

# KONJUGIERTE ENAMINE—III<sup>a</sup>

## SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR STRUKTUR CIS-FIXIERTER, CYCLISCHER $\beta$ -ENAMINOESTER UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG INTERNER WASSERSTOFFBRÜCKEN

H. W. DÜRBECK und L. L. DUTTKA

Zentralinstitut für Analytische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, D-517 Jülich, BRD

(Received in Germany 16 March 1973; Received in the UK for publication 7 August 1973)

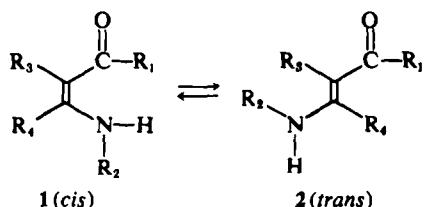
**Zusammenfassung**—Die IR- und NMR-Spektren *cis*-fixierter, cyclischer  $\beta$ -Enaminoester vom Typ der 1-Amino-2-alkoxycarbonyl-cycloalkene-(1) werden beschrieben und eingehend diskutiert: Die IR-Spektren der unsubstituierten  $\beta$ -Enaminoester zeigen eindeutig, dass zwischen der 1-ständigen Aminogruppe und dem Estercarbonyl keine interne Wasserstoffbrücke existiert. Hingegen weisen die Spektren der N-substituierten Verbindungen auf eine Chelatbrücke hin, deren Stärke mit steigender Kettenlänge des Stickstoffsubstituenten zunimmt. Die NMR-Spektren der unsubstituierten Enamine bestätigen das Fehlen einer Wasserstoffbrücke. Andererseits können die paramagnetisch verschobenen NH-Signale der N-substituierten Verbindungen auf eine Chelatbrücke zurückgeführt werden.

**Abstract**—The IR and NMR spectra of *cis*-fixed cyclic  $\beta$ -enaminoesters of the 1-amino-2-alkoxycarbonyl-cycloalkene-(1) type are described and discussed in detail. For N-substituted  $\beta$ -enaminoesters characteristic absorption bands in the IR definitely prove the existence of internal H-bonding. However, the corresponding data for the unsubstituted compounds exclude an internal H-chelate between the amino group in position 1 and the estercarbonyl. The NMR spectra of the unsubstituted enamines confirm the absence of H-bonds. On the other hand the paramagnetically shifted N—H signals of the N-substituted compounds can be attributed to an internal chelate. The strength of the internal H-bond is largely determined by inductive and mesomeric effects of the nitrogen-substituents as well as from the polarizability of the C=O group.

Die Frage, welche Molekelparameter oder Solvatstrukturen die bevorzugte Ausbildung des *cis*(1)- oder des *trans*(2)-Isomeren in einem isomeriefähigen Enaminsystem (1 $\rightleftharpoons$ 2) beeinflussen, ist bis heute ungeklärt.

Bei offenkettigen Enaminen vom Typ des  $\beta$ -Aminocrotonesters war man zunächst der Ansicht, dass das *cis*-Isomere durch eine starke intramolekulare Wasserstoffbrücke stabilisiert würde<sup>1</sup> und daher bevorzugt gebildet werden müsste. Diese Annahme ergab sich aus der Lage der Carbonylbande im IR-Spektrum, die gegenüber einer normalen Estercarbonylschwingung bei 1720/cm um 50–70 cm<sup>−1</sup> bathochrom verschoben ist.

Wie wir jedoch zeigen konnten, reicht die Be- trachtung des Carbonylschwingungsbereiches allein nicht aus, um eine Entscheidung darüber zu fällen, ob eine interne Wasserstoffbrücke vorliegt oder nicht; denn auch Enamine mit tertiärer Aminogruppe, Verbindungen also, die keine internen H-Brücken ausbilden können, zeigen bathochrome Verschiebungen in der gleichen Größenordnung.<sup>2,3</sup> Da weiterhin bei IR- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen an über 50 offenkettigen<sup>2</sup> und he-



terocyclischen<sup>4</sup>  $\beta$ -Enaminoestern mit unsubstituierter Aminogruppe kein Hinweis auf das Vorliegen einer Chelatbrücke ermittelt werden konnte, haben wir *cis*-fixierte, d.h. sterisch zur Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrücken prädestinierte  $\beta$ -Enaminoester synthetisiert, um die widersprüchlichen Meinungen einer weitgehenden Klärung zuzuführen.

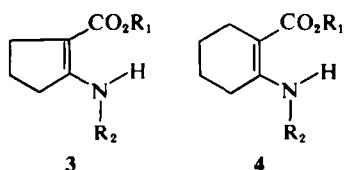
Als Modellsubstanzen dienten N-alkylierte und -arylierte 1-Amino-2-alkoxy-cyclopentene-(1) (3) bzw. cyclohexene-(1) (4).

### ERGEBNISSE

#### 1. IR-Spektren

Bei der Betrachtung der IR-Spektren sind im wesentlichen zwei Wellenzahlbereiche von Bedeutung: 1. 3500–3000 cm<sup>−1</sup> ( $\nu_{NH_2}$ -Schwingungen) 2.

<sup>a</sup> II. Mitteilung, vgl. loc. cit. 4.



3 4

$R_1$  = Me, Et, Bu, Hex  
 $R_2$  = H, Alkyl, Aryl

1700–1500 cm<sup>-1</sup> (Enamincarbonylschwingungen)

1.1. Wie Tabelle 1 zeigt, treten die asymmetrischen

bzw. symmetrischen  $\nu_{NH_2}$ -Banden von **3a-d** und **4a** in Lösung ( $CDCl_3$  und  $CCl_4$ ) bei ca. 3500 bzw. 3350 cm<sup>-1</sup> auf. Hinsichtlich ihrer Lage sind diese Absorptionsbanden charakteristisch für nicht chelatisierte  $NH_2$ -Gruppen, da sie sich nur unwesentlich von den  $\nu_{NH_2}$ -Banden freier, d.h. weder intern noch intramolekular assoziierter Amine bzw. Amide unterscheiden.

1.2. Bei den N-substituierten  $\beta$ -Enaminoestern **3e-u** und **4b-i** beobachtet man dagegen nur eine Bande, die in den Bereich von 3340–3220 cm<sup>-1</sup> verschoben

Tabelle 1

$R_1$	$R_2$	IR-Daten (Werte in cm <sup>-1</sup> )					Lit
		Lsgm.	$\nu_{NH}$	$E_1$	$E_2$	$E_3$	
<b>3a</b> CH <sub>3</sub>	H	$CDCl_3$	3500 3360	1660	1620	1550	
<b>b</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	$CCl_4$	3510 3360	1670	1622	1540	
<b>c</b> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	$CDCl_3$	3505 3355	1660	1618	1550	
<b>d</b> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	$CDCl_3$	3500 3360	1660	1620	1550	
<b>e</b> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	$CDCl_3$	3340	1648		1595	
<b>f</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	$CDCl_3$	3335	1645		1595	
<b>g</b> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	$CCl_4$	3325	1658		1610	
<b>h</b> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	$CCl_4$	3330	1660		1610	
<b>i</b> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	$CCl_4$	3325	1660		1610	
<b>k</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$CDCl_3$	3320	1645		1590	
		$CCl_4$	3320	1658		1600	
<b>l</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	$CDCl_3$	3310	1645		1590	
		$CCl_4$	3315	1657		1600	
<b>m</b> CH <sub>3</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	$CDCl_3$	3320	1650		1595	
<b>n</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	$CDCl_3$	3320	1645		1590	
		$CCl_4$	3315	1657		1600	
<b>o</b> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	$CCl_4$	3305	1658		1600	
<b>p</b> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	$CCl_4$	3310	1658		1600	
<b>q</b> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	$CCl_4$	3315	1655		1605	
<b>r</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	$CDCl_3$	3300	1640		1590	
		$CCl_4$	3300	1655		1595	
<b>s</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$CDCl_3$	3320	1645		1595	6
		$CCl_4$	3315	1653		1595	
<b>t</b> CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$CHCl_3$	3290	1648		1610	
<b>u</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$CHCl_3$	3290	1640	1610	1595	1570
		$CCl_4$	3275	1650	1610	1595	1575
<b>4a</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	$CDCl_3$	3490 3330	1655	1610	1530	
		$CCl_4$	3505 3340	1665	1610	1530	
<b>b</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	$CDCl_3$	3290	1640		1590	
<b>c</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$CDCl_3$	3260	1630		1590	
		$CCl_4$	3250	1638		1590	
<b>d</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	$CDCl_3$	3260	1630		1590	
		$CCl_4$	3260	1643		1595	
<b>e</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	$CDCl_3$	3260	1631		1590	
		$CCl_4$	3255	1640		1590	
<b>f</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	$CDCl_3$	3240	1630		1590	
		$CCl_4$	3235	1645		1590	
<b>g</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$CDCl_3$	3270	1630		1590	
		$CCl_4$	3270	1645		1595	
<b>h</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$CDCl_3$	3240	1635	1610	1590	1580
		$CCl_4$	3220	1650	1610	1590	1580
<b>i</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$CCl_4$	3255	1650		1605	

ist\* und daher eindeutig auf die  $\nu_{\text{NH}}$ -Schwingung einer assoziierten Aminogruppe zurückgeführt werden kann.<sup>3,5</sup> Hierbei sind die Verschiebungen der Cyclopentenderivate **3e-u** generell kleiner als die der entsprechenden 6-Ringverbindungen **4b-i**.  
 1.3. Die für **3a-d** und **4a** zwischen 1700 und 1500  $\text{cm}^{-1}$  auftretenden drei Absorptionsbanden annähernd gleicher Intensität (Enaminesterbanden I, II und III<sup>2,3,4</sup>) resultieren aus Gruppenfrequenzen<sup>7</sup>

von  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ,  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  und  $\delta_{\text{NH}}$ ; d.h. es handelt sich um gekoppelte Schwingungen der  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{C}=\text{C}$ ,  $-\text{C}=\text{N}$ - und  $\text{NH}_2$ -Gruppe.<sup>4,8</sup> Hierbei repräsentiert die Enaminesterbande I eine nahezu reine Carbonylschwingung,<sup>9</sup> für die Beurteilung von Wasserstoffbrückenbindungen ist ihre Lage jedoch nur bedingt geeignet, da die Absorptionsfrequenz bereits durch Polaritätsänderungen des Lösungsmittels beträchtlich beeinflusst wird<sup>10</sup> (vgl. Tabelle 1).

\*Vgl. hierzu beispielsweise die  $\nu_{\text{NH}}$ -Schwingungen der unverbrückten N-substituierten Dimedonderivate (**5b-g**).

1.4. Die Verbindungen **3e-u** und **4b-i** zeigen im Estercarbonylschwingungsbereich lediglich zwei intensive Absorptionsbanden. Ob es sich hierbei wiederum um Gruppenfrequenzen handelt, ist ungeklärt und Gegenstand derzeitiger Untersuchungen.

## 2. NMR-Spektren

Konkrete Aussagen über die Existenz von internen Chelatbrücken erhält man bei der Diskussion der NMR-Spektren nur aus der Lage der NH-Signale. Für **3a-d** und **4a** beobachtet man die breiten Resonanzsignale der Aminprotonen zwischen 5,6 und 6 ppm (Halbwertsbreite ca. 10 Hz) (vgl. Tabelle 2); ihre chemische Verschiebung resultiert aus der unmittelbaren Nachbarschaft der Enamin-carbonyl-Gruppierung und ist für konjugierte primäre Aminogruppen typisch. Bei N-Methylierung (vgl. **3e-i** und **4b**) erfolgt eine sprunghafte Verschiebung des NH-Signals um 1,6-2,8 ppm nach tiefem Feld, die dann mit steigen-

Tabelle 2

NMR-Daten konjugierter Enamine Werte in ppm					
	Lsgm.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	NH	Lit
<b>3a</b>	CCl <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	H	5,7	
<b>b</b>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	5,62	
<b>c</b>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	5,82	
<b>d</b>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	5,78	
<b>e</b>	CCl <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	7,20	
<b>f</b>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	7,21	
	CDCl <sub>3</sub>			7,08	
<b>g</b>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	7,21	
<b>h</b>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	7,22	
<b>i</b>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	7,22	
<b>k</b>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7,24	
<b>l</b>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7,30	
<b>m</b>	CCl <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	7,38	
<b>n</b>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	7,34	
<b>o</b>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	7,38	
<b>p</b>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	7,38	
<b>q</b>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	7,38	
<b>r</b>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	7,45	
<b>s</b>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7,90	6 δ = 8,85
<b>t</b>	CCl <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	9,65	
	CDCl <sub>3</sub>			9,57	
<b>u</b>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	9,69	
	CDCl <sub>3</sub>			9,58	
<b>4a</b>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	6,05	
	CDCl <sub>3</sub>			6,0	
<b>b</b>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	8,82	
	CDCl <sub>3</sub>			8,78	
<b>c</b>	CDCl <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	8,81	
<b>d</b>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	8,90	
<b>e</b>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	8,91	
<b>f</b>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	9,05	
<b>g</b>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	9,45	
<b>h</b>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10,78	
	CDCl <sub>3</sub>			10,88	
<b>i</b>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	9,11	

der Kettenlänge des Stickstoffsubstituenten noch stetig zunimmt.\*

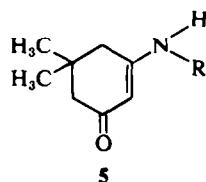
Als Beweis für die Existenz einer internen Wasserstoffbrücke sind derartige Verschiebungen jedoch nicht absolut zwingend, da auch mesomere und induktive Effekte der Substituenten die Lage des NH-Signals entscheidend beeinflussen können.†

Generell lässt sich eine paramagnetische Verschiebung jedoch im Sinne einer N-H-Aziditätserhöhung interpretieren; diese Erhöhung schafft wiederum günstigere Voraussetzungen für die Bildung einer Wasserstoffbrücke.

### DISKUSSION

#### 1. $\beta$ -Enaminoester mit unsubstituierter Aminogruppe

Ein Vergleich der in den Tabellen 1 und 2 wiedergegebenen Werte mit den entsprechenden Daten für einige *trans*-fixierte Enamine vom Typ des 3-Amino-5, 5-dimethyl- $\Delta^2$ -cyclohexenons-(1) 5 (vgl. Tabelle 3) zeigt eindeutig,



dass die *cis*-fixierten  $\beta$ -Enaminoester 3a-d und 4a mit unsubstituierter Aminogruppe keine intramolekularen Wasserstoffbrücken bilden ( $\nu_{NH_2}$ -Banden bei ca. 3500 und 3360  $\text{cm}^{-1}$ ; NH-Signale bei 5.6 bzw. 6 ppm). Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den Resultaten von WAMHOFF et al.,<sup>4</sup> die bei einer Vielzahl von unsubstituierten heterocyclischen  $\beta$ -Enaminoestern ebenfalls keinen Hinweis auf eine Chelatisierung auffinden konnten.

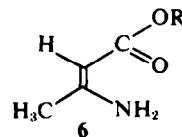
\*Die NH-Signale der 6-Ringenamine 6b-i treten grundsätzlich bei höheren  $\delta$ -Werten auf.

†Vgl. hierzu beispielsweise die NH-Resonanzen aliphatischer und aromatischer Amine.<sup>11,12</sup>

Im Falle einer Verbrückung sollten im NMR-Spektrum zwei verschiedene NH-Signale auftreten, wie beispielsweise bei 4-Amino- $\Delta^3$ -pentenon-(2) (NH-Signale bei  $\delta = 9.78$  und 6.75 ppm in  $\text{CDCl}_3$ ). Da die Integration der bei 5.6 bzw. 6 ppm auftretenden Signale von 3a-d bzw. 4a jedoch genau zwei Protonen ergibt, kann hier der Anteil der chelatisierten Form lediglich unterhalb der Nachweisgrenze der spektroskopischen Methoden liegen.

Wir nehmen an, dass bei diesen Verbindungen die Estergruppe nur teilweise an der Mesomerie des Enaminsystems beteiligt ist und daher nicht in ausreichendem Masse als Akzeptor für eine Wasserstoffbrücke zur Verfügung steht.

Die für den  $\beta$ -Aminocrotonsäureäthylester (6) diskutierte chelatisierte *cis*-Form scheint zunächst nicht in das generelle Schema zu passen.<sup>14,15</sup> Wie das NMR-Spektrum des entsprechenden Europiumkomplexes jedoch eindeutig zeigt, liegt 6 auch in der *cis*-Form unverbrückt vor; man erhält nur ein NH-Signal, dessen Integration zwei Protonen ergibt. Eine kritische Durchsicht der experimentellen Angaben der zitierten Autoren legt den Schluss nahe, dass möglicherweise zwischenmolekulare Wasserstoffbrücken oder messbare Anteile von protoniertem 6<sup>16</sup> eine interne Chelatisierung vorgetäuscht haben.



#### 2. N-substituierte $\beta$ -Enaminoester N-alkylierte Verbindungen

Beim Übergang zu den N-alkylierten Verbindungen 3e-s, 4b-f und 4i beobachtet man mit steigender Kettenlänge des Stickstoffsubstituenten eine immer stärker werdende intramolekulare Wasserstoffbrücke. Dies zeigt sich in eindeutiger Weise an der bathochromen Verschiebung der  $\nu$ -NH-Bande und der Enaminesterbande I im IR (vgl. Tabelle 1) sowie an dem beträchtlichen paramagnetischen

Tabelle 3

#### NMR-, IR- und UV-Signale N-substituierter Dimedone

R	NMR( $\text{CDCl}_3$ )		IR in $\text{CCl}_4$		UV (Methanol) (nm)	Lit
	NH ( $\delta$ ppm)	( $\nu$ ppm)	NH ( $\nu$ $\text{cm}^{-1}$ )	E <sub>1</sub> ( $\text{cm}^{-1}$ )		
5a H	5.95		3505	1590	285	23
			3405			
b $\text{CH}_3$	4.8		3400	1590	288	15
c $\text{C}_2\text{H}_5$	4.52		3420	1580	291	
d $\text{n-C}_4\text{H}_9$	4.41		3420	1580	293	
e $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$	4.40		3420	1610	291	23
f $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	4.8		3420	1580	290	17a
g $\text{C}_6\text{H}_5$	6.62		3400	1610	308	

shift des NH-Signals im NMR (vgl. Tabelle 2).\* Diese Befunde stehen in Einklang mit den experimentellen Daten offenkettiger N-substituierter  $\beta$ -Enaminoester, bei denen vorwiegend eine chelatisierte *cis*-Form diskutiert wird.<sup>3,17,17a,17b</sup>

Im Vergleich zu den unsubstituierten Enaminen sind die Ergebnisse zunächst überraschend, denn ein Alkylsubstituent sollte auf Grund seines negativen Feldeffektes (-F-Effekt) die Elektronendichte am Stickstoff erhöhen, dementsprechend die NH-Acidität vermindern und so die Bildung einer Wasserstoffbrücke erschweren.

Diesen Vorstellungen entsprechen z.B. die N-substituierten Dimedonderivate **5**, bei denen mit steigender Kettenlänge des Substituenten R<sub>2</sub> eine zunehmende diamagnetische Verschiebung der NH-Signale bei konstanter Frequenz der  $\nu$ -NH-Bande (ca. 3410 cm<sup>-1</sup>) beobachtet wird (vgl. Tabelle 3).

Hieraus folgt auch andererseits, dass lediglich die Absorptionsfrequenzen der NH-Valenzschwingung als eindeutiges Kriterium für die Existenz von Chelatbrücken angesehen werden können, da ihre Lage durch Ladungsänderungen der Oszillatortome weitgehend unbeeinflusst bleibt und lediglich durch Änderung des Bindungs- oder Assoziationszustandes verschoben wird.

Zur Deutung der experimentellen Daten der Substanzen **3e-s** und **4b-f** nehmen wir an, dass die durch den Substituenten R<sub>2</sub> induzierte negative Überschussladung, also ein  $\delta^-$ , über das gesamte Enaminresonanzsystem nahezu vollständig auf die Estergruppe übertragen wird, deren Polarität nunmehr ausreicht, um als Akzeptor für eine Wasserstoffbrücke zu fungieren. Diese Vorstellungen konnten inzwischen durch ESCA-Messungen bestätigt werden.<sup>18</sup> Je grösser der vom Substituenten dem System angebotene Ladungsanteil ist, umso stärker muss demnach die Wasserstoffbrücke sein, ein Ergebnis, das mit den Vorstellungen über den zunehmenden-F-Effekt von Alkylgruppen mit steigender Kettenlänge weitgehend übereinstimmt.<sup>19,20</sup>

### N-arylierte Verbindungen

Bei den Arylderivaten **3t-u** und **4h** wirken sich der mesomere und der induktive Effekt der Arylgruppe polaritätssteigernd auf die NH-Bindung aus (Abnahme der magnetischen Abschirmung; NMR-Signale bei  $\delta = 9.7$  bzw. 10.7 ppm). Sie sollten daher eine Wasserstoffbrückebildung erheblich

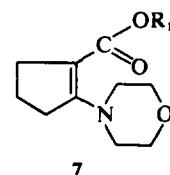
begünstigen. Da jedoch gleichzeitig der Carbonylsauerstoff infolge des Elektronensogs der Phenylgruppe an Elektronen verarmt, resultiert lediglich eine Wasserstoffbrücke von der Stärke der N-Cyclohexylverbindung **3r** bzw. **4f** (vgl.  $\nu$ -NH und E<sub>i</sub> in Tabelle 1).<sup>18</sup>

### 3. Einfluss der Ringgrösse

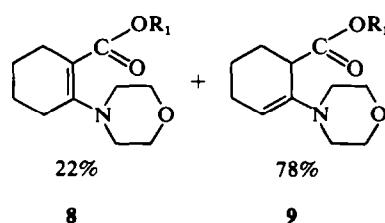
Die 6-Ring-Enamine **4b-i** zeigen grundsätzlich grössere Verschiebungen der spektralen Signale als die entsprechenden 5-Ringverbindungen **3e-u**. Dieses Verhalten steht in enger Beziehung zu den unterschiedlichen Bindungswinkeln der Cyclo-olefine, die bei den Cyclopentenderivaten (3) mit 126° um etwa 6° gegenüber den normalen sp<sup>2</sup>-Bindungswinkeln der Cyclohexenverbindungen (4) aufgeweitet sind.

Experimentelle Beweise für diesen zunächst nur aus Modellbetrachtungen abgeleiteten Zusammenhang ergeben sich aus den unterschiedlichen Kopplungskonstanten der Vinylprotonen von Cyclopentenen ( $J = 5.1\text{--}7.0$  Hz) und Cyclohexenen<sup>21</sup> ( $J = 8.8\text{--}10.5$  Hz) sowie durch Betrachtungen der entsprechenden Morpholinverbindungen **7-9**.

Während das aus Morpholin und 2-Äthoxycarbonyl-cyclopantanon erhaltene einheitliche Produkt als normales Enamin (7) anzusprechen ist, erhält man bei der Kondensation von 2-Äthoxycarbonyl-cyclohexanon mit Morpholin zwei Verbindungen, die destillativ nicht voneinander trennbar sind. Zu 22% besteht dieses Gemisch aus dem erwarteten Enamin **8**, während die restlichen 78% auf Grund des NMR- und UV-Spektrums ( $\lambda_{\text{max}} = 210$  nm) als 2-Morpholino-3-äthoxycarbonyl-cyclohexen-(1) (**9**) identifiziert wurden† (vgl. Abb. 1).‡



7



22%

78%

8

9

Aus sterischen Gründen kann das erwartete Enamin **8** nur in untergeordnetem Massen entstehen; das System weicht dem durch die kleineren Bindungswinkel hervorgerufenen strukturellen Zwang durch bevorzugte Bildung der  $\Delta^1$ -Verbindung aus. Da bei

\*Im Gegensatz hierzu ist der Einfluss des Estersubstituenten R<sub>2</sub> vernachlässigbar klein.

†F. P. COLONNA<sup>22</sup> erhielt beim Umsatz von 1-Morpholino-cyclohexene-(1) mit Chlorameisensäure-äthylester die gleiche Isomerenzusammensetzung.

‡(IR-Spektrum: 1720 cm<sup>-1</sup> und 1646 cm<sup>-1</sup> (CO und HN=C=C von **9**); die für **8** charakteristischen Banden sind nicht eindeutig lokalisierbar)

den 5-Ringverbindungen ausschliesslich das normale Enamin 7 entsteht, kann ein derartiger sterischer Zwang hier nicht bestehen. Demnach müssen die Bindungswinkel an den C-Atomen 2 und 3 beim Cyclopenten grösser sein als bei Cyclohexen. Der hieraus resultierende grössere Abstand von Donor- und Akzeptorgruppe ( $\text{NH}-\text{R}_2$  bzw.  $-\text{CO}_2\text{R}_1$ ) führt daher zu einer generellen Schwächung der Wasserstoffbrücke und damit zu einer kleineren Verschiebung der NMR- und IR-Signale.

**Danksagung**—Für die sorgfältige Darstellung der Substanzen und die gewissenhafte Aufnahme der Spektren sei Frau S. Weisleder und Herrn R. Niehaus auch an dieser Stelle recht herzlich gedankt.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte: **IR**: PERKIN-ELMER 421 Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{CCl}_4$ . **NMR**: VARIAN T 60-Spektrometer Lösungsmittel  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CDCl}_3$ .

Die untersuchten Verbindungen waren käuflich oder wurden analog loc. cit.<sup>6,24,25</sup> hergestellt.

Die Darstellung von 1-Amino-2-äthoxycarbonyl-cyclopenten-(1) (3a), 1-Methylamino-2-äthoxycarbonyl-cyclopenten-(1) (3b) und 1-Methylamino-2-carbonylcyclohexen-(1) (4b) erfolgte analog loc. cit.<sup>24</sup> mit folgender Variation: In die äthanolische Lösung der entsprechenden  $\beta$ -Dicarbonylverbindung wurden Ammoniak oder amin bei Zimmertemperatur 10–12 Std. eingeleitet, nachfolgend 2 Std. unter Rückfluss gekocht, das Lösungsmittel abrotiert und der Rückstand aus verdünntem Äthanol umkristallisiert.

1-Amino-2-äthoxycarbonyl-cyclohexen-(1) (4a) 3 g Cyclohexanon-o-carbonsäure-äthylester werden in 50 ml 20%igem wässrigem Ammoniak emulgiert. Nach 5–6 Tagen kristallisiert das erwartete Produkt aus. Nach Abfiltrieren wird aus verdünntem Äthanol umkristallisiert.

**Generelle Methode zur Darstellung der N-substituierten Enamine** (3g–u und 4c–l). 5 g Cyclopentanon- oder Cyclohexanon-o-carbonsäureäthylester werden in 30 ml Benzol gelöst, mit einem 10% igem Überschuss des entsprechenden Amins versetzt und mit katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure 4 Std. am Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt. Anschliessend wird das Lösungsmittel abrotiert und der verbleibende Rückstand entweder fraktioniert oder aus verdünntem Äthanol umkristallisiert.

3-Amino-5,5-dimethyl- $\Delta^2$ -cyclohexenon (5a)<sup>24</sup> 5 g Dimedon werden in 50 ml Benzol gelöst und unter ständigem Einleiten von  $\text{NH}_3$  am Wasserabscheider erhitzt;

anschliessend wird das Lösungsmittel abrotiert und das Produkt durch Umkristallisieren gereinigt.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup>B. Witkop, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2873 (1956)
- <sup>2</sup>H. W. Dürbeck, *Zeitschr. Anal. Chem.* **235**, 43 (1968)
- <sup>3</sup>J. Dabrowski, *Spectrochim. Acta*, **19**, 475 (1963)
- <sup>4</sup>H. Wamhoff, H. W. Dürbeck und P. Sohár, *Tetrahedron* **27**, 5873 (1971)
- <sup>5</sup>C. N. R. Rao, *Application of Infrared Spectroscopy*, S. 247 u. 259, New York und London: Academic Press 1962
- <sup>6</sup>F. C. Pennington und H. D. Kehret, *J. Org. Chem.* **32**, 2034 (1967)
- <sup>7</sup>S. Hóly und P. Sohár, *Infravörös Spectroszkopia*, Müszaki Könyvkiadó (1968)
- <sup>8</sup>S. I. Mizushima, *Advances of Molecular Spectroscopy* (edited by Mangini) Pergamon Press, Oxford, 1962
- <sup>9</sup>J. Dabrowski und J. Terpinski, *J. Org. Chem.* **31**, 2159 (1966)
- <sup>10</sup>M. Horák und J. Moravec, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* **36**, 2757 (1971)
- <sup>11</sup>Varian Katalog, Spektren Nr. 37, 89, 171, 172, 220
- <sup>12</sup>H. Suhr, *Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie*, S. 111, Springer Verlag, Berlin, 1965
- <sup>13</sup>G. O. Dudek und R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2099 (1961)
- <sup>14</sup>A. Gomez Sanches, M. Tena Aldave und U. Scheidegger, *J. Chem. Soc. (C)* 2570, (1968)
- <sup>15</sup>G. O. Dudek, *J. Org. Chem.* **30**, 548 (1965)
- <sup>16</sup>H. Wamhoff, *Tetrahedron* **26**, 3849 (1970)
- <sup>17</sup>G. O. Dudek und G. P. Volpp, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2697 (1963)
- <sup>18</sup>G. O. Dudek und R. H. Holm, *Ibid.* **84**, 2691 (1962)
- <sup>19</sup>R. Huisgen, K. Herbig, A. Siegl und H. Huber, *Chem. Ber.* **99**, 2526 (1966)
- <sup>20</sup>H. W. Dürbeck und L. L. Duttka (unveröffentlicht)
- <sup>21</sup>H. Wamhoff, G. Höffer, H. Lander und F. Korte, *Liebigs Ann. Chem.* **722**, 12 (1969)
- <sup>22</sup>A. Schüttler, U. Kraatz, H. Wamhoff und F. Korte, *Tetrahedron* **28**, 4871 (1972)
- <sup>23</sup>D. H. Williams und J. Fleming, *Spektroskopische Methoden in der org. Chemie*, S. 112, Thieme Verlag, Stuttgart, 1971
- <sup>24</sup>F. P. Colonna, G. Pitacco und E. Valentini, *Tetrahedron* **27**, 5481 (1971)
- <sup>25</sup>D. L. Ostercamp, *J. Org. Chem.* **35**, 1632 (1970)
- <sup>26</sup>W. Dieckmann, *Liebigs Ann. Chem.* **317**, 37 (1901)
- <sup>27</sup>F. Zymalkowski und H. Rimek, *Arch. Pharm.* **294**, 759–765 (1961)
- <sup>28</sup>R. Mayer in *Neuere Methoden der präparativen org. Chemie* Bd. II, S. 86, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1960