

EINFLUSS DER RINGGRÖSSE VON 1-MORPHOLINO-CYCLOALKENEN-1  
AUF DIE REAKTION MIT KETEN (1)

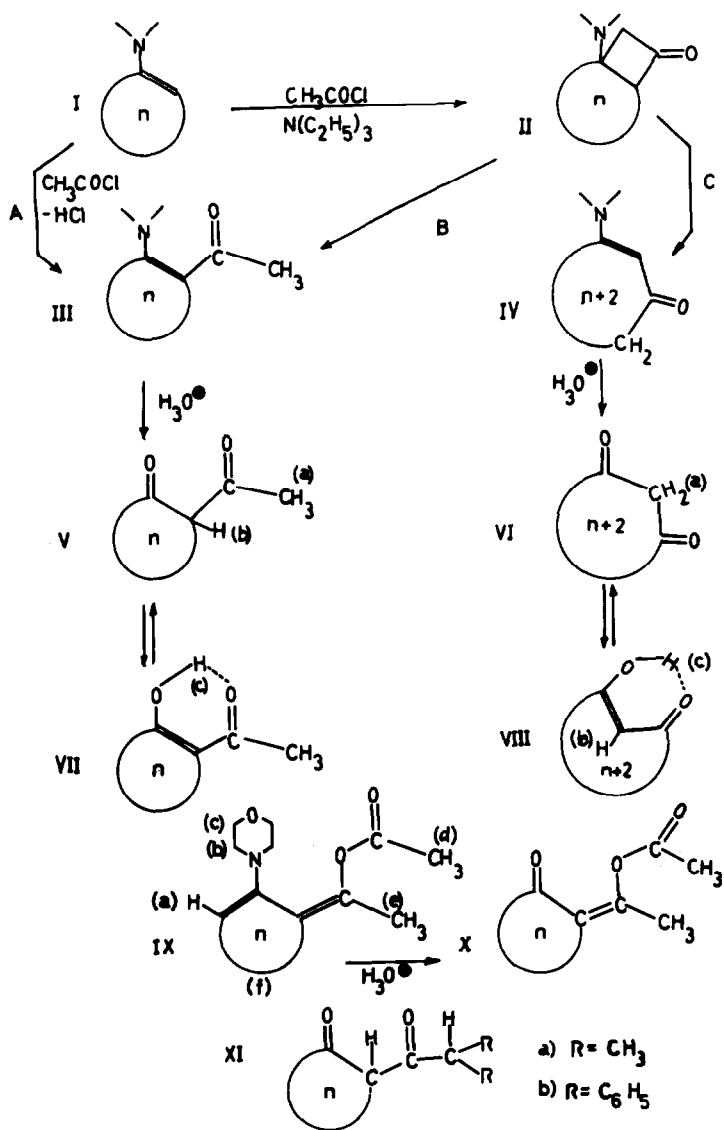
S.Hünig und H.Hoch (2)

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Received 2 August 1966)

Bei der Umsetzung von offenkettigen Enaminen mit Acetylchlorid in Gegenwart von Triäthylamin reagiert das intermediär gebildete Keten zu Cyclobutanon-Derivaten, die leicht den Ring zu Acylenaminen öffnen (3). Das Gleiche trifft für die Reaktion von Acetylchlorid/Triäthylamin mit dem cyclischen Enamin I (n=12) zu, wobei über das nachweisbare, labile Addukt II (n=12) Ringerweiterung zu IV (bzw. VI (n+2=14)) erfolgt (1). Auch höhere Carbonsäuremono- und -dichloride (3a,1) verhalten sich in Gegenwart von Triäthylamin entsprechend. Da die Enamine I (n=5 (4), 6 (5), 7 (6) und 8 (6)) unter diesen Bedingungen ausschließlich in der Seitenkette zu III bzw. V (n=5,6,7 und 8) acyliert werden, ist für diese Reaktion der Weg B anzunehmen.

Um festzustellen, bei welcher Ringgröße von I der Weg C ins Spiel kommt, wurden die Enamine I (n=9 bis 13) unter Standardbedingungen "acetyliert", (I : Triäthylamin : Acetylchlorid = 1:4:1; Äther, 0°) und die Reaktionslösung hydroly-



siert ( $2-4n$  HCl, 2 Stdn.,  $20^{\circ}$ ). Aus I ( $n=11, 12$  und  $13$ ) entstehen 30% der Cyclandione VI ( $n+2=13, 14$  und  $15$ ) (7,8). Aus I ( $n=10$ ) sind nur 2% VI ( $n+2=12$ ) zu isolieren. Die isomeren Acylcyclanone V ( $n=10-13$ ) treten nicht auf. Da Ketene nebenher zur Bildung polymeren Materials verbraucht wird (3d), werden 30-60% des dem Enamin I entsprechenden Cyclanons zurückgewonnen.

Die Übergangsstellung nimmt das ebenfalls reaktionsträge I ( $n=9$ ) ein. Außer  $\sim 2\%$  V ( $n=9$ ) lassen sich  $\sim 1\%$  VI ( $n+2=11$ ) in reiner Form isolieren (9). Daneben sind  $\sim 2\%$  IX ( $n=9$ ) zu fassen, die durch weitere Acylierung von III ( $n=9$ ) entstanden sind (10). Wie das Modell zeigt, ist in IX ( $n=9$ ) der Morpholinrest so stark gegen die Ebene der Doppelbindung verdreht, so daß diese nur noch schwer ein Proton aufnimmt; d.h. die leicht hydrolysierende Immoniumform (vgl. IX  $n=5$  (4) und 6 (5)) wird unter den Standardbedingungen nicht mehr gebildet.

Das Addukt II ( $n=9$ ) isomerisiert als einziges auf den Wegen B und C.

Daß III unter den vorliegenden Bedingungen nicht über A sondern über B entsteht, machen folgende Ergebnisse wahrscheinlich:

1) Isobuttersäurechlorid/Triäthylamin verwandelt I ( $n=12$ ) in 2-Isobutyryl-cyclododecanon. Die Reaktion ist über Weg B zu formulieren, da a) offenkettige Enamine unter den gleichen Bedingungen zu isolierbaren Dimethylcyclobutanonen reagieren, die bei wenig höherer Temperatur zu 2-Isobutyrylenaminen aufspalten (3a,b) in Substanz eingesetztes Diphenylketen in siedendem Benzol ganz analog 2-Diphenylacetyl-cyclododecanon

liefert.

2) Acetyliert man I (n=12) in Gegenwart eines zweiten Mols I (n=12) anstelle von Triäthylamin, so isoliert man neben

56% Cyclododecanon  $\sim$  10% eines Gemisches aus V (n=12)

$[\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 292 \text{ m}\mu]$  und dem Enolester X (n=12)  $[\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 238 \text{ m}\mu]$  (11), jedoch kein Ringerweiterungsprodukt VI (n+2=14)

$[\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 275 \text{ m}\mu, \text{ vgl. TAB. 1}]$ . Das Enamin I setzt also offenbar aus Acetylchlorid kein Keten frei, so daß Weg A beschriftet wird.

TABELLE 1

Typische Eigenschaften der Dione V und VI

	2-Acetyl- cyclanone V n=6-13	Cycloalkan- dione-1,3 VI n=11-15
$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$	$\sim 293 \text{ m}\mu$	$\sim 276 \text{ m}\mu$
$H_1$ -NMR ( $\delta$ , ppm)	$H_a$ 2.1 - 2.2 $H_b$ 2.7 - 4.0 <sup>+</sup> $H_c$ 15.9 - 17.1	$H_a$ 3.6 $H_b$ 5.6 - 5.8 $H_c$ 13.6 - 15.3
Cu-Komplexe (Kristallfarbe)	hellgrün	hellblau
$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2} (\epsilon)$	$\sim 311 \text{ m}\mu (\epsilon = 13-28 \cdot 10^3)$ $\sim 247 \text{ m}\mu (\epsilon = 7-9 \cdot 10^3)$	$\sim 300 \text{ m}\mu (20-32 \cdot 10^3)$ $\sim 250 \text{ m}\mu (17-26 \cdot 10^3)$
FeCl <sub>3</sub> -Reaktion	blauviolett	blutrot

+) zwei Dubletts bzw. für n=9 ein Triplet

Zur sicheren Identifizierung der Produkte wurden die 2-Acetyl-cyclanone V (n=6-13) aus den Cyclanonen mit Acetanhydrid/Bortrifluorid dargestellt (12). TAB.1 enthält einige Eigenschaften der Dione V und VI, die sich zur Unterscheidung beider Reihen eignen. V bzw. VI stehen mit ihren Enolchelaten VII bzw. VIII im Gleichgewicht (13,14), dessen Lage sich durch quantitative Auswertung der NMR-Signale bestimmen läßt (vgl.Lit. 7,8,9,13,14).

Die ausführliche Diskussion dieser und verwandter Größen wird an anderer Stelle geschehen. Es sei nur vermerkt, daß der Enolgehalt in der Reihe V mit wachsendem n abnimmt, in der Reihe VI dagegen zunimmt.

#### LITERATUR

- 1) 12.Mitteilung über Synthesen mit Enaminen. 11.Mitteilung: H.J.Buysch und S.Hünig, Angew.Chem. 78, 145 (1966)
- 2) Teil der geplanten Diplomarbeit
- 3) a) G.Opitz u. M.Kleemann, Angew.Chem. 74, 32 (1962);  
Liebigs Ann.Chem. 665, 115 (1963). Direkter Einsatz von Keten:
  - b) G.Opitz u. F.Zimmermann, Liebigs Ann.Chem. 662, 178 (1963)
  - c) R.H.Hasek u. J.C.Martin, J.org.Chemistry, 26, 4775 (1961);  
28, 1468 (1963)
  - d) G.A.Berchtold, G.R.Harvey u. G.E.Wilson, ibid. 26, 4776 (1961)
- 4) S.Hünig u. W.Lendle, Chem.Ber. 93, 909 (1963)
- 5) S.Hünig, E.Benzing u. W.Lücke, Chem.Ber. 90, 2833 (1957)
- 6) Dissertation W.Lendle, Universität Marburg 1959
- 7) Auch I (n=15) reagiert unter Ringerweiterung. A.Kirrmann u. C.Wakselman, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 261, 759 (1965)

- 8) Auf anderem Wege sind die Cyclandione VI ( $n=8-12$ ) dargestellt worden. K.Schank u. B.Eistert, Chem.Ber. 99, 1414 (1966)
- 9) Ein weitgehend gleichartiges Ergebnis hat A.Kirrmann (Privatmitteilung vom 24.2.1966) mit C.Waxselman für I ( $n=9$  und 10) erzielt.
- 10) Das NMR-Spektrum ( $\delta$  in ppm [Intensität]) bestätigt Formel IX:  $H_a$  Triplett 4.70 ( $J=8$  Hz)[1]  
 $H_b$  Multiplett 3.06 und 2.74,  $H_c$  Multiplett 3.6,  
 $H_d$  Singulett 2.25 [3],  $H_e$  Singulett 2.15 [3],  
 $H_f$  Multiplett 1.5 (Ring  $CH_2$ -Gruppen) [12]
- 11) Ein ähnlicher Enolester mit  $n=6$  zeigt  $\lambda_{max}^{CH_3OH} = 234$  m $\mu$  (5)
- 12) Methode: R.M.Manyik, F.C.Frostick, J.J.Sanderson und C.R.Hauser, J.Amer.chem.Soc. 75, 5030 (1953).  
V ( $n=9,10,11$  und 13) sind noch nicht beschrieben.
- 13) Die angegebenen Eigenschaften stimmen mit denen der literaturbekannten Verbindungen (Lit.7,8,9,14) gut überein.
- 14) B.Eistert, Privatmitteilung vom 10.3.1966