

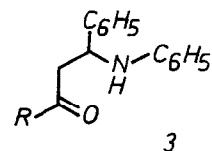
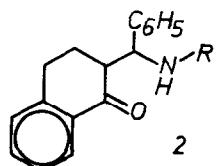
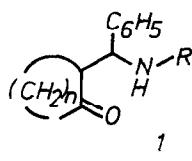
Zur Enolimin-Enaminoketon-Tautomerie von Azomethinen aus β -Diketonen

H. George und H.J. Roth

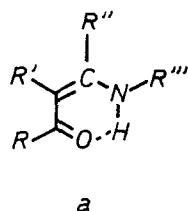
Pharmazeutisches Institut der Universität Bonn

(Received in Germany 6 July 1970; received in UK for publication 19 July 1970)

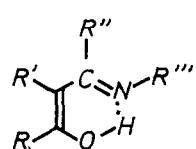
Durch Bestrahlung von Mannich-Basen des Typs 1, 2 oder 3 in Lösung erhält man Verbindungen, die um 2 H-Atome ärmer sind als die Ausgangsstoffe¹⁻⁵.



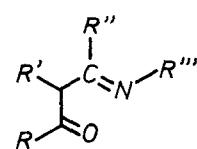
Für diese Photoprodukte, bei denen es sich um Azomethine handelt, lassen sich die tautomeren Formen a-c diskutieren:



a



b



c

Die UV-Absorptionen dieser Verbindungen liegen im langwelligsten UV-Bereich zwischen 360 - 400 nm. Als resonanzbegünstigte, energieärmste und damit stabilste Form bietet sich Formel b an.

Keno und Martell⁶⁾ untersuchen Schiffsche Basen aus β -Diketonen und aliphatischen Diaminen und bedienen sich dabei der Formulierung b. Dagegen zeigen Dudek und Mitarbeiter⁷⁻⁹⁾ auf der Basis NMR-spektroskopischer Messungen, daß die Keto-Amin-Struktur die bevorzugte ist.

Brown und Nonhebel¹⁰⁾ kommen durch ähnliche Untersuchungen zu demselben Ergebnis wie Dudek.

- 2 -

Hier stellt sich die Frage, ob die Struktur a auch bei hocharomatisch substituierten Verbindungen (V-IX) bestätigt werden kann. Durch die extrem hohe UV-Absorption der Verbindungen I-IX gewinnt b formal an Wahrscheinlichkeit, da sich in diesem Falle der Arylrest am Stickstoff voll an der Mesomerie des gesamten π -Systems beteiligen könnte. Dem entgegen steht die Tatsache, daß die Wasserstoffbrücke einer NH-Gruppe zur Carbonylgruppe stabiler ist als die in einer Enolimin-Struktur (b).

Zur Klärung dieser widersprüchlichen Argumentation wurde zunächst die IR- und UV-Absorption der aliphatisch substituierten Grundstruktur (XIV) gemessen. Das IR-Spektrum zeigt keine Anhaltspunkte für OH- oder NH-Valenzschwingungen. Während Acetylaceton das langwelligste UV-Maximum bei 270 nm besitzt, steigt bei einem Austausch der OH-Funktion gegen $-\text{NH}-\text{R}''$ (z.B. XIV) die Absorption um 42 nm auf 312 nm an. Da es sich bei XIV eindeutig um eine Keto-Enamin-Struktur handelt, müßte das IR-Spektrum die entsprechende C=O -Bande aufweisen. Das Spektrum enthält eine intensive Bande bei $1612 - 1605 \text{ cm}^{-1}$, die trotz ihrer stark bathochromen Verschiebung, einer Carbonylschwingung zugeordnet werden muß. Die IR-Spektren der hocharomatisch substituierten Verbindungen I-IX sind phänomenologisch sehr ähnlich (vergl. Tabelle).

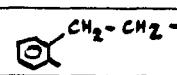
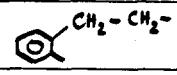
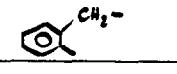
Bei aromatisch substituierter NH-Funktion (XIII) liegt die maximale UV-Absorption um 12 nm höher als bei XIV. Für eine volle mesomere Beteiligung des R'' -Aromaten an der Gesamtmesomerie des Moleküls (Struktur a) erscheint diese bathochrome Verschiebung zu gering.

Zur weiteren Beurteilung dieses Phänomens wurde die UV-Absorption von XIII und XV gemessen. Unter Berücksichtigung der Struktur b müßte der in Konjugation zum gesamten mesomeren System stehende Naphthylrest R''' gegenüber R'' = Phenyl (XIII) eine deutliche bathochrome Verschiebung hervorrufen. Das langwellige Maximum liegt aber für beide Verbindungen bei $\lambda = 324 \text{ nm}$.

Hieraus läßt sich ableiten, daß R''' nicht an der Gesamtmesomerie des Moleküls teilnimmt. Dasselbe gilt für V und VI; auch hier wird durch Einführung eines Naphthylrestes keine bathochrome Verschiebung erreicht, während der Austausch des Phenylrestes R von XI gegen R = Methyl bei XIII die Mesomerie stört und einen deutlichen hypsochromen Effekt zeigt ($356 \text{ nm} \longrightarrow 324 \text{ nm}$). Auf Grund der gemessenen Spektren und der aufgeführten Fakten kann geschlossen werden, daß alle in der Tabelle erfassten Verbindungen in derselben tautomeren Form vorliegen und daß es sich dabei um Struktur a handeln muß.

- 3 -

T a b e l l e

R	R'	R/R'	R''	R'''	IR >C=O_1 (cm $^{-1}$)	UV: λ_{\max} (log ϵ)	Verb. Nr.
-	-	-(CH ₂) ₃ -	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	1635-1633	208 254 369 (4,204/3,914/4,255)	I
-	-	-(CH ₂) ₄ -	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	1590-1585	208 239 365 (4,196/3,964/4,288)	II
-	-	-(CH ₂) ₅ -	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	1592-1588	208 240 360 (4,245/3,914/4,262)	III
-	-	-(CH ₂) ₆ -	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	1588-1584	208 240 361 (4,170/3,939/4,250)	IV
-	-	 CH ₂ -CH ₂ -	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	1614-1610	208 260 403 (4,380/4,155/4,332)	V
-	-	 CH ₂ -CH ₂ -	-C ₆ H ₅	-C ₁₀ H ₇	1612-1609	210 250 402 (4,643/4,155/4,230)	VI
-	-	 CH ₂ -	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	1636-1633	210 260 400 (4,322/4,254/4,240)	VII
-C ₆ H ₅	H	-	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	1593-1590	208 251 382 (4,362/4,196/4,439)	VIII
-C ₁₀ H ₇	H	-	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	1589-1585	212 374 (4,707 4,394)	IX
-C ₆ H ₅	H	-	-C ₆ H ₅	-CH ₂ -C ₆ H ₅	1597-1593	208 247 355 (4,250/4,064/4,340)	X
-C ₆ H ₅	H	-	-CH ₃	-C ₆ H ₅	1620-1612	208 246 356 (4,120/4,000/4,316)	XI
-C ₆ H ₅	H	-	-CH ₃	-CH ₂ -C ₆ H ₅	1612-1595	208 244 344 (4,130/3,914/4,286)	XII
-CH ₃	H	-	-CH ₃	-C ₆ H ₅	1602-1598	208 231 324 (3,886/3,819/4,307)	XIII
-CH ₃	H	-	-CH ₃	-CH ₂ -C ₆ H ₅	1614-1605	208 312 (3,699 4,250)	XIV
-CH ₃	H	-	-CH ₃	-C ₁₀ H ₇	1612-1600	222 324 (4,613 4,185)	XV

- 4 -

Die Möglichkeit c entfällt aus energetischen Gründen.

Herrn Dr. H. Wamhoff, Org.Chem. Institut der Universität Bonn danken wir für eine eingehende Diskussion.

L i t e r a t u r

- 1) H.J.Roth, E.Schumann, H.George u. F.Assadi, Tetrahedron Letters, 1968, 3433.
- 2) H.J.Roth u. H.George, "Photoreaktionen von Anilino-benzyl-cyclanonen", Arch.Pharmaz., im Druck.
- 3) H.J.Roth u. H.George, "Photoreaktionen von Anilino-benzyl-alkyl-aryl-Ketonen", Arch.Pharmaz, im Druck.
- 4) H.J.Roth u. F.Assadi, "Photoreaktionen von Tetralon- und Indanon-Mannichbasen", Arch.Pharmaz., im Druck
- 5) H.J.Roth u. I.Allmer, "Photoreaktionen von Sulfonamid-Mannichbasen", im Druck.
- 6) K.Keno u. A.E.Martell, J.Phys.Chem. 59, 998 (1955).
- 7) G.O.Dudek u. R.H.Hohn, J.Am.Soc. 83, 2099 (1961).
- 8) G.O.Dudek u. G.Volpp, Ibid. 85, 2697 (1963).
- 9) G.O.Dudek u. E.P.Dudek, Ibid. 86, 4283 (1964).
- 10) N.M.D. Brown u. D.C.Nonhebel, Tetrahedron Letters, 24, 5655 (1968)