

ÜBER DIE PROTONIERUNG α,β -UNGESÄTTIGTER β -AMINO-CARBONYL-
 VERBINDUNGEN

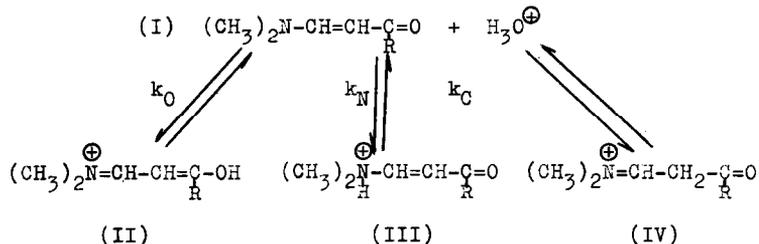
H.E.A.Kramer und R.Gompper

Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie der
 Technischen Hochschule Stuttgart

Institut für organische Chemie und organisch-chemische Techno-
 logie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Received 25 March 1963)

α,β -Ungesättigte β -Amino-carbonylverbindungen (I), zu deren
 einfachsten Vertretern das β -Dimethylamino-acrolein (I:R=H)
 gehört, stellen einerseits vinylenhomologe Carbonsäureamide,
 andererseits Enamine dar. Bei der Salzbildung mit Brönsted-
 säuren bestehen somit drei Möglichkeiten: O-, N- und C-Proton-
 ierung, wobei II, III und IV entstehen.



Auf Grund der Tatsache, daß bei der Umsetzung von I (R=CH₃)
 mit Triäthylxoniumfluoroborat O-Äthylierung erfolgt¹, ist zu
 erwarten, daß auch bei der Protonierung zunächst vorwiegend

¹ H.Meerwein, W.Florian, N. Schön und G.Stopp, Liebigs Ann. Chem. **641**, 11 (1961).

das Salz II entsteht; II dürfte auch stabiler sein als III und IV.

Leonard und Adamcik² haben aus den IR-Spektren der festen Salze auf die Struktur II geschlossen.

Die Prüfung dieser Frage mit Hilfe der Protonenmagnetischen Resonanzspektroskopie hat nun ergeben, daß auch in wäßrigen Lösungen hauptsächlich II vorliegt. Darüber hinaus wurde aber beobachtet, daß in Wasser unter Perchlorsäurezusatz auch N- und α -C-Protonierung erfolgt, allerdings, wie die folgenden Konstanten zeigen, mit kleineren Geschwindigkeiten.

I(R=H)	k_0 [sec^{-1} l Mol ⁻¹]	k_N	k_C
22°C	$5 \cdot 10^{-4}$	7,6	$2,4 \cdot 10^{-3}$

II ist also nicht nur das stabilste der drei Salze; es bildet sich auch am schnellsten.

k_C wurde aus der Deuterierungsgeschwindigkeit, k_N aus der Veränderung des N-CH₃-Dupletts bei Perchlorsäurezusatz (vgl. l.c.³) ermittelt.

Das überwiegende Vorliegen von II ergibt sich aus der Tatsache, daß das N-CH₃-Duplett in Wasser-Perchlorsäure und D₂O-Perchlorsäure bestehen bleibt (s. auch die Untersuchungen am N,N-Dimethylacetamid l.c.^{3,4}).

k_0 läßt sich aus der Veränderung der Linienbreite und der Verschiebung des α -CH-Signals auf Grund nachstehender Formel von

² N.J. Leonard und J.A. Adamcik, J. Am. Chem. Soc. **81**, 595 (1959).

³ G. Fraenkel und C. Franconi, J. Am. Chem. Soc. **82**, 4478 (1960); Zusammenfassende Übersicht: A.R. Katritzky und R.A.Y. Jones, Chem. and Ind. 722 (1960).

⁴ G. Fraenkel und C. Niemann, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **44**, 688 (1958).

Weiboom bestimmen⁵ (Bezeichnungen siehe l.c.⁵).

$$T_2^{-1} = p_A T_{2A}^{-1} + p_B T_{2B}^{-1} + p_A^2 p_B^2 (\omega_A - \omega_B)^2 (\tau_A + \tau_B)$$

Daß diese Erscheinungen nicht von der C-Protonierung herrühren, folgt aus dem relativ kleinen Wert von k_C . Die Änderungen in der Linienbreite beruhen auch nicht auf einer Viskositätszunahme, da sich nur die Breite eines Teils der Signale verändert. Außerdem nimmt die Linienbreite des α -CH-Signals bei weiterer Erhöhung der Säurekonzentration wieder ab.

Die durch Säurezusatz hervorgerufenen Phänomene sind reversibel (Zusatz von Lauge). Sie sind also nicht durch Zersetzungsreaktionen bedingt und auch nicht durch die von der Säure verursachte Polaritätsänderung der Lösung. I(R=H) zeigt in Gegenwart von Säuren erst nach 12 Stunden im PMR-Spektrum ein kleines Methylsignal von entstandenem $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ -Ion; bei frisch bereiteten Lösungen stört die Hydrolyse demzufolge noch nicht.

In Wasser-Perchlorsäure wird jede der beiden β -CH-Duplettlinien mit steigender Perchlorsäurekonzentration ab einem Molverhältnis I(R=H): $\text{HClO}_4 = 1:0,659$ aufgespalten ($J \approx 0,95$ Hz). In einem Gemisch $\text{H}_2\text{O} : \text{D}_2\text{O} = 1 : 1$ bleibt bei gleicher Perchlorsäurekonzentration die Aufspaltung bestehen, wobei sich jedoch die Intensität des ursprünglichen β -Dupletts infolge der Deuterierung am α -C-Atom erniedrigt. Klarheit über den koppelnden Kern sollen Experimente mit einer H^{14} -Doppelresonanzapparatur bringen (vgl. l.c.⁶).

⁵ J.A.Pople, W.G.Schneider und H.J.Bernstein, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill, New York, 1959, S.222

⁶ E.W.Randall und J.D.Baldeschieler, J.Mol.Spectroscopy **8**, 365 (1962).

Wie beim N,N-Dimethyl-formamid und -acetamid⁷ läßt sich auch bei I und beim β -Dimethylamino-acrylophenon (I:R=C₆H₅) die Aktivierungsenergie E_a der Rotation um die C-N-Bindung und die Temperatur T_c, bei der das N-CH₃-Duplett in eine Linie zusammenläuft, ermitteln. Für molare Lösungen in Chloroform ergaben sich folgende Werte:

	E _a [kcal/Mol]	v ₀ [sec ⁻¹]	T _c [°K]	pK _s
I (R=H)	14,9	10 ¹²	306	2,34
I (R=C ₆ H ₅)	11,7	10 ¹⁰	291	3,05

Offenbar beeinflußt der Rest R die Aktivierungsenergie E_a und die Basizität nicht im gleichen Sinne.

Mit der Untersuchung weiterer Verbindungen dieses Typs sind wir zur Zeit beschäftigt.

Die Messungen wurden mit einem Varian Associates V-4300 B High Resolution Spectrometer bei 60 MHz unter Verwendung eines Varian V 4365 Feldhomogenisierungsgerätes durchgeführt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung der Arbeit, Herrn Dr. H.Dreeskamp für Diskussionen bei der Auswertung der Meßergebnisse. Der eine von uns (H.E.A.K.) ist der Görres-Gesellschaft für ein Stipendium zu großem Dank verpflichtet.

⁷ H.S.Gutowsky und C.H.Holm, J.Chem.Phys. 25, 1228 (1956).