

ÜBER EINE NEUE ART VON RING-KETTEN-TAUTOMERIE UND DIE EINFACHSTEN TETRAHYDRO-
1,3,4-OXADIAZINDERIVATE ^x

B.V. Ioffe, A.A. Potekhin

Leningrader Staatliche Universität, UdSSR

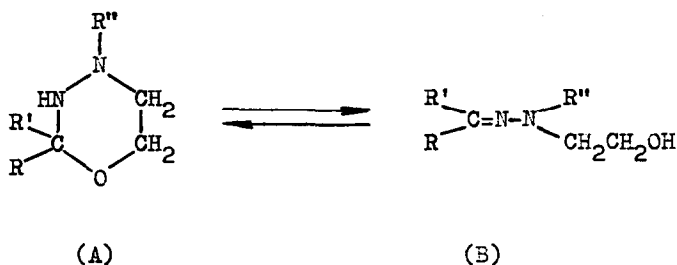
(Received in Germany 29 May 1967)

Im Februarheft des "Journal of Organic Chemistry" ist ein Artikel von Dorman¹ veröffentlicht worden, in dem festgestellt wurde, daß die Kondensationsprodukte des N-Amino-1-ephedrins mit den Aldehyden in Lösungen tautomere Gemische der Kettenform (Hydrazon) und Ringform (Tetrahydro-1,3,4-oxadiazin) darstellen. Gerade diese neue Art der Ring-Ketten-Tautomerie wird von uns schon im Verlaufe eines Jahres am Beispiel der einfachsten N-Alkyl-N-(β -oxyäthyl)hydrazone untersucht. Wir haben im einzelnen gezeigt, daß die Kondensationsprodukte der N-Methyl- und N-Äthyl-N-(β -oxyäthyl)hydrazine mit Aceton und Acetaldehyd unmittelbar nach der Rektifikation fast vollkommen reine 2,4-Dialkyl- und 2,2,4-Trialkyltetrahydro-1,3,4-oxadiazine (A) darstellen. Beim Aufbewahren ist jedoch eine allmähliche Vergrößerung des Brechungskoeffizienten und der Molekularrefraktionen zu beobachten, die nach 1 bis 2 Tagen beendet ist. In den IR-Spektren und den NMR-Spektren erscheinen dabei Bande, die für die Hydrazone (B) charakteristisch sind, und eine Reihe anderer Bande wird geschwächt. So müßte zum Beispiel im NMR-Spektrum des Kondensationsproduktes des N-Methyl-N-(β -oxyäthyl)hydrazins mit Aceton das intensivste Signal τ 8,77 ppm der Gruppe $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ zugeschrieben werden, das kann jedoch nicht die Gruppe $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}$ des Hydrazons sein, weil nach den uns zur Verfügung stehenden Angaben den geminalen Methylgruppen der Acetondialkylhydrazone,

^xÜbersetzt von Dipl.-Chem. R. Lehmann

wegen der sterischen Ungleichheit, zwei Signale mit 8,08 und 8,15 τ entsprechen müssen. Diese beiden Signale (8,10 und 8,17 τ) erscheinen im NMR-Spektrum beim Aufbewahren des Präparates, wobei gleichzeitig ein breites Signal der Hydroxylprotonen (5,61 τ) entsteht, das Signal $(\text{CH}_2)_2\text{C}$ (8,77 τ) dagegen schwächer wird. Das Singulett $\text{CH}_3\text{-N}$ (7,70 τ) verändert sich nicht.

Daraus folgt, daß sich beim Aufbewahren ein tautomeres Gleichgewicht einstellt mit einer teilweisen Öffnung des Tetrahydrooxadiazinringes und der Bildung von Alkyl- β -oxyäthylhydrazonen (B):



R und R'' - Alkyl, R' - H oder Alkyl

Eine nochmalige Rektifikation nach einigen Tagen führt erneut zu Präparaten mit den ursprünglichen Werten der physikalischen Konstanten (Tetrahydro-1,3,4-oxadiazinen), beim Aufbewahren derer erneut diese Veränderung der Eigenschaften zu beobachten ist.

Das Verhältnis der tautomeren Formen im Gleichgewicht verändert sich stark in Abhängigkeit von der Struktur der Carbonylverbindungen und des Hydrazins. Die Einschätzung der Zusammensetzung der tautomeren Gleichgewichtsgemische auf Grund der Werte der Molekularrefraktion und der Angaben der NMR-Spektren zeigt, daß die Kondensationsprodukte des N-Äthyl-N-(β -oxyäthyl)hydrazins mit den Aldehyden die größere Tendenz zur Existenz als cyclische Form A haben (im Gleichgewichtsgemisch ist nicht mehr als 10-15 % Hydrazone enthalten). Bei den Ketonderivaten ist der Gehalt der offenen Hydrazoneform B be-

Tabelle

Kondensationsprodukte der Carbonylverbindungen RCOOR' mit β -Oxyäthylhydrasinen $H_2NMR^*CH_2CH_2OH$

R	R'	R*	Bruttoformel	Struktur	Kp., °C/ Torr	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D	MR _D berechnet ^x		Ausbeute %
									A	B	
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₄ N ₂ O	A	62,7-63,0/40	0,9508	1,4444	36,40	37,06	37,77	65
				B		0,9510	1,4574	37,32			
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₇ H ₁₆ N ₂ O	A	55,6-56,5/19	0,9269	1,4419	41,16	41,70	42,41	66,5
				B		0,9297	1,4505	41,72			
CH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₄ N ₂ O	A	65,5-65,8/50	0,9511	1,4492	36,73	37,06	37,77	70
				B		0,9520	1,4510	36,83			
(CH ₃) ₃ C	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ O	A	87,5-87,7/5	0,8972	1,4545	56,29	55,65	56,36	67
				B		0,9886	1,4802	33,38			
C ₂ H ₅	H	H	C ₅ H ₁₂ N ₂ O	B	118,6- 119,3/16				32,22	32,93	75
				A							

^xNach den Bindungsfraktionen Vogels

deutend höher und erreicht 100 % im Falle des Pinakolin-äthyl-(β -oxyäthyl)hydrazons, für das augenscheinlich eine Ring-Ketten-Tautomerie überhaupt nicht vorkommt.

Mit dem Übergang vom N-Äthyl- zum N-Methyl-N-(β -oxyäthyl)hydrazin erhöht sich der Gehalt der offenen Form in den Kondensationsprodukten (vergl. erste und zweite Verbindung in der Tab.). Für die Derivate des β -Oxyäthylhydrazins wäre darum ein noch höherer Gehalt der Hydrazonform zu erwarten, und tatsächlich hat das Reaktionsprodukt des Propionaldehyds mit dem β -Oxyäthylhydrazin die Eigenschaften des reinen Hydrazons. Den in der Literatur beschriebenen Kondensationsprodukten dieses Hydrazins mit den Aldehyden und Ketonen wurde ebenfalls die Struktur der Hydrazone zugeschrieben^{2,3}.

Die Ausbeuten und physikalischen Konstanten einiger typischer Verbindungen sind in Tab. 1 angeführt. Im Falle der tautomeren Systeme sind in der oberen Zeile die Konstanten der frisch rektifizierten Präparate (Alkyltetrahydro-1,3,4-oxadiazine), in der unteren die der Gleichgewichtsgemische angeführt. Die erhaltenen 2,4-Dialkyl- und 2,2,4-Trialkyltetrahydro-1,3,4-oxadiazine sind bewegliche, farblose Flüssigkeiten, gut in Wasser und organischen Lösungsmitteln löslich. Sie regenerieren leicht die Ausgangscarbonylverbindungen beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Schon in der Kälte reduzieren sie Fehlingsche Lösung. Pinakolin-äthyl-(β -oxyäthyl)hydrazon reduziert dieses Reaktiv nur bei Erwärmung.

Literatur

1. L.C. Dorman, J. Org. Chem., 32, 255 (1967).
2. G. Gever, C. O'Keefe, G. Drake, F. Ebetino, J. Michels, K. Hayes, J. Am. Chem. Soc., 77, 2277 (1955).
3. F.C. Heugebaert, J.F. Willems, Tetrahedron, 22, 913 (1966).