungen vorhandenen Rotationshemmung um die C—N-Achse erklärbar. Die Unterschiede im integralen Intensitätsverhältnis der Banden des C=C-Doppelschwingungsbereiches, sichtbar bei relativ hohen Temperaturen (120°), lassen eine *cis*—*trans*-Isomerisierung wahrscheinlich werden.

Deutlichere Änderungen des Isomerenverhältnisses ergeben sich beim Vergleich der Aufnahmen der β -Vinylaminoketone (N,N-disubstituierte stellen eine Ausnahme dar) in verschiedenen polaren Lösungsmitteln. So treten z. B. beim 2-Aminomethylencyclohexanon die C=O- und C=C-Banden bei 1660 K, 1645 K, 1615 K und 1590 K auf, in *DMSO* sind die Absorptionen bei 1660 K und 1590 K doppelt so intensiv.

Die IR-spektroskopischen Ergebnisse werden durch die NMR-spektroskopischen Untersuchungen eindeutig bestätigt. Erst bei Temperaturen ab 100° ist eine geringe Veränderung des *cis*—*trans*-Verhältnisses festzustellen. Der im IR-Spektrum ausgewiesenen Änderung im Bereich von 3180 K (-30° , $+30^\circ$) entspricht das Auftreten bzw. das Zusammenfallen der unterschiedlichen NH_2 -Protonen. Auch die Lösungsmittelabhängigkeit der *cis*—*trans*-Isomerisierung wird durch die NMR-Messungen bestätigt. Das p-Methoxyphenyl- β -methylaminovinylketon zeigt beispielsweise bei $+40^\circ$, gemessen in CHCl_3 , neben 95% der *Cis*-Verbindung nur 5% des *Trans*-produktes; in Methanol liegen bereits 48% in der *Trans*-form vor. Desgleichen weist die Verbindung in Dimethylsulfoxid mit zunehmendem Wassergehalt ein prozentuelles Ansteigen der *Trans*-form auf (s. Tab. 1!).

Die Untersuchungen bei erhöhter Temperatur lassen erkennen, daß in Bromoform das überwiegende Vorliegen der *cis*-Konfiguration unverändert bleibt, während in *DMSO* eine reversible Einstellung der energetisch begünstigten Konfiguration eintritt (s. Tab. 1!). Der Unterschied zwischen der freien Enthalpie der *cis*- und *trans*-Form des p-Methoxyphenyl- β -methylaminovinylketons beträgt in *DMSO* 1,8 kcal/Mol.

Neben der *cis*—*trans*-Isomerisierung ist bei tieferen Temperaturen (-30° bis $+40^\circ$) die Hinderung der Rotation um die C—N-Achse bei primären Enaminoketonen sichtbar. Das Aminomethylencyclohexanon weist in *DMSO* die NH_2 -Protonen bei 6,95 ppm und 6,55 ppm auf; bei 60° fallen die Signale zusammen. In Chloroform ist eine Aufspaltung der NH_2 -Signale nur bis 10° beobachtbar, die N,N-disubstituierten Enamino-

ketone zeigen nur eine starke Verbreiterung, jedoch in keinem Lösungsmittel eine Aufspaltung. Die Behinderung der Rotation von N-substituierten Säureamiden war wiederholt Gegenstand von Untersuchungen verschiedener Autoren^{6, 7, 8}, wobei allgemein Temperaturabhängigkeit und ΔH -Wert sich in dem an den unsubstituierten Säureamiden beobachteten Bereich bewegen.

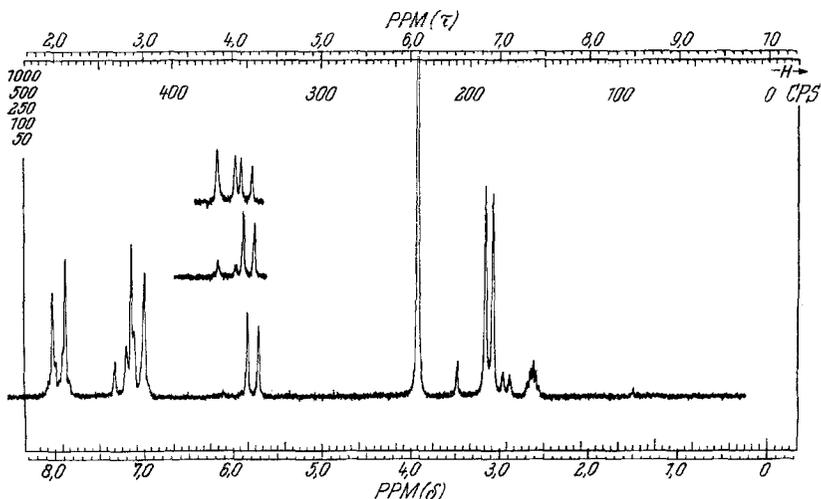


Abb. 1. p-Methoxyphenyl- β -methylaminovinylketon in *DMSO* nach 3, 15 und 180 Min.

Eine weitere temperaturabhängige Größe stellt die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung dar. Abb. 1 zeigt die Veränderung des p-Methoxyphenyl- β -methylaminovinylketons in *DMSO* nach 3, 10 bzw. 180 Minuten. Schon ein sehr geringer Zusatz von Wasser oder Säuren ($1 \mu\text{l}/10^{-3}$ Mol) beschleunigt den Vorgang; in Chloroform läuft die Isomerisierung gleichfalls sehr rasch ab, sie kann jedoch bei tiefen Temperaturen (-30°) verlangsamt werden. Diese Annahme wird durch Vermessungen in Bromoform bei erhöhter Temperatur, wobei es zu keiner Veränderung des *cis*—*trans*-Gleichgewichtes kommt, bestätigt.

Aus den durchgeführten Untersuchungen geht hervor, daß eine thermische *cis*—*trans*-Isomerisierung nur bei sehr hohen Temperaturen und nur in geringem Maße erreicht werden kann; hingegen tritt in prototropen Lösungsmitteln eine äußerst starke Veränderung des *cis*—*trans*-

⁶ G. Schwenker und H. Roßwang, *Tetrahedron Letters* **43**, 4237 (1967).

⁷ H. Kessler und A. Rieker, *Ann. Chem.* **708**, 57 (1967).

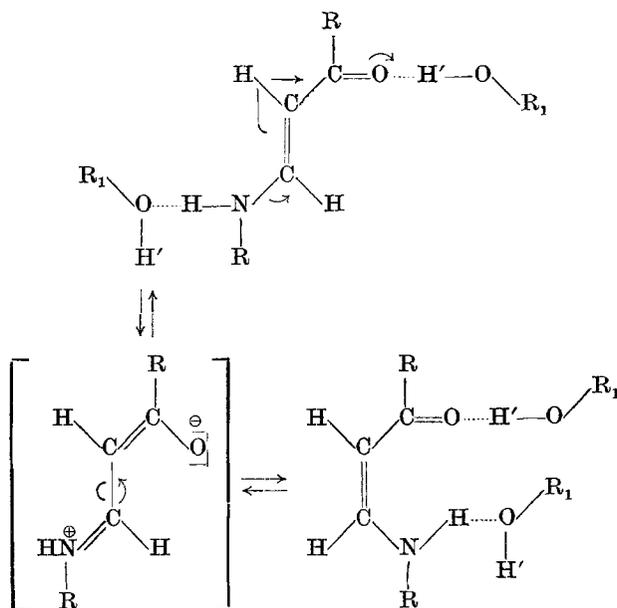
⁸ E. Lustig, *J. org. Chem.* **32**, 851 (1967).

Tabelle 1. Prozentanteil der *Trans*-Form bei Enamino-ketonen in Abhängigkeit von Temperatur und Lösungsmittel

	DMSO +			DMSO			CHBr ₃				
	DMSO MeOH	H ₂ O + HCl	CHCl ₃	20°	70°	90°	120°	20°	70°	90°	120°
Benzoylacetonnmethylenimid											
<i>cis</i> NCH ₃											
<i>tr.</i> NCH ₃	5	5	1	1	5	7	10	1	1	1	1
p-Methoxyphenyl-β-methylamino-vinylketon											
<i>cis</i> = CH--											
<i>J</i> : 7 c/s											
<i>tr.</i> = CH--											
<i>J</i> : 12 c/s	38 (5*)	48	5	5	38	44	52	5	5	5	5
Aminomethylcyclohexanon											
<i>cis</i> = CH--											
<i>tr.</i> = CH--	75	70	30	30	75	70	55	30	30	29	28
2,4-Dimethylphenyl-β-methylamino-vinylketon											
<i>cis</i> = CH--											
<i>J</i> : 7 c/s											
<i>tr.</i> = CH--											
<i>J</i> : 12 c/s	80	75	30	30	80	75	72	30	30	30	28
Methylphenyl-β-anilino-vinylketon											
<i>cis</i> = CH--											
<i>J</i> : 7 c/s											
<i>tr.</i> = CH--											
<i>J</i> : 13 c/s	45	30	45	5	45	45	40	5	5	5	5
p-Methylphenyl-β-dimethylamino-vinylketon											
<i>cis</i> = CH--											
<i>J</i> : 12 c/s	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Die Standardabweichung beträgt 2,5%. *Messung sofort nach dem Lösen.

Verhältnisses auf (polare Lösungsmittel bevorzugen die *Transform*, unpolare die *Cisform*, vgl.^{8, 9}), deren Ursache möglicherweise in der Ausbildung einer intermediären Iminform und in der Rotation um die dadurch entstehende CC-Bindung liegt.



Diese Annahme gewinnt durch die Unbeeinflussbarkeit der N,N-disubstituierten Enaminoketone viel an Wahrscheinlichkeit. Die Ausbildung der Iminform könnte durch intramolekulare Prototropie oder durch Brückenbildung zwischen Solvens und C=O- bzw. NH-Gruppe erfolgen. Neben der Veränderung durch Lösungsmittel wird das Gleichgewicht auch durch Säuren und Basen stark verschoben (s. Tab. 1!).

Für zahlreiche wertvolle Anregungen zu dieser Arbeit bin ich Herrn Prof. Dr. E. Ziegler und Frau Doz. Dr. Helga Wittmann zu besonderem Dank verpflichtet.

Über die Darstellung der vermessenen Substanzen wird — soweit es sich um neue Synthesen handelt — Doz. Dr. H. Junek berichten.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte auf einem Perkin-Elmer 421-Spektralphotometer, jene der NMR-Spektren auf einem Varian A 60 A. Die Angabe der chemical shifts in δ sind auf TMS als inneren Standard bezogen.

⁹ J. Dabrowski und U. Dabrowska, Chem. Ber. **101**, 2365 (1968).

¹⁰ G. O. Dudek und G. P. Volp, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2697 (1963).