

ZUR ACYLIERUNG VON ENAMINEN

2. MITTEILUNG. DIE STRUKTUR DOPPELT BENZOYLIERTER ENAMINE

Reinhard Helmers

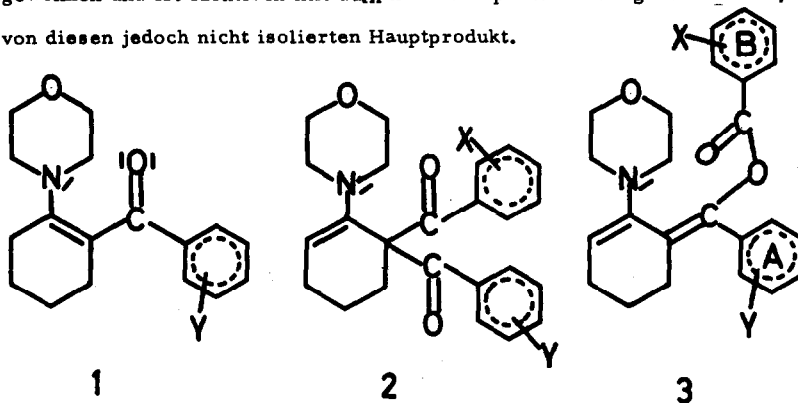
Chemisches Institut der Universität, Lund, Schweden

(Received 23 February 1966)

Unabhängig vom Verfasser¹⁾ veröffentlichten CAMPBELL und JUNG²⁾ Resultate zur zweifachen Benzoylierung von Morpholino-cyclohexen-1. Die Verfasser formulieren die Produkte jedoch als 2,2-Dibenzoyl-morpholino-cyclohexen-6 (2). Tatsächlich stehen eine Reihe von Eigenschaften dieser Verbindungen nicht oder nur scheinbar nicht im Widerspruch zu dieser Strukturdeutung. Das vinyloge Benzamid (1) ist den Betrachtungen an Stuart-Briegleb-Modellen zufolge nicht koplanar. Die Chromophore Benzenring, Carbonylgruppe und Enamindoppelbindung sind jeweils gegeneinander um ca. 45° verdrillt. Bringt man Benzenring und Carbonylgruppe miteinander in die koplanare Lage, so steht die Carbonylgruppe antiplanar zur Enamindoppelbindung; durch die Planarität von Carbonylgruppe und Enamindoppelbindung wird der Benzenring antiplanar gestellt. Der Grad der wirklichen Abweichung von der Koplanarität kann nicht vom Molekülmodell her allein entschieden werden, die UV- und IR-Daten deuten jedoch daraufhin, dass die Resonanz nicht vollständig aufgehoben ist. Beide Verbindungen (1a) und (1b) zeigen bei 330 m μ (ϵ ca. $0,2 \cdot 10^4$) bzw. 325 m μ (ϵ ca. $0,5 \cdot 10^4$) ein sehr breites Maximum. Die sehr breiten Carbonylbanden bei 1630-1690 (1a) und 1600-1670 cm⁻¹ (1b) deuten auf verschiedene Konformationen der Carbonylgruppe. Wengleich die Ladungsdichte am Sauerstoffatom durch diese sterische Hinderung relativ erniedrigt und am α -Kohlenstoffatom relativ erhöht werden,

so darf daraus noch nicht a priori geschlossen werden, dass deshalb die Benzoylierung am α -Kohlenstoffatom r a s c h e r verlief als am Sauerstoffatom der Carbonylgruppe. Deshalb wurden Kreuzungsbenzoylierungen von (1a) und (1b) vorgenommen, die bei einer Reaktion am α -Kohlenstoffatom nach ²⁾ zum identischen Produkt (2c) = (2d) hätten führen müssen.

(1a) ¹⁾ wurde mit p-Nitrobenzoylchlorid in Benzen in Gegenwart von Triäthylamin umgesetzt und die Verbindung (3d) mit 50 % d. Th. erhalten; (1b) auf die gleiche Weise mit Benzoylchlorid umgesetzt ergab (3c) mit 40 % d. Th. (1b) wurde durch Umsetzung von Morpholino-cyclohexen-1 mit p-Nitrobenzoylchlorid im Molverhältnis 4:1 (zur Unterdrückung der doppelten Reaktion) mit einer Ausbeute von 50 % d. Th. neben 20 % d. Th. (3b) erhalten; letzteres wird mit 75 % d. Th. entsprechend der Vorschrift von Helmers ¹⁾ gewonnen und ist identisch mit dem nach Campbell und Jung ²⁾ erhaltenen, von diesem jedoch nicht isolierten Hauptprodukt.



a : Y = H

b : Y = p.NO₂

a : X = Y = H

b : X = Y = p.NO₂

c : X = H, Y = p.NO₂

d : X = p.NO₂, Y = H

e : X = Y = o.Cl

Auffällig an den Verbindungen (3) sind die hohen Carbonylfrequenzen im IR, die an die der Benzoesäureester erinnern (Methylbenzoat: 1724 , p.Nitrobenzoesäureester: 1733 cm^{-1})³⁾, und die offenbar nicht mit (2) zu vereinbaren sind. Den Verbindungen (2) entsprechen die Carbonylfrequenzen der substituierten Acetophenone (Acetophenon: 1691 , p.Nitroacetophenon: 1700 cm^{-1})⁴⁾. Die Erhöhung der Carbonylfrequenz von (3c) über (3b), (3a) nach (3d) lässt sich gut mit der Enolesterstruktur vereinbaren. Der p.Nitrosubstituent im Benzenrest A setzt die Bindungsordnung der Carbonyldoppelbindung herab (3c), hingegen er im Rest B gegenteilig wirkt (3d). Diese Effekte heben sich in (3b) fast auf.

TABELLE I

Spektroskopische Daten der dibenzoylierten Enamine

Verb.	Schmp.	IR(KBr)	UV(A)	
			λ_{max} m μ	$\epsilon \cdot 10^4$
3a ¹⁾	157°	1732 s	232	2,33
			265	1,30
3b	202°	1728 s	258	2,64
			330 Sch.	0,95
3c	175-76°	1725 s	233	2,67
			325 Sch.	0,87
3d	174-75°	1748 s	260	2,43
3e ²⁾	151-52°	1747 s	229	2,18
			267	0,85

Die UV-Spektren von (3c) und (3d) zeigen markante Unterschiede.

Die von (3d) und (3b) dagegen gleichen einander, verfügen doch beide über den gleichen p.Nitrobenzoesäureester-Chromophor (p.Nitrobenzoesäure-äthyl- bzw. methylester in Äthanol: $\lambda_{\text{max}} = 259 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,00$, resp. 4,09)⁵⁾ Dagegen gleicht (3c) der Verbindung (3a) in der ersten Bande und damit einem Ester der Benzoesäure (Äthyl- bzw. Methylbenzoat in Äthanol: $\lambda_{\text{max}} = 229 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,08$ resp. 4,05)⁵⁾. Dieses gilt unter der Einschränkung, dass die langwelliger absorbierenden Chromophoren --

--- 2-Benzyliden-cyclohexen-6-yl-amin --- die kurzwelligen Maxima nicht beeinflussen.

Aus den NMR-Daten erhält man weitere Hinweise auf die Richtigkeit der Formulierung (3). Nach (2) sollte man für $X = Y$ die Signale der aromatischen Protonen der entsprechenden Acetophenone erwarten, das heisst im Falle $X = Y = p.\text{NO}_2$ nur ein Spektrum des A_2B_2 -Typs und für $X = Y = H$ ein Spektrum des nach J. Martin und B. P. Daily ⁶⁾ schwierig zu analysierenden A_2B_2C -Typs. Die erhaltenen NMR-Spektren (VARIAN A-60, TMS) sind jedoch Mischspektren, des A_2B_2C -Typs und einem nicht aufgelösten Singulett (7,37 ppm) für (3a)¹⁾ und aus dem A_2B_2 -Typ ($J_{AB} = 9,3$ Hz), zentriert bei 7,94 ppm, und einem nicht aufgelösten Singulett bei 8,36 ppm (p. Nitrobenzoesäureäthylester: 8,26 ppm) für (3b). Die Verbindung (3d) zeigt wider Erwarten kein Spektrum des A_2B_2C -Typs für die Protonen des Restes A, sondern nur zwei Singulets, 7,50 und 8,34 ppm, von denen letzteres den Protonen des p. Nitrophenylrestes zugeordnet wird. (3c) ergibt ein schwierig zu analysierendes Spektrum der aromatischen Protonen, welches jedoch offenbar einen A_2B_2 -Typ (zentriert: 7,87 ppm) enthält.

Weitere Einzelheiten werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.

LITERATUR

1. R. Helmers, Acta Chem. Scand. **19** 2139 (1965)
2. R. D. Campbell u. J. A. Jung, J. Org. Chem. **30** 3711 (1965)
3. R. S. Rasmussen u. R. R. Brattain, J. Amer. Chem. Soc. **71** 1073 (1949)
4. N. Fuson, M. L. Josien u. E. M. Shelton, J. Amer. Chem. Soc. **76** 2526 (1954)
5. R. Andrisano u. G. Pappalardo, Atti accad. naz. Lincei Series 8 **15** 64 (1953)
6. J. Martin u. B. P. Daily, J. Chem. Physics **37** 2594 (1962)
siehe auch: H. Spiesscke u. W. G. Schneider, ibid. **35** 731 (1961).