

DIE REAKTION VON ENAMINEN MIT EINEM IMIDODIALKYL-SULFONIUMSALZ ¹⁾

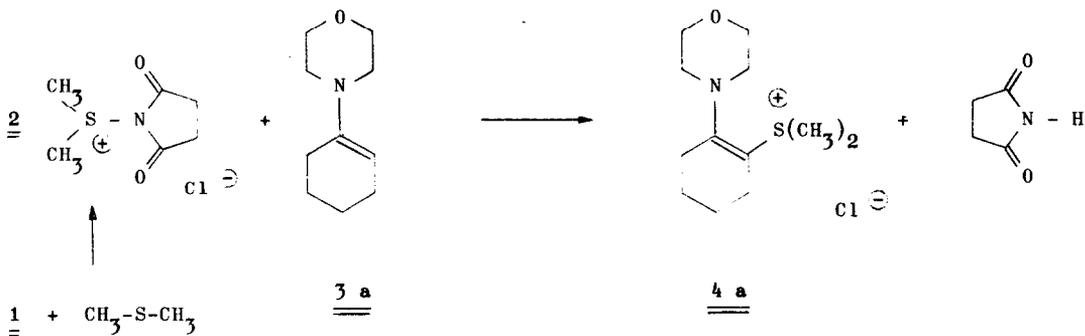
E. Vilsmaier, W. Sprügel und K. Gagel

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,

D-852 Erlangen, Henkestr. 42

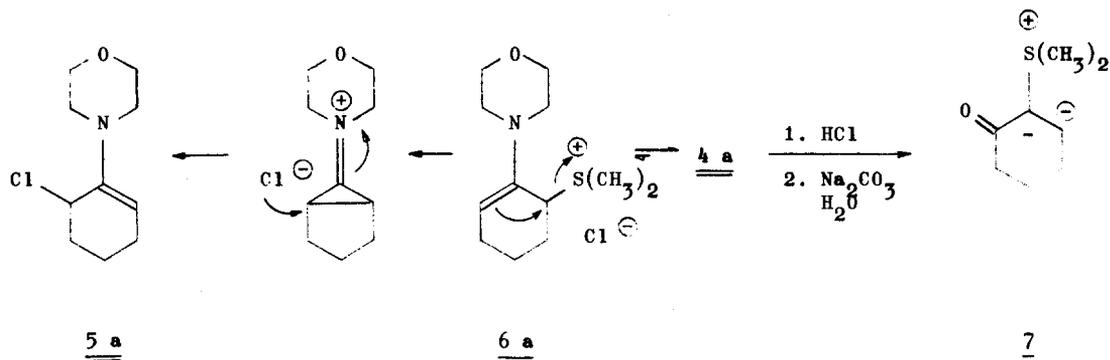
(Received in Germany 25 May 1974; received in UK for publication 6 June 1974)

Succinimido-dialkylsulfoniumsalze 2, die aus N-Chlorsuccinimid (1) und Sulfiden zugänglich sind ²⁾, reagieren mit zahlreichen Nucleophilen wie Aminen ^{3,4)}, Phenolen ^{3,5,6)}, Alkoholen ^{7,8)} oder Carbanionen ⁹⁾ unter Substitution des Succinimidrestes. Wie im folgenden gezeigt wird, sind auch Enamine 3 geeignete Reaktionspartner für eine derartige Substitution. Das reaktive Zentrum des Enamins ist dabei das β -Kohlenstoffatom. Morpholino-cyclohexen (3a) setzt sich mit dem Reaktionsgemisch aus äquimolaren Mengen 1 und Dimethylsulfid in Dichlormethan zur Verbindung 4a um, der die Struktur eines vinylogenen Aminosulfoniumsalzes zukommt (73% Ausb. bezogen auf eingesetztes 1).



Das mitentstandene Succinimid wird durch Extrahieren mit Tetrahydrofuran entfernt; dabei bleibt analysenreines 4 a zurück. H-NMR-Spektrum von 4 a: τ = 8,1 - 8,5 m (4H), 7,3 - 7,9 m (4H), 7,0 - 7,2 m (4H CH₂-N-CH₂), 6,7 s (6H CH₃SCH₃), 6,1 - 6,4 m (4H CH₂-O-CH₂).

Mit gasförmiger HCl wird 4 a in ein Immoniumchlorid überführt, das bei der Hydrolyse durch Sodalösung 2-Oxocyclohexyliden-dimethyl-sulfuran (7) ergibt (51% Ausbeute bezogen auf 1; H-NMR-Spektrum: $\tau = 8,1 - 8,4$ m (4H), $7,65 - 7,95$ m (4H), $7,36$ s (6H, $\text{CH}_3\text{-S}^+(\text{CH}_3)_2$)).



Bei 2-tägigem Stehen bei 20° bzw. beim kurzzeitigen Erhitzen auf $60 - 70^\circ$ zerfällt 4 a in 2-N-Morpholino-3-chlor-cyclohexen (5 a). Ausbeute: 93% bez. auf 4 a; H-NMR-Spektrum: $\tau = 7,6 - 8,6$ m (6H), $7,0 - 7,4$ m (4H), $6,1 - 6,4$ t (4H), $5,15$ t (1H), $5,35$ m (1H). Die Hydrolyse von 5 a ergibt 2-Chlor-cyclohexanon in 79% Ausbeute. Das isomerenfreie Entstehen von 5 a läßt sich aus der zu 4 a tautomeren Form 6 a über eine der Favorsky-Umlagerung analoge Zwischenstufe erklären.

Der Zerfall von 4 a zu 5 a ist auch für die Monochlorierung anderer Enamine anwendbar. Dabei ist es nicht notwendig das Zwischenprodukt 4 zu isolieren. Von dem Reaktionsgemisch aus 1, Dimethylsulfid und Enamin 3 in Dichlormethan wird nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und aus dem Rückstand mit n-Pentan das chlorierte Enamin 5 extrahiert.

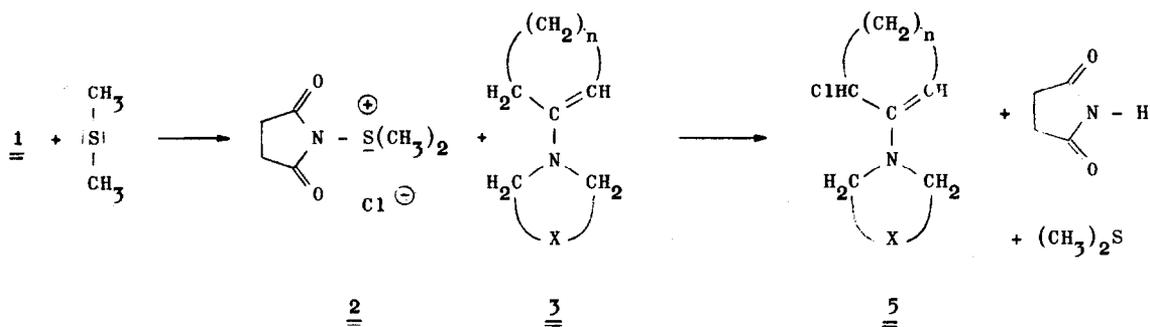
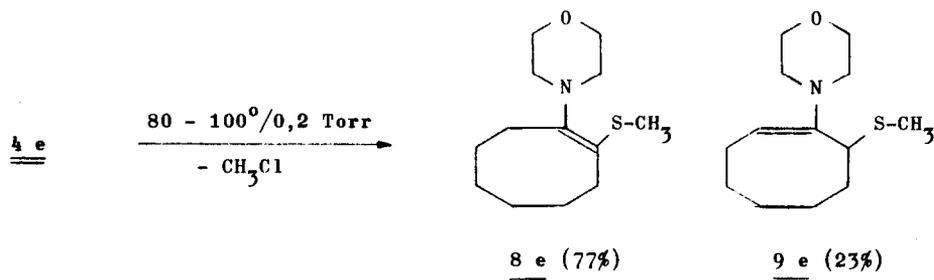


Tabelle I.: Monochlorierte Enamine 5 aus 1, Dimethylsulfid und Enaminen 3

<u>5</u>	n	X	Ausb. (%) bez. auf <u>1</u>	Reaktionszeit h	Sdp. °C /Torr	H-NMR-Spektrum >CH=C< >CHCl	τ-Werte
a	3	CH ₂ -O-CH ₂	77	48	65-70/0,05	5,35 m	5,15 m
b	3	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	60	48	100-105/0,2	5,3 m	5,15 m
c	3	CH ₂ -CH ₂	63	12	60/0,02	5,6 t	5,2 m
d	2	CH ₂ -O-CH ₂	55	2	65-70/0,05	5.2 t	5,0 m

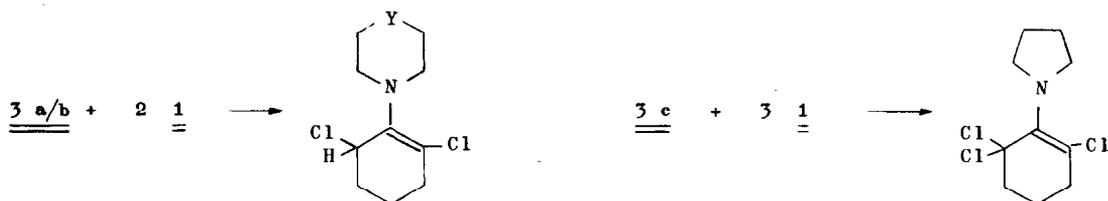
Das Reaktionsprodukt 4 e aus Morpholinocycloocten und 2 ergibt nicht das erwartete 3-Chlor-2-N-morpholino-cycloocten. Die thermische Zersetzung von 4 e führt zu einem Gemisch aus 1-Methylmercapto-2-N-morpholino-cycloocten (8 e) und 3-Methylmercapto-2-N-morpholino-cycloocten (9 e) (Gesamtausbeute: 55% bezogen auf 1)



Für das abweichende Verhalten von 4 e werden konformative Effekte verantwortlich gemacht, die eine intramolekulare Substitution des Dimethylsulfids aus der tautomeren Form von 4 e erschweren.

Die direkte Einwirkung von N-Chlorsuccinimid auf Enamine des Cyclohexanons ergibt Produktgemische von mono- und höher-chlorierten Enaminen. Unter bestimmten Reaktionsbedingungen (Zutropfen von 3 zu einer Lösung von 1 in Dichlormethan bei 0°) lassen sich jedoch einheitliche Reaktionsprodukte gewinnen. Andere als die angegebenen Molverhältnisse führen in beiden Fällen zu Produktgemischen. Die verschiedene leichte Chlorierbarkeit von 3 a und 3 c ist auf den allgemein gefundenen Reaktivitätsunterschied zwischen 3 a und 3 c zurückzu-

führen.



Y = O 93% Ausb. H-NMR-Spektrum: τ =
7,4-8,5 m (6H), 6,6-7,3 m (4H)
6,1-6,5 t (4H), 5,2 m (1H)

78% Ausb. H-NMR-Spektrum: τ =
7,9-8,4 m (6H), 7,2-7,6 m (4H)
6,55-6,9 m (4H)

Y = CH₂ 81% Ausb. H-NMR-Spektrum: τ =
7,3-8,8 m (12H), 6,7-7,3 m (4H)
5,2 m (1H)

Nur wenig reaktive Enamine lassen sich durch N-Chlorsuccinimid (1) in ihre Monochlorderivate überführen ¹⁰⁾. Da auch die Umsetzung von Chlorketonen mit sekundären Aminen nicht ^{11,12)} allgemein zu chlorierten Enaminen führt, ist das oben angegebene Verfahren eine einfache Möglichkeit selektiv monochlorierte Enamine des Cyclopentanons und des Cyclohexanons darzustellen.

Für alle angegebenen Verbindungen liegen richtige Elementaranalysen vor. Die H-NMR-Spektren wurden in CDCl₃ mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen.

Herrn Prof. Dr. H.J. Bestmann danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten. Dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Gewährung eines Liebig-Stipendiums und von Sachbeihilfen zu besonderem Dank verpflichtet.

Literatur:

- 1) Teil eines Referats auf der Chemiedozententagung in Stuttgart (4. 4. 74)
- 2) E. Vilsmaier und W. Sprügel, Liebigs Ann. Chem. 747, 151 (1971)
- 3) E. Vilsmaier und W. Sprügel, Tetrahedron Letters 625, 1972
- 4) E. Vilsmaier, W. Sprügel und P. Claus, Veröffentlichung in Vorbereitung
- 5) P. Claus und W. Rieder, Tetrahedron Letters, 3879, 1972
- 6) P.G. Gassman und D.R. Amick, Tetrahedron Letters 889, 1974
- 7) E.J. Corey, C.U. Kim und M. Takeda, Tetrahedron Letters, 4339, 1972
- 8) J.P. McCormick, Tetrahedron Letters 1701, 1974
- 9) E. Vilsmaier, W. Sprügel und W. Böhm, Synthesis 431, 1971
- 10) H. Ahlbrecht und H. Hanisch, Synthesis, 108, 1973
- 11) D. Cantacuzène und M. Tordeux, Tetrahedron Letters, 4807, 1971
- 12) J. Szmuszkowicz, E. Cerda, M.F. Grostic und J.F. Zieserl, Tetrahedron Letters 3969, 1967
J. Szmuszkowicz, D.J. Duchamp, E. Cerda und C.D. Chidester, Tetrahedron Letters 1309, 1969