

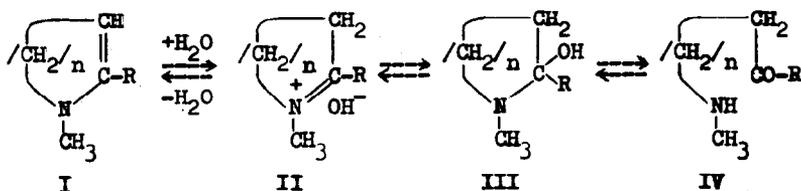
BEITRAG ZUM STUDIUM DER TAUTOMERIE IN DER REIHE DER ENAMINE

O.Červinka und L.Hub

Institut für organische Chemie, Technische Hochschule
 für Chemie, Prag

(Received 10 January 1964)

Die Reaktionen und Struktur der tertiären cyclischen Enamine sind mit dem Problem des Gleichgewichtes des Enamins /I/ und seinen tautomeren Hydratationsprodukten: des quarternären Hydroxyds /II/, Carbinolamins /III/ und der offenen Form des Aminoaldehyds /IV, R=H/ oder Aminoketons /IV, R= Alkyl oder Aryl/ verbunden.



Das Gleichgewicht ist durch Ringgrösse und durch polare und sterische Faktoren bestimmt. Den experimentellen Beweis für die Koexistenz aller Formen erbrachte das Studium der Reaktivität dieser Verbindungen und einige physikalisch-chemische Messungen. Die Enamine mit fünf-

gliedrigem¹ /n=2/ und sechsgliedrigem² /n=3/ Ring existieren fast ausschliesslich in der cyclischen Form I. Für die Anwesenheit der offenen Form der Aminoketone IV, die durch Luftfeuchtigkeit verursacht ist, spricht die Frequenz bei 1705-1710 cm^{-1} in ihren Infrarotspektren. Zu Gunsten der Anwesenheit des quaternären Hydroxyds II in wässrigen Lösungen spricht die erhöhte Basizität der Enamine³. Bei analogischen Verbindungen mit sieben- bis zwölfgliedrigem Ring sind die cyclischen Formen energetisch ungünstig und deshalb existieren diese Verbindungen überhaupt nur als acyclische Aminoaldehyde⁴ oder Aminoketone⁵. Trotzdem kann man bei den cyclischen Enaminen mit mittleren und grossen Ringen, wo R ein aromatischer Rest ist, die Möglichkeit der Isolierung des Enamins und seiner offenen Form, des Aminoketons, erwarten. Im Einklang mit dieser Vorstellung haben wir bei der Reaktion von Phenyl- und α -Naphthylmagnesiumbromid mit N-Methylkaprolaktam die cyclischen Enamine 1-Methyl-2-phenyl-1-aza-2-cyclohepten/ I, R=C₆H₅, n=4/, Sdp. 152-155°/18 mm und 1-Methyl-2- α -naphthyl-1-aza-2-cyclohepten/ I, R=C₁₀H₇, n=4/, Smp. 62-63° isoliert. α -Naphthylmagnesiumbromid gab mit 1-Methyl-1-aza-2-cyclotridecanon 1-Methyl-2- α -naphthyl-1-aza-2-cyclotridecan / I, R=C₁₀H₇, n=10/, Sdp. 150-155°/0,1 mm. Im Infrarotspektrum dieser Enamine ist die Absorption bei 1625-1630 cm^{-1} charakteristisch, die der Valenzschwingung der Doppelbindung in Konjugation mit dem aromatischen Kern entspricht.

Wenn wir hingegen das Additionsprodukt von Phenylmagnesiumbromid an N-Methylkaprolaktam zuerst mit Lithiumalanat reduzieren, bekommen wir eine gesättigte Base, 1-Methyl-2-phenyl-1-azacycloheptan vom Sdp. 145-150°/26 mm, Pikrat. 2H₂O

Smp. 121-122°. Durch Dehydrierung dieser Base mit Quecksilberacetat in Eisessig⁶ haben wir das offene Aminoketon, 6-Methylamino-1-phenyl-1-hexanon /IV, R=C₆H₅, n=4/, Sdp. 160°/0,2 mm, Perchlorat Smp. 133-134°, gewonnen. Aminoketone IV /R=C₁₀H₇, n=4/, Sdp. 158°/0,05 mm und /R=C₁₀H₇, n=10/, Sdp. 185°/0,05 mm entstehen auch bei Erwärmen der cyclischen Enamine mit 20 % Kaliumhydroxyd in 50 % wässrigem Methanol. Beide haben im IR Spektrum charakteristische Maxima bei 1690 cm⁻¹ / ν C=O/ und 3345 cm⁻¹ / ν NH / . Von den beiden Verbindungen, dem 1-Methyl-2- α -naphthyl-1-aza-2-cyclotridecen und dem 12-Methylamino-1- α -naphthyl-1-dodecanon /IV, R=C₁₀H₇, n=10/ haben wir Perchlorate dargestellt. Das erste / ν C=C 1642 cm⁻¹/ enthält ein Molekül Krystallwasser, das es bei 97° verlor und wasserfrei bei 151-152° schmolz, das zweite schmolz bei 79,5-80,5° / ν C=O 1685 cm⁻¹, ν NH₂ + 3200 cm⁻¹/.

Literatur

1. R. Lukeš, V. Dědek, L. Novotný, Coll. Czech. Chem. Commun. 24, 1117 /1959/.
2. O. Červinka, Coll. Czech. Chem. Commun. 25, 1174, 2675 /1960/.
3. R. Adams, J. Mahan, J. Am. Chem. Soc. 64, 2588 /1942/.
4. R. Lukeš und Mitarbeiter, Coll. Czech. Chem. Commun. 11, 506/1939/;
15, 303/1950/; 16, 72 /1951/; 26, 2245 /1961/.
5. N. J. Leonard, W. K. Musher, J. Am. Chem. Soc. 81, 5631 /1959/.
6. N. J. Leonard, J. Am. Chem. Soc. 77, 434 /1955/.