

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER ENAMINOKETONE—V

PROTOTROPIE UND INDIKATOREIGENSCHAFT VON AMINOMETHYLENTETRAHYDRO-NAPHTHALINONEN†

H. STERK, W. REMP und H. JUNEK

Institut für Organische Chemie der Universität Graz

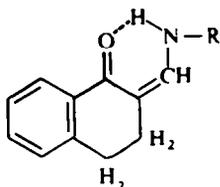
(Received in Germany 19 November 1971; Received in the UK for publication 30 November 1971)

Zusammenfassung—Es wird durch IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen sowie einfache HMO-Modellrechnungen gezeigt, dass die Indikatorwirkung verschieden substituierter 2-Aminomethylen-tetrahydro-naphthalinone auf der Dissoziation mit nachfolgender Doppelbindungswanderung beruht.

Abstract—It can be shown by IR and NMR spectroscopy and HMO-model calculation that the indicator effect of 2-aminomethylen-tetrahydro-naphthalinones is based on dissociation with subsequent migration of double bonds.

Die systematische Weiterführung der Untersuchungen von Enaminoketonen durch Junek *et al.*¹ hat zur Darstellung einer Reihe von Verbindungen geführt, die sich vom Aminomethylen-tetrahydro-naphthalinon bzw. Aminomethylenindandion ableiten.^{2,3} Besonders die vom 2-Hydroxymethylentetralon aus zugänglichen Amine zeigen bemerkenswerte Eigenschaften in Bezug auf Cyclisierung zu Heterocyclen² und strukturbedingte Prototropieerscheinungen, die mit einer Indikatorwirkung (s. Tabelle 1) einhergehen.

Zur Klärung dieser pH-abhängigen Farbänderung sind im folgenden einige spektroskopische Versuche sowie damit in Zusammenhang stehende HMO-Rechnungen angeführt. Als besonders signifikante Vertreter der Aminomethylen-tetrahydro-naphthalinone wurden die Enaminoketone 1–8 ausgewählt.



- 1–5: R = Aromat
 - 6: R = Heteroaromat
 - 7: R = Aliph. Carbonsäure
 - 8: R = Methylentetralon
- (siehe Tabelle 1)

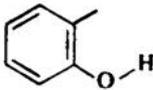
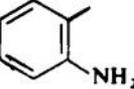
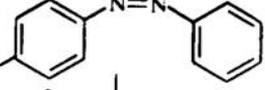
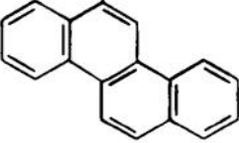
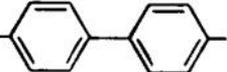
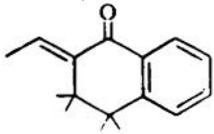
Die verschiedene Substitution des 2-Aminomethylen-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthalinons am Stickstoff ist aus Tabelle 1 ersichtlich. 1–4 sind Vertreter der aromatischen Reihe, das 2-(*o*-Hydroxy-anilino)-methylene-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthalinon (1) bzw. die entsprechende *o*-Aminoverbindung 2, das *p*-Phenylazoanilinderivat 3 sowie die Chrysenylaminoverbindung 4. 5 ist das aus Benzidin erhaltene

† Herrn Prof Dr O. Kratky, Graz, zum 70. Geburtstag gewidmet.

Produkt und **6** stellt einen Vertreter der heteroaromatischen Reihe dar, mit Pyrimidin als Substituenten. **7** weist als Rest eine aliphatische Carbonsäure auf und **8** ist schliesslich das bisher einzige Beispiel eines Bis-enamino-ketons, das Di-[(1-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyliden)-methyl]-amin.

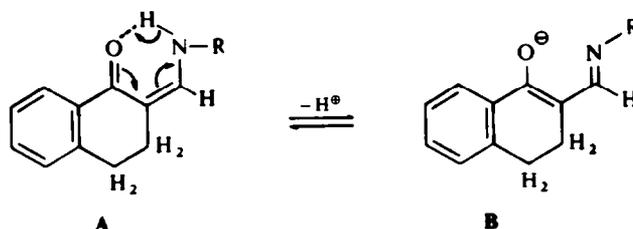
Löst man diese Verbindungen in DMSO oder einem anderen organischen Solvens, so kann man auf Zugabe von Natronlauge eine zum Teil äusserst kräftige Farbvertiefung feststellen (s. Tabelle 1).

TABELLE 1. UV-ABSORPTIONEN DER N-SUBSTITUIERTEN 2-AMINOMETHYLEN-1,2,3,4-TETRAHYDRONAPHTHALINONE 1-8

No	Substanz (R)	Neutral		Alkalisch		Farbumschlag
		nm	cm ⁻¹	nm	cm ⁻¹	
1		410	24,400	450	22,200	gelb-orange
2		410	24,400	465	21,500	gelb-orange
3		415	24,100	600	16,600	gelb-blau
4		425	23,500	500	20,000	gelb-rot
5		430	23,250	490	20,400	gelborange-rot
6		365	27,400	465	21,500	hellgelb-orange
7	CH ₃ -CH-COOH	365	27,400	450	22,200	hellgelb-orange
8		420	23,800	540	18,500	gelb-rot

Es ist nun naheliegend anzunehmen, dass die erwähnte starke Indikatoreigenschaft der Verbindungen auf eine Dissoziation mit nachfolgender Doppelbindungswandlung zurückzuführen ist, welche im formalen Übergang des H-Atoms von Stickstoff des Aminrestes auf den Sauerstoff der Carbonylgruppe besteht. Dadurch tritt naturgemäss eine Verschiebung des Doppelbindungssystems auf, welches den N und,

wie die starke Verschiebung des Absorptions-maximums andeutet, auch den Aminrest in die Konjugation mit dem 2-Methylen-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthalinon einbezieht. Die im alkalischen und neutralen Milieu beobachtbaren Absorptions-maxima sind in Tabelle 1 angeführt. Die Tatsache, dass im Neutralen nahezu



sämtliche Verbindungen bei ca 410 nm absorbieren, ist für den zunächst nicht vorhandenen Einfluss des Restes beweisend. Die Verschiebung des Maximums von 6 nach 365 nm resultiert vermutlich aus dem tautomeren Verhalten des 2-Aminopyrimidins.

Um nun die im alkalischen Medium je nach Aminrest unterschiedliche Lage des Frequenzmaximums zu erklären, ist der Versuch gemacht worden, durch eine einfache HMO-Rechnung die Anregungsenergien für die verschiedenen Verbindungen 1–8 im neutralen und alkalischen Bereich zu berechnen. Dabei ist die Struktur A für die neutralen Moleküle, die Form B den Molekülen im basischen Milieu zugrunde gelegt worden. Die erhaltene Regressionsgerade (s. Abb 1) zeigt, dass das Verhalten der Tetrahydronaphthalinabkömmlinge 1–8 mit sehr guter Näherung durch den oben postulierten Übergang der Form A in die Form B beschrieben werden kann. Die maximale Abweichung beträgt nur 20 nm.

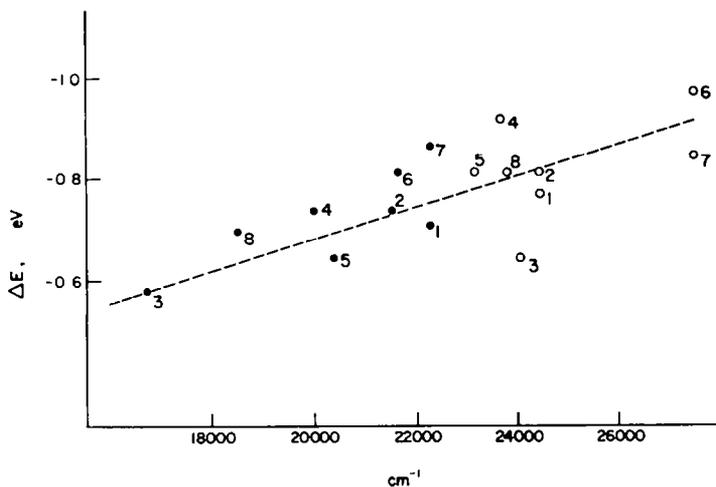


ABB 1.

Diese Ergebnisse der HMO-Rechnung konnten aber auch experimentell belegt werden. So ergibt die kernresonanzspektroskopische Untersuchung von **6** in DMSO eine Kopplung von 15 c/s zwischen dem olefinischen Proton und dem Aminowasserstoff. Auf Zugabe von Natronlauge verschwindet diese Kopplung—Ablösung des Protons—, gleichzeitig erfährt die Absorption des olefinischen H-Atoms eine Verschiebung zu höherem Feld. Diese Verschiebung entspringt der IR-spektroskopisch eindeutig beweisbaren Doppelbindungswanderung. Vermisst man nämlich **6** in alkalischem Milieu, so ist die Carbonylabsorption bei 1650 K nicht mehr nachweisbar, womit eindeutig die Annahme der Strukturisomerisierung, im Sinne des Überganges von **A** nach **B**, bestätigt wird. Ein allfälliger Erklärungsversuch der Indikatorwirkung durch eine einfache Dissoziation ist somit, sowohl auf Grund der Rechnung—ohne Annahme einer tautomeren Verschiebung ist die UV-Regression nicht vernünftig—, als auch der letztgenannten Experimente, abzulehnen.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, dass die Verbindungen **1–8**, die dem Typus der Enaminoketone angehören, im basischen Milieu eine Erweiterung des chromophoren Systems um den Aminorest R erfahren, die sich in einer zum Teil drastischen Verschiebung des Absorptionsmaximums, nach längeren Wellenlängen hin, äussert. Ähnlich der Möglichkeit zur Ausbildung von Rotameren,⁴ die für die vorliegenden Substanzen noch getrennt untersucht werden soll, müsste aber auch die hier beschriebene Dissoziation mit nachfolgender Doppelbindungswanderung allgemeine Gültigkeit in der Enaminoketonchemie besitzen.

Die HMO-Rechnungen sind nach einem Programm von Heilbronner und Straub⁵ im Grazer Rechenzentrum auf einer Univac 494 durchgeführt worden. Als Heteroparameter gelangten die Werte von Streitwieser⁶ und Polansky⁷ zur Verwendung. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte auf einem Varian A 60A Kernresonanzspektrometer, die IR-Spektren auf einem Perkin-Elmer 421, für die Vermessung der UV-Spektren ist ein Beckman DB 2 verwendet worden.

LITERATURVERZEICHNIS

- ¹ siehe 4. Mitt. dieser Reihe, H. Junek und Ilse Wrtilek, *Mh. Chem.* **101**, 1130 (1970)
- ² H. Junek und W. Remp, unveröffentlicht
- ³ H. Sterk, H. Junek und W. Remp, *Z. Naturforschung* **25b**, 480 (1970)
- ⁴ H. Sterk, *Mh. Chem.* **99**, 2378 (1968)
- ⁵ E. Heilbronner und W. Straub, *Hückel Molekular Orbitale*, Springer Verlag (1966)
- ⁶ A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, N.Y. (1967)
- ⁷ O. E. Polansky und M. Grassberger, *Mh. Chem.* **94**, 647 (1963)