

ZUM PROBLEM DER IMIN-ENAMIN-TAUTOMERIE (1)

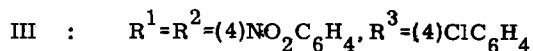
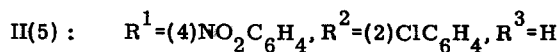
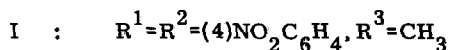
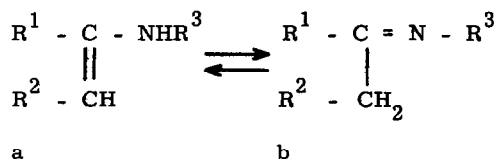
H. Ahlbrecht

Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

(Received in Germany 16 July 1968; received in UK for publication 22 July 1968)

Während tertiäre Vinylamine das Ziel zahlreicher Untersuchungen waren und sind(2), ist über die tautomeriefähigen primären und sekundären Vinylamine recht wenig bekannt(3,4). In einigen Fällen ist es gelungen, die beiden isomeren Formen - Imin und Enamin - darzustellen und ineinander umzulagern(3,4). Ein der Keto-Enol-Tautomerie entsprechendes Imin-Enamin-Gleichgewicht mit meßbaren Isomerenkonzentrationen ist unseres Wissens erst in einem Falle an einem Pyrido-diazepinon beobachtet worden(4).

Die von uns dargestellten(1) Vinylamine I-III, die in festem Zustand in der Enaminform a vorliegen(1), isomerisieren in Lösung mit unterschiedlicher Geschwindigkeit zu einem Gemisch der Tautomeren a und b, das sich nach Einstellung einer Gleichgewichtskonzentration nicht mehr verändert.



So findet man im NMR-Spektrum(6) von I in Chloroform-d₁ zwei Methylsignale(7), ein Dublett bei 2.9₈ ppm für die Methylgruppe in Ia (die Aufspaltung erfolgt durch Kopplung mit dem Proton am Stickstoff; bei Temperaturerhöhung oder Zugabe von

Methanol-d₄ erhält man ein Singulett), und ein Singulett bei 3.5₂ ppm für die Methylgruppe in Ib, dessen chemische Verschiebung typisch für die Gruppierung CH₃ - N = ist(8). Für die Methylengruppe in Ib tritt ein Singulett bei 4.2₈ ppm auf. Zum Vergleich : das Signal der Methylengruppe des ähnlich gebauten Phenylhydrazons(R³ in Ib = NHC₆H₅) liegt in Chloroform-d₁ bei 4.2₇ ppm. Das Vinyl-Signal von Ia findet sich als Singulett bei 5.5₀ ppm, das NH-Signal als breite Bande bei etwa 4 ppm.

Im NMR-Spektrum von II in Chloroform-d₁ lässt sich die Iminform Iib nur durch das Singulett für die Methylengruppe bei 4.2₀ ppm nachweisen, das Signal für die =NH-Gruppe wurde nicht gefunden. Es liegt möglicherweise unter dem Multipllett für die aromatischen Protonen. Eine partielle Verseifung von II zum entsprechenden Desoxybenzoin (statt =NH in Iib =O) täuscht Iib nicht vor, da das Signal der Methylengruppe dieses Desoxybenzoin in Chloroform-d₁ bei 4.4₇ ppm liegt. Die Werte für das Enamin Iia sind : Vinyl 5.8₅ ppm(s), NH₂ 4 ppm(s,breit). Ausserdem wurde noch das IR-Spektrum(9) von II in Chloroform aufgenommen. Neben den zwei Banden der NH₂-Gruppe von Iia bei 3390 und 3480 cm⁻¹ findet man eine Bande bei 3195 cm⁻¹, die der NH-Valenzschwingung von Iib zuzuordnen ist. Auch die Banden für die CH₂-Valenzschwingung treten bei 2855 und 2940 cm⁻¹ auf. Das NMR-Spektrum von III ähnelt dem von II. Die chemischen Verschiebungen in Chloroform-d₁ betragen für IIIa : Vinyl 6.3₃ ppm(s), NH 6.2₃ ppm(s) und für IIIb : CH₂ 4.2₇ ppm.

Die Lage des Gleichgewichts zwischen den Isomeren a und b ist lösungsmittelabhängig. In polaren, zur Bildung von starken Wasserstoffbrücken befähigten Lösungsmitteln, liegt vorwiegend a vor, während in weniger polaren Lösungsmitteln b zunehmend begünstigt ist. So findet man für I in Dimethylsulfoxid-d₆(10) und Pyridin-d₅ 96-98 % (10), in Aceton-d₆ 91 %, Acetonitril-d₃ 89 %, Nitromethan-d₃ 86 %, Benzol-d₆ 81 %, und Chloroform-d₁ 80 % an Ia. Ausserdem ist die Gleichgewichtslage temperaturabhängig. Bei höherer Temperatur ist das Imin b

begünstigt (IIb in Benzol- d_6 : bei 37° 20 %, bei 80° 29 %) Drittens ist das Isomerenverhältnis strukturabhängig. Substitution am Stickstoff begünstigt b. So findet man für das Vinylamin IV (R^3 in I = H) in Bromoform- d_1 bei 120° etwa 10 % Imin IVb (11), während I unter diesen Bedingungen 25 % Ib enthält. Einführung eines aromatischen Restes am Stickstoff erhöht den Imingehalt (in Chloroform- d_1 bei 37° ergibt I 20 % an Ib, III 32 % an IIIb). Ersetzt man den das Enamin-System durch Resonanz stabilisierenden 4- NO_2 -Phenyl-Rest R^2 in IV durch 2-Cl-Phenyl zu II, so steigt der Imin-Gehalt sogar auf 41 % (Chloroform- d_1 , 37°). Die Gleichgewichtseinstellung ist reversibel. So erhält man nach dem Erwärmen von II in Benzol- d_6 und anschliessendem Abkühlen wieder das ursprüngliche Isomerenverhältnis. Auch kann man durch Zugabe von Dimethylsulfoxyd- d_6 zu einer Lösung von II in Chloroform- d_1 , die 41 % Imin enthält, das Gleichgewicht fast völlig zum Enamin hin verschieben.

Unsere Vinylamine sind somit den Enolen vom Typ des Dihydroresorcins (12), die keine intramolekulare Wasserstoffbrücke bilden können, an die Seite zu stellen. Da es nach den von uns (1) entwickelten Methoden möglich ist, R^1 , R^2 und R^3 des Vinylamin-Systems weitestgehend zu variieren, erhoffen wir von einer systematischen Untersuchung detaillierte Informationen über Mechanismus, Strukturabhängigkeit und Thermodynamik der Imin-Enamin-Tautomerie.

Herrn Prof. Dr. F. Kröhnke gilt mein besonderer Dank für seine verständnisvolle und hilfsbereite Unterstützung.

Frau Joh. Hebecker und Frä. H. Bergmann danke ich für ihre fleissige Mitarbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für Sachbeihilfen dankbar.

Literaturverzeichnis und Hinweise :

- 1) Vinylamine II; I. Mitteilung H. Ahlbrecht und F. Kröhnke, Liebigs Ann.Chem. 701, 126 (1967).
===

- 2) J. Szmuszkowicz, Advances in Organic Chemistry, Vol 4, p.1. Interscience Publishers, London (1963). A. Hochrainer, Österr. Chemiker-Ztg 66, 355 (1965).
- 3) H. Bredereck, G. Simchen, R. Wahl und F. Effenberger, Chem. Ber. 101, 512 (1968), dort weitere Literatur.
- 4) M. Israel, L.C. Jones und E.J. Modest, J. Heterocyclic Chem. 4, 659(1967).
- 5) Diese Verbindung wurde erstmals von F. Kröhnke und I. Vogt in Liebigs Ann. Chem. 589, 26 (1954) beschrieben.
- 6) Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60-Spektrometer mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen (TMS = 0 ppm). Als Lösungsmittel wurden Uvasole der Fa. Merck verwendet.
- 7) Man findet noch ein weiteres Dublett bei 2.7₅ ppm, das vermutlich der Methylgruppe einer zu etwa 5 % vorhandenen stereoisomeren Form von Ia zuzuordnen ist. Temperaturerhöhung oder Deuterierung liefert ein Singulett. Zur Stereochemie der Vinylamine vom Typ I-III werden wir uns demnächst äussern.
- 8) H. Suhr, Chem. Ber. 96, 1720 (1963) und J.P. Freeman, J. Org. Chem. 28, 2508 (1963).
- 9) Das IR-Spektrum wurde mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 125 in Chloroform "Uvasol Merck" aufgenommen.
- 10) Die geringen Mengen Imin lassen sich durch Integration nicht mehr bestimmen. Das Isomerenverhältnis wurde durch Vergleich der Peakhöhen des Vinyl-Signals (Ia) und des Methyl-Signals (Ib) abgeschätzt. Die übrigen Isomerenverhältnisse wurden durch Integration bestimmt. Die Reproduzierbarkeit betrug in den ungünstigsten Fällen + 2 %.
- 11) Das Isomerenverhältnis wurde durch Vergleich der Signalhöhen des Vinyl-Signals (IVa) und des Methylen-Signals (IVb) abgeschätzt.
- 12) H.A. Staab, Einführung in die Theoretische Organische Chemie, 4. Auflage, p. 647. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1964).