

VINYLAMINE IX (1)

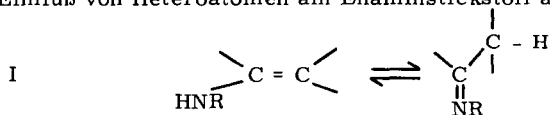
HYDRAZON-ENHYDRAZIN-TAUTOMERIE BEI HYDRAZONEN DES ACETESSIGESTERS

II. Ahlbrecht

Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

(Received in Germany 22 December 1970; received in UK for publication 11 January 1971)

Im Rahmen unserer Untersuchungen der Imin-Enamin-Tautomerie (2) interessieren wir uns für den Einfluß von Heteroatomen am Enaminstickstoff auf das Tautomeriegleichgewicht I.



Ersetzt man den Substituenten R am Stickstoff durch eine Aminogruppe, so geht formal die Imin-Enamin-Tautomerie in eine Hydrazon-Enhydrazin-Tautomerie über. Obwohl letztere schon früh in Betracht gezogen wurde (3) und besonders im Hinblick auf den Mechanismus der Fischerschen Indolsynthese (4) und der Osazonbildung (5) Gegenstand zahlreicher Untersuchungen war (5, 6), ist sie erst in wenigen Fällen sicher nachgewiesen worden (7). Messungen der Gleichgewichtslage hydrazon-enhydrazin-tautomerer Verbindungen existieren unseres Wissens noch nicht.

Da bei Hydrazonen mit einer Hydrazon-Azo-Tautomerie gerechnet werden muß (8), und da Enhydrazine leicht zu Azoverbindungen dehydriert werden können (9), sind wir bei der Darstellung unserer Modellsubstanzen von asymmetrisch disubstituierten Hydrazinen ausgegangen. Die vorliegende Arbeit beschreibt vorerst nur die Ergebnisse der Untersuchung des Kondensationsproduktes aus Acetessigsäure-äthyl-ester und 1-Methyl-1-phenyl-hydrazin.

Die Darstellung erfolgt bei Raumtemperatur aus den Komponenten (10). Nach zwölfstündiger Reaktionszeit und anschließender Destillation erhält man ein schwach gelbes Öl (K_p 0,001 98-100°, Ber. C 66.64 H 7.74, Gef. C 66.97 H 7.92) in einer Ausbeute von 87%, das nach einiger Zeit bei -20° erstarrt. Wie die spektroskopischen Untersuchungen zeigen, besteht das Öl aus einem Tautomerengemisch, der Festkörper dagegen aus dem Enhydrazin A (s. Schema). Im IR-Spektrum (aufgenommen als Film) tritt eine breite Bande im Bereich der NH-Schwingungen bei 3200 cm^{-1} auf, die die Existenz der Enhydrazinform anzeigt. Daneben beobachtet man eine recht intensive (1655 cm^{-1}) und eine relativ schwache (1690 cm^{-1}) Bande, die nach Untersuchungen an β -Aminoacrylsäureestern (11) der C=O-Schwingung der Enhydrazine A und B zugeordnet werden müssen. Die Hydrazonform wird an der Bande einer normalen Ester-carbonylgruppe bei 1735 cm^{-1} kenntlich. In den nicht tautomerisierenden Enaminen des Acetessigesters findet man keine Bande in diesem Bereich (12). Die bei

1610 cm^{-1} auftretende intensive Bande entspricht der Schwingung der C=C- (11) und vermutlich auch der C=N-Doppelbindung.

Im IR-Spektrum des bei -20° erhaltenen Festkörpers (in Nujol) sind die Banden bei 1690 und 1735 cm^{-1} nur angedeutet, allerdings nur bei schnellem Arbeiten und Kühlen der Probe.

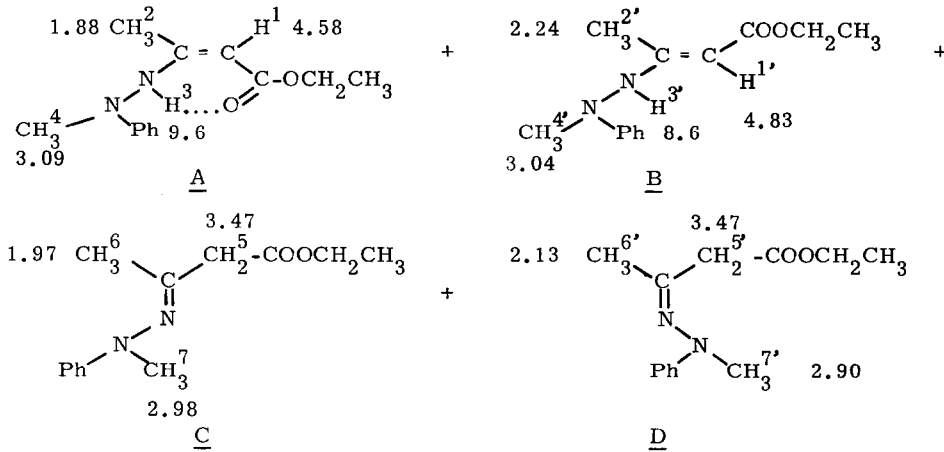
Detailliertere Informationen liefert das NMR-Spektrum (s. Abb. 1). Neben den Signalen im Aromatenbereich (Intensität 5H) und Multipletts für eine Äthylgruppe (Intensität 2H und 3H) beobachtet man:

1. Vier unterschiedlich intensive Signale der Gesamtintensität 3H zwischen 1.8 und 2.3 ppm, zwei scharfe Singulets, ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 0.7 Hz und ein breites Singulett, das bei etwa 100° zu einem Dublett aufspaltet.
2. Vier unterschiedlich intensive Singulets der Gesamtintensität 3H zwischen 2.8 und 3.1 ppm.
3. Zwei Singulets bei 3.4 ppm, zwei Signale bei 4.6 und 4.8 ppm, ein Quartett und ein breites Singulett, sowie zwei breite Singulets bei 9.6 und 8.6 ppm, die mit Methanol- d_4 austauschbar sind. Die Gesamtintensität der letzten sechs Signale beträgt 2H.

Eine Interpretation des NMR-Spektrums ist unter der Annahme möglich, daß die vier Isomeren A, B, C und D in Lösung vorhanden sind: je zwei stereoisomere Enhydrazine und Hydrazone (s. Schema 1). Die in Abb. 1 und im Formelbild angegebene Zuordnung der einzelnen Signale ist folgendermaßen begründet:

Die beiden austauschbaren Signale bei tiefem Feld werden durch die Protonen am Enhydrazin-Stickstoff hervorgerufen (H^3 und $\text{H}^{3'}$). Da in der Form A eine innermolekulare Wasserstoffbrücke möglich ist, ist ihr das Signal bei tieferem Feld zuzuordnen. Das wird bestätigt durch die Beobachtung, daß die Lage dieses Signals im Gegensatz zu dem bei etwas höherem Feld praktisch konzentrations- und temperaturunabhängig ist.

Ferner findet man wesentliche Anteile der Form B nur in Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid, also starken Wasserstoffbrückenakzeptoren, während das Gleichgewicht in der reinen Verbindung, in Benzol, Brombenzol oder Nitrobenzol stark zugunsten der Form A verschoben ist (13). Ein solches Verhalten ist typisch für Enamine mit der Möglichkeit der Ausbildung einer innermolekularen Wasserstoffbrückenbindung (13, dort weitere Literatur). Die Identifizierung der übrigen Signale der Enhydrazine A und B beruht auf der beobachteten Allylkopplung und ergibt sich ferner durch Intensitätsvergleich. Auch die chemischen Verschiebungen der Signale der Protonen H^1 und H^2 in den beiden Stereoisomeren A und B sprechen für die getroffene Zuordnung, da sie mit den entsprechenden des β -Benzylamino-crotonsäureäthylesters übereinstimmen (14). Bei dieser Verbindung liegen sowohl das Signal des Vinylprotons als auch das der Methylgruppe an der Doppelbindung in der trans-Form (B) bei tieferem Feld.



Schema 1. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben (TMS = 0 ppm).

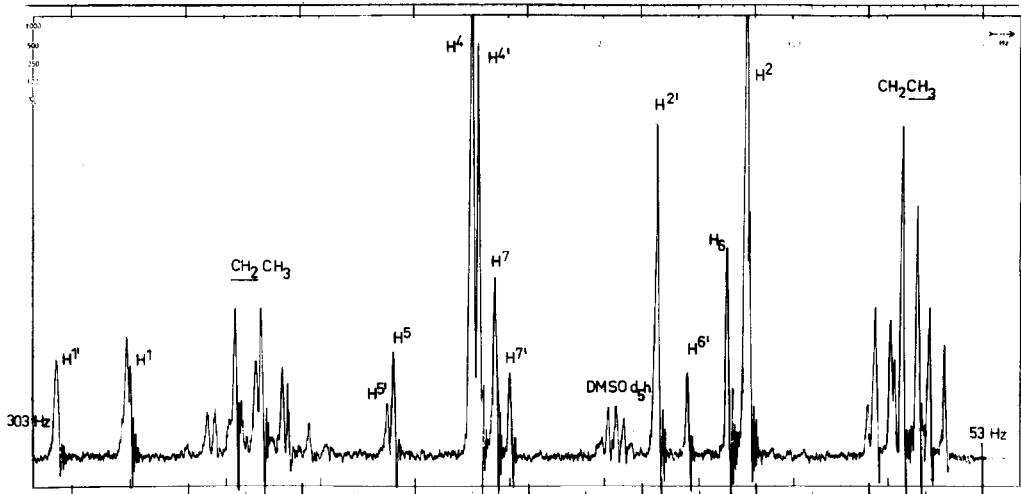


Abbildung 1. NMR-Spektrum des Kondensationsproduktes aus Acetessigsäureäthylester und 1-Methyl-1-phenyl-hydrazin in Dimethylsulfoxid-d₆ bei 80°. Registrierbereich 250 Hz, Offset 53 Hz. Das Gleichgewicht ist noch nicht erreicht.

Eine Zuordnung der Signale zu den beiden stereoisomeren Hydrazone C und D ermöglicht die durch eine Reihe von Beispielen belegte Beobachtung (15), daß in Methyl-phenyl-hydrazone das Signal einer zur Methylanilino-Gruppe trans-ständigen Methylgruppe (D) um etwa 0.15-0.2 ppm nach tieferem Feld verschoben ist. Danach überwiegt im Gleichgewicht der beiden Hydrazone die Form C (s. Abb. 1).

In einer frisch bereiteten Lösung des kristallisierten Produktes findet man nur die Signale von A. Das Gleichgewicht stellt sich innerhalb einiger Stunden ein.

Dem hier beschriebenen Beispiel analoge Tautomerieerscheinungen haben wir an den Kondensationsprodukten von im Phenylkern substituierten *as.* Phenylhydrazinen oder *as.* Dialkylhydrazinen und Acetessigsäurederivaten beobachtet (16).

Frl. M. Th. Heib bin ich für ihre geschickte Mitarbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung dankbar.

Literaturverzeichnis:

- 1) VIII. Mitteilung H. Ahlbrecht, J. Blecher und F. Kröhnke, Tetrahedron im Druck.
VII. Mitteilung H. Ahlbrecht, Tetrahedron 26, 4783 (1970).
- 2) H. Ahlbrecht und S. Fischer, Tetrahedron 26, 2837 (1970) und frühere Arbeiten.
- 3) J.U. Nef, Liebigs Ann.Chem. 266, 52 (1891), K.v. Auwers und W. Susemihl, Chem.Ber. 63, 1072 (1930), E. Enders in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie Band 10/2, 4. Auflage, S. 492, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1967).
- 4) B. Robinson, Chem.Rev. 63, 373 (1963).
- 5) H. Simon und W. Moldenhauer, Chem.Ber. 100, 1949 (1967).
- 6) J. Buckingham, Quart.Rev. 23, 37 (1969).
- 7) N.D. Heindel, Chem.Comm. 1969, 757, N.D. Heindel, P.D. Kennewell und M. Pfau, J.Org.Chem. 35, 81 (1970).
- 8) B. V. Joffe und V.S. Stopskij, Tetrahedron Letters 1968, 1333, G.J. Lestina und T.H. Regan, J.Org.Chem. 34, 1685 (1969).
- 9) H.J. Teuber, D. Cornelius und E. Worbs, Z.Naturf. 21b, 88 (1966).
- 10) J. Degen, Liebigs Ann.Chem. 236, 156 (1886).
- 11) R. Huisgen, K. Herbig, A. Siegl und H. Huber, Chem.Ber. 99, 2526 (1966).
- 12) H.P. Schad, Helv.Chim.Acta 38, 1117 (1955).
- 13) s. nachstehende Mitteilung.
- 14) G.O. Dudek und G.P. Volpp, J.Am.Chem.Soc. 85, 2697 (1963).
- 15) G.J. Karabatsos und K.L. Krumel, Tetrahedron 23, 1097 (1967).
- 16) H. Henck, Diplomarbeit Univ. Giessen, in Vorbereitung.