

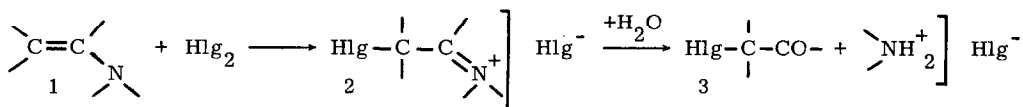
HALOGEN-ENAMINE I
DIE BROMIERUNG TAUTOMERIEFÄHIGER VINYLAMINE

H. Ahlbrecht und M. Th. Reiner

Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

(Received in Germany 11 October 1971; received in UK for publication 23 November 1971)

Die Halogenierung von tertiären Enaminen führt zu β -Halogen-imonium-salzen 2, die leicht zu den Halogenketonen 3 hydrolysiert werden können (1-4). Diese Reaktionsfolge ist in einer Reihe von Fällen zur selektiven Halogenierung von Ketonen benutzt worden.



Die Darstellung von β -Halogen-Enaminen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den Imoniumsalzen 2 ist erst in zwei Fällen am Beispiel tertiärer Enamine beschrieben worden (5, 6).

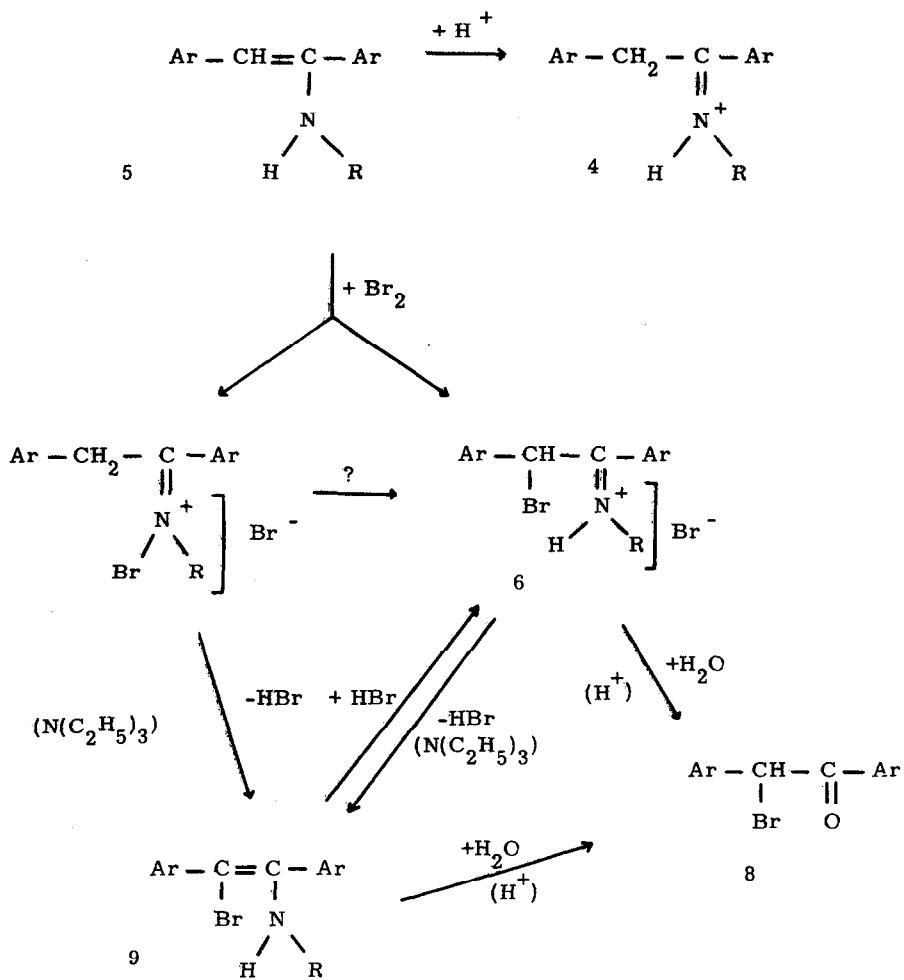
Bromierungen von tautomeriefähigen primären oder sekundären Enaminen sind unseres Wissens noch nicht bekannt.

Läßt man auf das primäre Vinylamin 5a (7) in einem inerten Lösungsmittel wie Methylencchlorid Brom einwirken, so erhält man eine gelbliche, kristalline Verbindung, die bei Ausschluß von Feuchtigkeit haltbar ist. Im IR-Spektrum findet man eine breite Bande um 2700 cm^{-1} , typisch für die NH-Valenzschwingungen einer Imoniumgruppe, sowie bei 1665 cm^{-1} die Absorptionsbande für die C = N - Doppelbindung.

Mit verdünnten Säuren hydrolysiert das Produkt in Aceton/Wasser zum Bromketon 8.

Mit wasserfreiem Triäthylamin erhält man Triäthylamin-hydrobromid und das β -Bromenamin 9 a (8).

Die Konstitution von 9 a ergibt sich aus seinen chemischen und spektroskopischen Eigenschaften. Mit verdünnten Säuren erfolgt leicht Hydrolyse zum Bromketon 8.



a: R = H

b: R = CH₃Ar = C₆H₄NO₂ (4)

Im IR-Spektrum (9) findet man die Doppelbande der primären Aminogruppe bei 3370 und 3470 cm^{-1} . Im NMR-Spektrum (10) tritt in Dimethylsulfoxid- d_6 außer den Signalgruppen der beiden p-substituierten Phenylkerne nur ein breites, mit D_2O austauschbares Signal bei etwa 6 ppm (2H) auf, das der NH_2 -Gruppe zuzuordnen ist. Das im Ausgangsprodukt 5 beobachtbare Vinylsignal bei 5.59 ppm (11) ist verschwunden.

Diese Ergebnisse machen für das kristalline Zwischenprodukt die Konstitution des β -Brom-imonium-bromids 6a wahrscheinlich. Im NMR-Spektrum der Verbindung in Aceton- d_6 beobachtet man allerdings ein Singulett der relativen Intensität 2 mit einer chemischen Verschiebung von 5.62 ppm. In diesem Bereich liegt aber das Signal der Methylengruppe in dem Imoniumkation 4 a. So findet man ein Singulett der Intensität 2 bei 5.2 ppm, wenn man eine Lösung von 5a in Trifluoressigsäure untersucht. Dagegen beobachtet man im NMR-Spektrum des Imoniumsalzes 6a (in Aceton- d_6), das aus 9a durch Einwirkung von wasserfreiem Bromwasserstoff erhalten werden kann, ein Signal der Intensität 1 bei 7.2 ppm, also bei erheblich tieferem Feld.

Signalintensität und chemische Verschiebung zeigen somit eine intakte Methylengruppe in einem Imoniumsalz an. Danach muß es sich bei der Verbindung um das N-Brom-imoniumsalz 7a handeln. Die Möglichkeit, daß man das Spektrum des aus 7a oder 6a durch Reduktion entstandenen Kations 10a beobachtet (die Salze 6 und 7, sowie angesäuerte Lösungen der Bromenamine 9 zeigen einen positiven Jod/Stärke-Test), scheidet wegen der unterschiedlichen chemischen Verschiebung der Signale der Methylengruppen in 7a und 4a aus. Ein Singulett geringer Intensität bei 7.2 ppm im NMR-Spektrum des Zwischenprodukts läßt vermuten, daß neben 7a auch in geringer Menge das eigentlich zu erwartende 6a entstanden ist.

Die Einwirkung von Brom auf das sekundäre Enamin 5b (7) liefert ebenfalls einen gelben kristallinen Körper, der mit Triäthylamin in das Bromenamin 9b übergeht. Im IR-Spektrum von 9b tritt eine Absorptionsbande bei 3375 cm^{-1} für die NH-Valenzschwingung auf. Im NMR-Spektrum beobachtet man in Dimethylsulfoxid- d_6 neben den Signalgruppen für die aromatischen Protonen ein Dublett bei 2.53 ppm (3 H) für die CH_3 -Gruppe und ein

verbreitertes, mit D₂O austauschbares Quartett (1 H) für das Proton am Stickstoff bei 6 ppm (12). Das für 5b charakteristische Vinylsignal bei 5.48 ppm (11) fehlt. Im NMR-Spektrum des kristallinen Zwischenproduktes treten in Trifluoressigsäure neben den Signalgruppen für die aromatischen Protonen je zwei Singulets sehr unterschiedlicher Intensität bei 3.85 und 4.15 (Gesamtintensität 3 H) sowie 7.30 und 7.16 ppm (Gesamtintensität 1 H) auf. Danach handelt es sich bei der Verbindung um 6b, und zwar um ein Gemisch der beiden cis-trans-Isomeren an der Imonium-Doppelbindung. Ein sehr ähnliches NMR-Spektrum beobachtet man an einer Lösung von 9a in Trifluoressigsäure. Allerdings fehlt hier ein Singulett geringer Intensität bei 5.45 ppm, das man im Spektrum des Zwischenproduktes findet. Dieses Signal könnte der chemischen Verschiebung nach von in geringer Menge entstandenem 7b herrühren.

Nach diesen Befunden erfolgt der elektrophile Angriff von Brom auf die Enamine 5 entweder zuerst am Stickstoff zu Salzen vom Typ 7 mit anschließender je nach Verbindungstyp und Reaktionsbedingungen mehr oder weniger schneller Umlagerung zu 6, oder die Bildung von 6 und 7 verläuft nebeneinander und die gefundene Produktverteilung hängt von Ausgangsenamin und Reaktionsbedingungen ab. Untersuchungen zur Klärung dieser Fragen sind begonnen worden. Über die vielseitigen präparativen Möglichkeiten der Bromenamine 9 werden wir demnächst berichten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für Sachbeihilfen dankbar.

Literaturangaben und Bemerkungen:

- 1) R.L. Pederson, J.L. Johnson, R.P. Holysz u. A.C. Ott, J. Am. Chem. Soc. 79, 1115 (1957).
- 2) R.B. Gabbard u. E.V. Jensen, J. Org. Chem. 23, 1406 (1958).
- 3) M.E. Kuehne, J. Am. Chem. Soc. 83, 1492 (1961).
- 4) R. Tiollais, H. Bouget, J. Huet u. A. Le Pennec, Bull. Soc. Chim. France 1964, 1205.
- 5) L. Paul, E. Schuster u. G. Hilgetag, Chem. Ber. 100, 1087 (1967).
- 6) G.H. Alt in A.G. Cook, Enamines Synthesis, Structure and Reactions, Verlag Marcel Dekker, New York, 1969, Seite 152.
- 7) Darstellung siehe H. Ahlbrecht u. F. Kröhnke, Liebigs Ann. Chem. 701, 126 (1967).
- 8) Unter bestimmten Bedingungen läßt sich auch das tautomere Imin in reiner Form isolieren.
- 9) Die IR-Spektren wurden auf einem M 225 Gitterspektrometer der Fa. Perkin-Elmer mit KBr-Presslingen aufgenommen.
- 10) Die NMR-Spektren wurden mit einem Gerät JNM-MH-100 der Fa. Jeol aufgenommen TMS (innerer Standard) = 0 ppm.
- 11) H. Ahlbrecht, Tetrahedron 26, 4783 (1970).
- 12) In Lösung läßt sich auch das tautomere Imin nachweisen.