

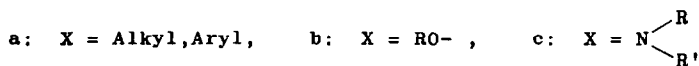
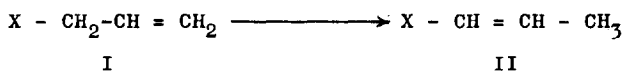
ISOMERISIERUNGEN VON N,N-DIALKYLALLYLAMINEN MIT BASEN
ZU CIS- ENAMINEN

J. Sauer und H. Prahl

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 4 April 1966)

In 1-Olefinen I lässt sich basenkatalysiert die endständige Doppelbindung in die 2-Position verschieben (1). Dabei liefert die praktisch stereospezifische Umsetzung aus Ia und Ib in einer kinetisch kontrollierten Reaktion cis-IIa bzw. cis-IIb (1,2). Nach C.C.Price und W.H.Snyder (3) soll dagegen



die analoge Isomerisierung bei Allylaminen Ic vorwiegend bzw. ausschliesslich zu trans-Enaminen IIc führen.

Da wir Cycloadditionen cis-trans-isomerer Enamine des Typs IIc untersuchen, haben wir die Versuche von C.C.Price und W.H.Snyder wiederholt und konnten zeigen, dass die Umlagerung Ic \longrightarrow IIc überwiegend cis-Enamine liefert.

Beim Zusatz von Ic (R = R' = C₂H₅) zur Lösung von etwa 20 Mol-Prozent Kalium-tert.-butylat in wasserfreiem Dimethylsulfoxid (DMSO) unter nachgereinigtem Lampenstickstoff erhält man ein zweiphasiges Reaktionsgemisch. Die Untersuchung von Proben mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie zeigte, dass

die charakteristischen Signale der Ausgangsverbindung zwischen 4-5 τ verschwanden, während neue Absorptionen im Vinylbereich auftraten. Nach 90 Stdn. (20°) ergab die Destillation (Badtemperatur 35-40°, 12 Torr.) mehr als 90% reines Enamin IIC (R = R' = C₂H₅), das 82% cis-Isomeres enthielt und sich als frei von DMSO erwies. Die Zuordnung der Signale gelang durch NMR-Vergleich mit einer nach G. Opitz, H. Hellmann und H.W. Schubert (4) bereiteten Probe des Enamins IIC (R = R' = C₂H₅); den aus Aldehydaminalen durch Pyrolyse gewonnenen Enaminen wird in der Literatur ohne Beweis die trans-Konfiguration zugeschrieben. Die Kopplungskonstanten (Tab.) unterstützen mit $J_{ab}(\text{trans}) > J_{ab}(\text{cis})$ diese Konfigurationszuordnung.

Lässt man das cis-trans-Enamin-Gemisch unter Reinststickstoff bei Raumtemperatur stehen, so tritt langsam eine Isomerisierung zur thermodynamisch stabileren trans-Form ein; die Halbwertszeit von 65 Stdn. dürfte ein unterer Grenzwert sein. Spuren von CO₂, Methanol, Äthanol, tert.-Butanol oder Benzoesäure katalysieren die Umlagerung stark. Zusatz von 2 Gewichtsprozent Methanol führt das cis-trans-Gemisch rasch und quantitativ in reines trans-Enamin über. trans-Enamine der Konstitution IIC lassen sich somit in guter Ausbeute aus den leicht zugänglichen Allylaminen IC gewinnen. Basenzusatz (Triäthylamin, Kalium-tert.-butylat/DMSO) verlangsamt umgekehrt die cis-trans-Umwandlung, da Säurespuren abgefangen werden.



Analog dem N,N-Diäthylallylamin liessen sich auch die N,N-Dimethylverbindung und N-Allylpyrrolidin in ausgezeichneten Ausbeuten zu Enaminen mit 83 bzw. 85% cis-Anteil (im destil-

lierten Enamin-Gemisch) umlagern. Die Halbwertszeit für die cis-trans-Umlagerung von etwa 45 Stdn. für IVb darf wiederum nur als unterer Grenzwert angesehen werden; über Kalium-tert.-butylat in DMSO hatten sich erst nach etwa 400 Stdn. 50% des cis-Isomeren in die trans-Form umgewandelt. Eine Probe von IVc erwies sich unter Reinststickstoff als noch thermostabiler (72% cis-Anteil nach 168 Stdn.). Die Kopplungskonstanten (Tab.) der nach G. Opitz et al. bereiteten Enamine IIIb und IIIc sowie der durch basenkatalysierte Isomerisierung erhaltenen Verbindungen IVb und IVc beweisen wiederum eindeutig die trans- bzw. cis-Konfiguration.

TABELLE

Kopplungskonstanten J und chemische Verschiebungen ν für die Enamine III a-c und IV a-c



$\text{R}_2\text{N-}$	J_{ab}	J_{bc}	J_{ac}	J_{ab}	J_{bc}	J_{ac} (in Hz)
a: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$	13.7	6.4	1.3	8.6	6.8	1.6
b: $(\text{CH}_3)_2\text{N}$	13.6	6.4	1.3	8.8	7.1	1.6
c: 	13.6	6.4	1.3	9.1	7.2	1.6
	ν_a	ν_b	ν_c	ν_a	ν_b	ν_c (in τ)
a: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$	4.24	5.90	8.45	4.60	5.54	8.42
b: $(\text{CH}_3)_2\text{N}$	4.19	5.87	8.42	4.55	5.65	8.34
c: 	3.93	5.99	8.38	4.28	5.96	8.33

Die in den obigen Beispielen konstatierte Säurekatalyse für die cis-trans-Isomerisierung der Enamine ist nicht neu (5) ; sie ist allerdings bei den stark basischen Vertretern IV a - c erwartungsgemäss besonders ausgeprägt.

In Anbetracht der relativ langen Reaktionszeiten für die Umwandlung Ic \rightarrow IIc (50 - 90 Stdn.) muss der Anteil an cis-Enamin (82-85 %) in den oben skizzierten Beispielen noch als unterer Grenzwert der Stereoselektivität angesehen werden. Untersuchungen hierüber sowie Isomerisierungsversuche an Acetalen bzw. Aminen α,β -ungesättigter Aldehyde, an Propargylaminen bzw. -äthern und Cycloadditionen mit cis-trans-isomeren Enaminen sind in Bearbeitung.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS der CHEMISCHEN INDUSTRIE sowie der MAX-BUCHNER-FORSCHUNGSSTIFTUNG sei für grosszügige finanzielle Zuwendungen herzlich gedankt.

LITERATUR

- (1) D.J.Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Academic Press, New York 1965, S. 175.
- (2) Weitere Literatur bieten: S.Bank, A.Schriesheim und C.A. Rowe, J.Amer.chem.Soc. 87, 3244 (1965); S.Bank, ebenda 87, 3245 (1965).
- (3) C.C.Price und W.H.Snyder, Tetrahedron Letters (London) Nr 2, 69 (1962).
- (4) G.Opitz, H.Hellmann und H.W.Schubert, Liebigs Ann.Chem. 623, 112 (1959).
- (5) Z.B. M.E.Munk und Y.K.Kim, J.Org.Chemistry 30, 3705 (1965). K.Herbig, R.Huisgen und H.Huber, Chem.Ber. im Druck.