

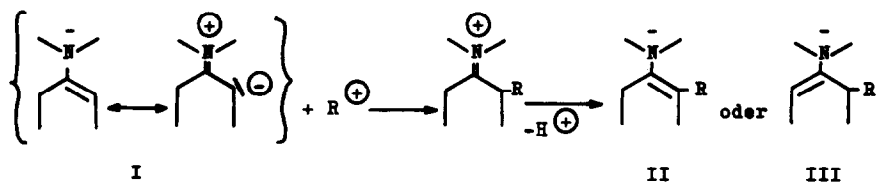
ZUR ELEKTROPHILEN SUBSTITUTION VON ENAMINEN

Horst Metzger

Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- und  
 Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

(Received 20 November 1963)

Die Chemie der Enamine (I) hat in den letzten Jahren zunehmende Bedeutung erlangt. Über die Konstitution der primären Substitutionsprodukte, wie sie aus Enaminen und elektrophilen Reagenzien entstehen, herrscht jedoch noch immer eine gewisse Unsicherheit: Bildet sich die Doppelbindung zum neuen Substituenten hin aus (II) oder geht sie von ihm weg (III)?



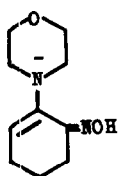
Im Schrifttum<sup>1, 2)</sup> wird beides formuliert. Exakte Untersuchungen gibt es nur wenige. Für die "isolierte" Doppelbindung, wie in III, spricht die mögliche Zweitsubstitution. Auch haben G. A. Berchtold<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf 1-Morpholinocyclohexen und G. Opitz und Mitarbb.<sup>3)</sup> bei der Acylierung von Enaminen die isolierte Lage der Doppelbindung nachweisen können.

In diesem Zusammenhang sind vielleicht die nachstehend beschriebenen Ergebnisse von Interesse.

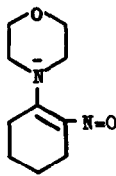
Bei Versuchen über die Einwirkung von nitrosierenden Mitteln auf cycloaliphatische Enamine, die die Herstellung von 1,2-Diaminen

zum Ziele hatten, wurde aus 1-Morpholinocyclohexen und Nitrosylchlorid in indifferenten Lösungsmitteln (z. B. Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol) und in Gegenwart von Triäthylamin als Hilfsbase in 40- bis 45%iger Ausbeute 1-Morpholino-cyclohexen-(1)-on-(6)-oxim (IV a) erhalten. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 177°C (aus Aceton oder Ligroin). Sie scheiden sich nach Abfiltrieren des Triäthylaminhydrochlorids und Einengen der Mutterlauge im Vakuum aus dem zurückbleibenden Öl ab, wenn man dieses in der Kälte über Nacht stehen läßt.

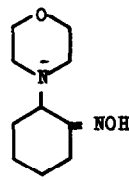
Daß es sich bei dieser neuen Verbindung um IV a und nicht um das ebenfalls denkbare 1-Morpholino-2-nitroso-cyclohexen-(1) (IV b) handelt,



IV a



IV b



V

wurde auf chemischem Wege sowie durch IR- und Kernresonanzspektren bewiesen:

Die Verbindung ist dem amphoteren Charakter von Oximen entsprechend in Natronlauge und Salzsäure löslich, sie gibt mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ein Gemisch der möglichen Hydrazone. Die drucklose katalytische Hydrierung mit Platinoxid in Eisessig führt unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff zum bekannten<sup>4)</sup> Nitrolamin V vom Fp. 119°C.

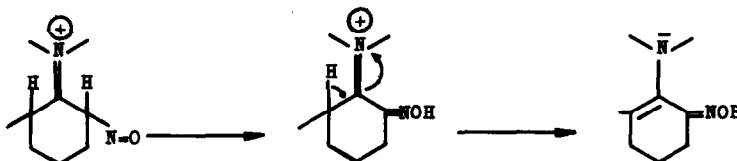
Das IR-Spektrum<sup>5)</sup> von IV a zeigt deutlich eine C=N-Bande bei 6,07  $\mu$ , eine etwas aufgespaltene OH-Bande mit Maximum bei 3,15  $\mu$  sowie eine durch die Konjugation mit der C=N-Gruppe nach 6,20  $\mu$  verschobene C=C-Bande. Eine 10%ige Lösung der Verbindung in Deuteriochloroform gibt folgendes Kernresonanzspektrum<sup>5)</sup> (Varian A 60 analytical spectrometer, alle Angaben bezogen auf Tetramethylsilan = 0):

1 Proton bei 10,2 ppm aus NOH; 1 olefinisches Proton bei 5,5 ppm aufgespalten in ein Triplett aus H-C=C, Kopplungskonstante 4,5 Hz; ferner bei 3,7 und 1,7 ppm das symmetrische Spektrum des Morpholinringes und bei 2,6 ppm, 2,2 und 1,7 ppm aufgespaltene Signale der drei verschiedenen CH<sub>2</sub>-Gruppen des Cyclohexenringes.

Im vorliegenden Falle wird also mindestens teilweise <sup>6)</sup> die "isolierte" Form gebildet, wobei - im Gegensatz zu z. B. acylierten Enaminen - hier allerdings die energetischen Verhältnisse günstiger liegen, da die primär eingeführte Nitrosogruppe sich unter Ausbildung eines neuen konjugierten Systems zum Oxim isomerisiert:



Dabei stellt sich die Frage, ob nicht diese Isomerisierung zuerst erfolgt, so daß für die Abspaltung des Protons nur noch die 6-Stellung verbleibt:



Diese Erklärung erscheint um so plausibler, als bekanntlich  $\alpha$ -Nitrosocarbonylverbindungen, und eine analoge Konstitution liegt vor, sehr leicht in die entsprechenden Oxime übergehen.

## LITERATUR

- 1) Beispielsweise G. Stork u. I. J. Borowitz, Am. Soc. 84, 313 (1962); G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkovičz u. R. Terrell, Am. Soc. 85, 207 (1963); D. H. Clemens u. W. D. Emmons, J. org. Chem. 26, 767 (1961); S. Hünig, K. Hübner u. E. Benzing, B. 25, 926 (1962); J. A. West, J. chem. Educ. 1963, 194; G. Opitz, H. Mildemberger u. H. Suhr, A. 649, 47 (1961); R. D. Campbell u. W. L. Harner, J. org. Chem. 28, 379 (1963).
- 2) G. A. Berchtold, J. org. Chem. 26, 3043 (1961).
- 3) G. Opitz, Tübingen, Privatmitteilung.
- 4) A. J. Birch, Soc. 1944, 314.
- 5) Für Aufnahme u. Diskussion sei Herrn Dr. W. Brügel, BASF, gedankt.
- 6) Eine andere Verbindung wurde aus dem nach Abtrennen von IV a verbliebenen Öl nicht isoliert.