

Die Bromierung von Push-Pull-Olefinen 1: Die Struktur von 2-Brom-3-dialkylamino-acrylderivaten ^{*,**}

G. Rihs ^{***}

CIBA-GEIGY AG, Basel

A. Niederhauser, A. Sterchi und M. Neuenschwander ^{****}

Institut für Organische Chemie der Universität Bern

Summary

NMR-evidence concerning the configuration of 2-bromo-3-dialkylaminoprop-2-en-1-al and similar push-pull-olefins has been confirmed by X-ray-analysis of 2-bromo-3-dimethylamino-prop-2-en-1-al (3a) and 1-bromo-1-nitro-2-dimethylamino-ethylene (3g). Both compounds contain the push- and pull-substituents in trans-position.

Einleitung

2-Brom-3-dialkylamino-acrylderivate (3) sind als Vorstufen zur Synthese von Push-Pull-Acetylenen (4) [2] von präparativem Interesse. Sie können durch Bromierung der entsprechenden 3-Dialkylamino-acrylderivate

(1) über die Hydrobromide (2) mit sehr guten Ausbeuten dargestellt werden [3]. Bei dieser Synthese waren die folgenden Fragen noch nicht geklärt:

- die Konfiguration der Brom-Push-Pull-Olefine (3);
- die Konstitution der Hydrobromide (2)¹;
- der sterische Verlauf sowie der Mechanismus der Reaktion.

Wir berichten im folgenden über die Bestimmung der Konfiguration der Brom-Push-Pull-Olefine (3).

Nr.	X	R	R'	Nr.	X	R	R'
(3a)	C	H	CH ₃	(3b)	C	H	C ₂ H ₅
(3c)	C	CH ₃	CH ₃	(3d)	C	CH ₃	C ₂ H ₅
(3e)	C	OCH ₃	CH ₃	(3f)	C	OCH ₃	C ₂ H ₅
(3g)	N [⊕]	O [⊖]	CH ₃	(3h)	N [⊕]	O [⊖]	C ₂ H ₅

NMR-Hinweise auf die Konfiguration der Bromolefine (3)

Die NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion (1) →→ (3) zeigt, dass innerhalb der NMR-Nachweisgrenze bei 0°C nur ein Bromolefin (3a) bis (3e) ge-

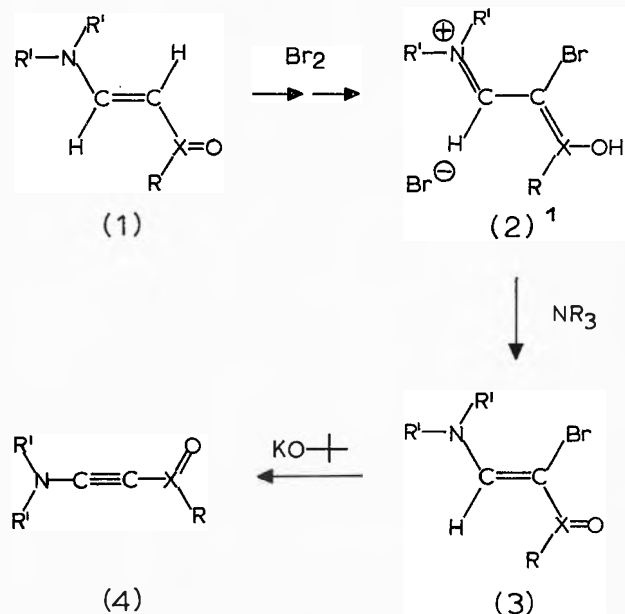
* Eingegangen am 24. November 1975

** 10. Mitteilung über substituierte Aminoacrylderivate. 9. Mitteilung [1]

*** G. Rihs, Zentrale Forschung, Abteilung Physik/Röntgenkristallographie, CIBA-GEIGY AG, CH-4002 Basel

**** M. Neuenschwander, Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Erlachstrasse 9a, CH-3012 Bern

bildet wird. Dasselbe Ergebnis erhält man bei der Synthese von (3a) bei Temperaturen unterhalb -40°C . Damit wird wahrscheinlich, dass die Umsetzung (1) \rightarrow (3) unter kinetischer Kontrolle stereospezifisch zu einem Isomeren der Konstitution (3) führt.



Vergleicht man die $^1\text{H-NMR}$ -Signallagen der Vinylprotonen mit den nach der Regel von Simon [4] berechneten Werten, so ergeben sich für die Ketone (3c) und (3d) sowie für die Ester (3e) und (3f) Hinweise dafür, dass H und Br trans-konfiguriert sind. Dagegen kann für die Aldehyde (3a) und (3b) keine sichere Entscheidung getroffen werden, während die Inkremente der Nitrogruppe unbekannt sind.

Anordnung von H und Br	Signallage des Vinylprotons					
	(3a)	(3b)	(3c)	(3d)	(3e)	(3f)
Berechnet cis	7,58		7,18		6,93	
trans	7,49		7,65		7,67	
Gefunden	7,22	7,20	7,70	7,78	7,77	7,83

In derselben Richtung weisen Kern-Overhauser-Experimente: Bestrahlt man während der Integration des Singulett des Vinylprotons das Signal des Restes R an der Carbonylgruppe mit einer Zusatzfrequenz, so resultiert ein deutlicher Nuclear-Overhauser-Effekt (NOE), der mit zunehmendem mittlerem Abstand der Gruppe R vom Vinylproton abnimmt. Damit wird wahrscheinlich, dass in den untersuchten Verbindungen (3a), (3c) und (3e) die Carbonylgruppe und das Vinylproton cis-konfiguriert sind.

Verbindung	(3a)	(3c)	(3e)
NOE	23%	13,5%	7,5%

¹ Die gezeichnete Konfiguration und Konformation von (2) ist willkürlich.

Zusammenfassend weisen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren darauf hin, dass die 2-Brom-3-dialkylamino-acrylderivate (3a) bis (3f) dieselbe Konfiguration aufweisen, wobei H und Br – bzw. Push- und Pull-Gruppe – je transständig angeordnet sind. Dagegen können über die 1-Brom-1-nitro-2-dialkylamino-äthylene (3g) und (3h) keine Aussagen gemacht werden.

Konfigurationsbeweis der Bromolefine (3a) und (3g) durch Röntgenstrukturanalyse²

Die zur Untersuchung verwendeten Einkristalle wurden, ihrer Instabilität wegen, in Glasröhrchen eingeschlossen. Die Bestimmung der Zellkonstanten sowie die Intensitätsmessungen erfolgten mit Hilfe eines computergesteuerten Vierkreisdiffraktometers Picker-FACS-I mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung und Zr-Filter.

(3a) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P_{2_1/c}$ mit $a = 9,160 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $b = 10,608 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 14,420 \pm 0,007 \text{ \AA}$, $\beta = 93,62 \pm 0,03^{\circ}$, $Z = 8$.

(3g) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe P_{nma} mit $a = 12,309 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $b = 6,690 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c = 8,442 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $Z = 4$, Molekülsymmetrie C_s .

Beide Strukturen wurden nach der klassischen Schweratommethode gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate mit anisotropen Temperaturfaktoren in mehreren Zyklen verfeinert³. Die Parameter konvergierten bei einem R -Faktor von 0,075 für (3a) und von 0,079 für (3g) für alle beobachteten Reflexe ($I > 2\sigma [I]$).

Die Konfigurationen der Molekeln (3a) und (3g) sind in den Abbildungen 1 bzw. 2 ersichtlich. In beiden Fällen sind H und Br trans-konfiguriert. Für die anisotrop schwingenden Atome sind die 20% Wahrscheinlichkeitsellipsoide dargestellt [5]. Die Standardabweichungen für die Bindungslängen liegen bei beiden Strukturen zwischen 0,03 und 0,04 Å , diejenigen der Bindungswinkel zwischen $1,5$ und 2° . Diese Werte liegen wegen der Instabilität der Kristalle und wegen der starken Absorption des Bromatoms relativ hoch (Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen). Innerhalb der Messgenauigkeit zeigen die beiden kristallographisch unabhängigen Molekeln von (3a) keine signifikanten Unterschiede. (3g) besitzt C_s -Symmetrie, die beiden Molekeln von (3a) sind innerhalb der Fehlergrenzen planar.

² Zur Züchtung von Kristallen wurden bei 20°C gesättigte Lösungen von (3a) bzw. (3g) in Essigester unter Stickstoff allmählich auf -16°C abgekühlt. Nach dem Absaugen des Essigesters erhielt man praktisch farblose Nadeln von (3a) mit Smp. 66 bis $66,5^{\circ}\text{C}$ bzw. gelbe Nadeln von (3g) mit Smp. 123 bis $123,5^{\circ}\text{C}$.

³ Die verwendeten Programme wurden von Herrn Dr. H. C. Mez, CIBA-GEIGY AG, geschrieben.

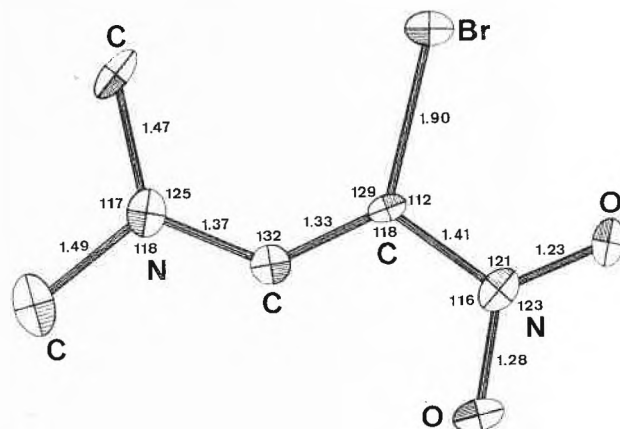
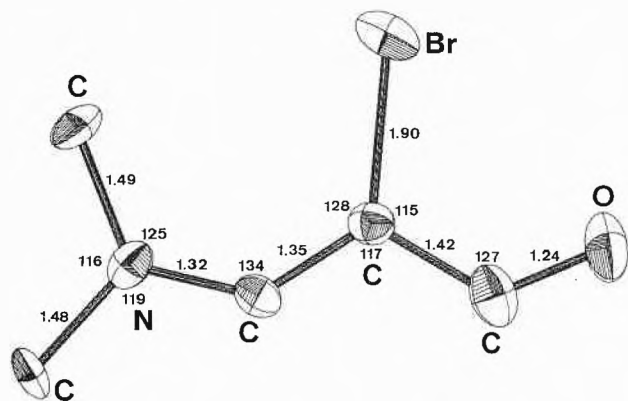


Abb. 2: Molekülstruktur von (3g) mit Bindungslängen (Å) und Bindungswinkeln (°)

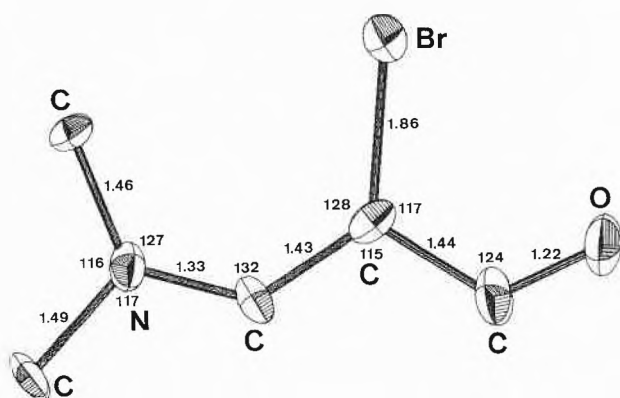


Abb. 1: Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Molekeln von (3a) mit Bindungslängen (Å) und Bindungswinkeln (°)

Literaturverzeichnis

- 1 A. Niederhauser, G. Bart und M. Neuschwander: *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 2427.
- 2 M. Neuschwander und K. Hafner: *Angew. Chem.* 80 (1968) 444; *Angew. Chem. internat. Edit.* 7 (1968) 460; A. Niederhauser und M. Neuschwander: *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 1331; A. Niederhauser, A. Frey und M. Neuschwander: *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 944.
- 3 K. Hafner und M. Neuschwander: *Angew. Chem.* 80 (1968) 443; *Angew. Chem. internat. Edit.* 7 (1968) 459; H. J. Gais, K. Hafner und M. Neuschwander, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 2641.
- 4 C. Pascual, J. Meier und W. Simon: *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 164.
- 5 C. K. Johnson: ORTEP, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965.