

- [34] J. N. Murrell, «The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules», S. 168 (Methuen & Co Ltd., London 1963).
 [35] K. Seibold & H. Labhart, private Mitteilung.
 [36] J. R. Swenson & R. Hoffmann, *Helv.* 53, 2331 (1970).
 [37] R. J. Wratten, *Chem. Phys. Letters* 1, 667 (1968).
 [38] J. Kuhn, Dissertation, Universität Zürich, noch unveröffentlicht.
 [39] H. P. Gervais & A. Rassat, *Bull. Soc. chim. France* 1961, 743.
 [40] G. Jacob, G. Ouisson & A. Rassat, *Bull. Soc. chim. France* 1959, 1374.
 [41] R. Bucourt, private Mitteilung.

64. Eine photochemisch ausgelöste Reduktion von N-Nitrosomorpholin

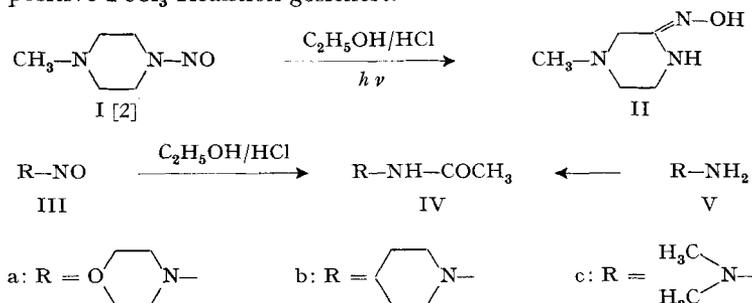
von H. P. Härter, M. Neuenschwander und O. Schindler

Forschungsinstitut Dr. A. Wander A.G. und Institut für Organische Chemie der Universität, Bern

(21. I. 71)

Zusammenfassung: N-Nitroso-N'-methyl-piperazin (I) lagert sich bei der Bestrahlung in alkoholischer Salzsäure in 1-Methyl-3-oximino-piperazin (II) um. Dagegen entsteht aus N-Nitrosomorpholin (IIIa) unter gleichen Bedingungen N-Acetamidomorpholin (IVa). Acetylhydrazide des Typs IV liegen bei Raumtemperatur als Gemische zweier Rotamerer vor, deren Verhältnis stark lösungsmittelabhängig ist. In $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ wurden Koaleszenztemperaturen und freie Aktivierungsenthalpien der Rotation um die CO–N–Bindung bestimmt.

N-Nitrosamine sind photochemisch ausgelösten Umlagerungsreaktionen zugänglich: In Gegenwart eines Protonendonators werden dabei substituierte Amidoxime und das dem Nitrosamin zugrunde liegende Amin erhalten [1]. Diesem Schema folgt z. B. N-Nitroso-N'-methyl-piperazin (I) [2]; die Konstitution des resultierenden Amidoxims II ist durch Analysenergebnisse, spektroskopische Daten (NMR., IR.) sowie die positive FeCl_3 -Reaktion gesichert.



Einen von diesem Schema abweichenden Verlauf nimmt die Reaktion mit N-Nitrosomorpholin (IIIa) [3]: In äthanolischer Lösung enthaltend 1,1 Äquival. HCl wird neben Morpholin eine kristalline Neutralsubstanz der Summenformel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ gebildet.

Das NMR.-Spektrum zeigt in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ bei 36° Signale in den Bereichen 8,2 – 9,0, 3,5 – 3,8, 3,6 – 2,9 und 1,7 – 2,0 ppm im Intensitätsverhältnis 1:4:4:3. Lage und Intensität der Multiplette bei ca. 3,65 und 2,75 ppm schliessen eine Struktur

Tabelle 1. Lösungsmittelabhängigkeit des Rotamerenverhältnisses A/B¹⁾ bei 30°

Lösungsmittel ^{a)}	IV-a		IV-b		IV-c		Konz. (Mol/l)	A/B	
	Konz. (Mol/l)	$\delta\text{CH}_3\text{-C}$ (ppm) A/B	Konz. (Mol/l)	$\delta\text{CH}_3\text{-C}$ (ppm) A/B ^{b)}	Konz. (Mol/l)	$\delta\text{CH}_3\text{-C}$ (ppm) A/B			
CCl_4	– ^{c)}	–	0,72	1,97	1,79	1,97	1,01	1,78	79/21
CH_2Cl_2	0,72	2,07	0,75	2,04	1,83	2,04	1,05	1,83	66/34
CDCl_3	0,74	2,12	0,73	2,10	1,89	2,12	1,06	1,90	59/41
CD_3CN	0,45	2,02	–	–	–	2,00	1,00	1,77	52/48
$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	0,76	1,95	0,69	1,92	1,71	1,94	1,01	1,72	46/54
CH_3OH	0,75	2,12	0,73	2,09	1,88	2,10	1,09	1,87	21/79
D_2O	0,76	2,14	0,76	2,12	1,90	2,12	1,08	1,88	~7/93

a) Die Signallage wurde mit Tetramethylsilan als interner Referenz bestimmt, das Rotamerenverhältnis dagegen in einem Lösungsmittel ohne Tetramethylsilan gemessen.

b) Das bei ca. 1,8 ppm liegende Signal der Methyl-Protonen überlappt mit dem Ausläufer der Enveloppe der Alkylprotonen. Eingehende Messungen an IV-a und IV-c ergaben, dass das Verhältnis A/B auch aus den Signal-Amplituden abgeschätzt werden kann.

c) Das Rotamerenverhältnis konnte infolge geringer Löslichkeit nicht festgelegt werden.

ist der Einfluss der Konzentration²⁾ (unterhalb 0,7 Mol/l) und der Temperatur³⁾ (im Bereich 10–60°) auf das Verhältnis A/B nur gering.

Zur einfachen Bestimmung der Koaleszenztemperatur [7] eignen sich Lösungsmittel, in welchen die Populationen von A und B annähernd gleich sind. Die daraus berechneten freien Aktivierungsenthalpien [8] liegen mit rund 18 kcal/Mol bei ähnlichen Werten wie die Rotationsbarrieren von N,N-Dimethylacetamid [9] (18,9 kcal/Mol), wobei die festgestellte Abweichung in der erwarteten Richtung liegt.

Experimentelles. – *Allgemeines:* Die Smp. wurden auf dem Kofler-Block bestimmt und sind korrigiert. Die IR-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer-Gerät PE 21 (NaCl-Prisma) und die NMR-Spektren mit einem Varian-A-60-A-Spektrometer aufgenommen. *Abkürzungen:* Ae = Diäthyläther; Alk = 95-proz. Äthanol; An = Aceton; Chf = Chloroform; Hn = Hexan; Me = Methanol; W = Wasser; S = Singulett; M = Multiplett; b = breit.

N-Acetamido-morpholin (IV-a) aus III-a: Eine Lösung von 5,2 g N-Nitrosomorpholin (III-a) in 450 ml 0,1 n alkoholischer HCl wurde 8 Std. mit einem wassergekühlten Quecksilber-Hochdruckbrenner Q 81⁴⁾ in Stickstoffatmosphäre unter Wasserkühlung bestrahlt. Die im Vakuum auf ca. 30 ml eingeeengte Lösung wurde mit Ammoniak auf pH 10 gebracht und erschöpfend mit Chf extrahiert. Die mit W gewaschenen, über Na₂SO₄ getrockneten Auszüge lieferten 2,6 g gelbes Öl (nach Gas-Chromatogramm aus Morpholin und Ausgangsmaterial bestehend). Die ausgeschüttelte wässrige Lösung wurde auf 8 ml konzentriert und 6mal mit je 10 ml Chf ausgeschüttelt. Der Rückstand der analog gewaschenen und getrockneten Chf-Auszüge, 510 mg, wurde in Chf-Ae(20:80) durch 5,5 g bas. Al₂O₃ filtriert. Der Rückstand der eingedampften Eluate, 460 mg, lieferte aus Chf-Ae 315 mg IV-a in farblosen Blättchen vom Smp. 152–154° (bei 140° Umwandlung zu Nadeln). NMR. in (CD₃)₂SO: ca. 8,9 /S und ca. 8,4 /S, total 1 H; ca. 3,65 /M 4 H; ca. 2,75 /M 4 H; 1,95 /S und 1,72 /S, total 3 H.

C₆H₁₂N₂O₂ (144,2) Ber. C 50,0 H 8,4 N 19,4% Gef. C 50,4 H 8,3 N 19,3%

1-Methyl-3-oximino-piperazin (II) aus I: Eine Lösung von 5,2 g N-Nitroso-N'-methylpiperazin (I) in 480 ml abs. Alk enthaltend 2,9 g HCl wurde 8 Std. unter den bei N-Nitrosomorpholin beschriebenen Bedingungen bestrahlt. Der Rückstand der eingedampften Lösung wurde in 20 ml W gelöst. Die Lösung wurde mit Ammoniak alkalisch gestellt und 4mal mit je 50 ml Chf-Alk(2:1) ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden einzeln 2mal mit je 8 ml W gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft; Chf-lösliche Anteile: 1,05 g; Chf-Alk-lösliche Anteile 2,0 g. Die Chf-Alk-löslichen Anteile lieferten aus An-Ae 0,5 g bräunlich gefärbte Kristalle. Diese wurden im Molekularkolben bei 120–130° Badtemperatur 0,05 Torr sublimiert und das Sublimat, II, aus An-Ae kristallisiert⁵⁾: farblose dünne Plättchen, Smp. 145–147° (Umwandlung zu dicken Platten bei 105°); FeCl₃-Reaktion blauviolett. NMR. in CDCl₃: ca. 8,8 /b S 1 H; ca. 5,4 /b S 1 H; 3,26 /M 2 H; 3,00 /S 2 H; 2,59 /M 2 H; 2,32 /S 3 H.

C₅H₁₁N₃O Ber. C 46,4 H 8,6 N 32,5 O 12,4%
(129,2) Gef. „ 46,2 „ 8,5 „ 32,2 „ 12,8%

N-Acetamidomorpholin (IV-a) aus N-Aminomorpholin (V-a): Zu einer mit Eis gekühlten, gerührten Lösung von 5,0 g N-Aminomorpholin in 12 ml Pyridin wurden 9,2 ml Acetanhydrid getropft; anschliessend liess man 18 Std. bei 20° stehen. Beim Verdünnen mit Ae schieden sich 5,7 g (80% d. Th.) farblose Kristalle, Smp. 151–153°, aus, die zur Analyse aus Me-Ae umkristallisiert wurden.

C₆H₁₂N₂O₂ (144,2) Ber. C 50,0 H 8,4 N 19,4% Gef. C 49,8 H 8,3 N 19,5%

²⁾ Für IV-c wurde in CDCl₃ folgender Gehalt des Rotameren A¹⁾ ermittelt: 1,06 m: 59%; 0,50 m: 63%; 0,30 m: 65%; 0,16 M: 65%; 0,08 m: 65%. IV-a und IV-b zeigten dagegen im Bereich zwischen 0,7 und 0,05 m keine wesentliche Verschiebung des Gleichgewichts A/B.

³⁾ In (CD₃)₂SO lag im Temperaturbereich zwischen 10 und 60° der Gehalt an Rotamer A¹⁾ innerhalb 45 ± 1% (IV-a); 51 ± 1% (IV-b) und 45,5 ± 1% (IV-c).

⁴⁾ Hersteller-Firma: Quarzlampengesellschaft m.b.H., Hanau.

⁵⁾ Die Sublimation gelingt nur in kleinen Portionen; grössere Mengen zersetzen sich beim Sublimationsversuch.

N-Acetylaminopiperidin (IV-b) aus N-Aminopiperidin (V-b): Herstellung analog IV-a; aus Ae-Hn farblose Stäbchen, Smp. 107–109°.

$C_7H_{14}N_2O$ (142,2) Ber. C 59,1 H 9,9 N 19,7% Gef. C 59,1 H 9,9 N 19,7%

N-Acetyl-as.-dimethyl-hydrasin (IV-c) aus as.-Dimethylhydrasin (V-c): Zu einer Lösung von 8,3 g as.-Dimethylhydrasin (V-c) in 17 ml Pyridin wurden 15 ml Acetanhydrid, gelöst in 25 ml Benzol, innerhalb von 45 Min. getropft. Nach 16 Std. bei 20° wurde im Vakuum bei 30° eingedampft und das zurückbleibende Öl im Claisen-Kolben mit Vigreux-Kolonnen destilliert. Nach einem Vorlauf ging IV-c bei 97–99°/17 Torr (Badtemperatur 140°) über; 8,2 g, $n_D^{21} = 1,4502$.

$C_4H_{10}N_2O$ (102,1) Ber. C 47,0 H 9,9 N 27,4% Gef. C 47,0 H 10,1 N 27,6%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. M. Burgess & J. M. Lavanish, *Tetrahedron Letters* 1964, 1221; Y. L. Chow, *ibid.* 1964, 2333; *Canad. J. Chemistry* 45, 53 (1967).
- [2] M. Harfenist, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 4991 (1954); A. Quilico, F. Piozzi & C. Cardani, *Gazz. chim. ital.* 88, 125 (1958).
- [3] L. Knorr, *Liebigs Ann. Chem.* 301, 1 (1898).
- [4] L. Knorr & H. W. Brownsdon, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35, 4474 (1902).
- [5] M. Shamma, J. K. Whitesell & P. L. Warner, *Tetrahedron Letters* 1965, 3869.
- [6] Ch. Kaneko, S. Yamada & I. Yokoe, *Tetrahedron Letters* 1966, 4729.
- [7] J. A. Pople, W. G. Schneider & H. J. Bernstein, «High Resolution Nuclear Magnetic Resonance», McGraw-Hill, New York 1959.
- [8] C. W. Fryer, F. Conti & C. Franconi, *Ric. sci.* [2] 35 (II-A), 788 (1965) (Ausführliche Besprechung möglicher Fehlerquellen).
- [9] A. Mannschreck, *Tetrahedron Letters* 1965, 1341; R. C. Neuman & V. Jonas, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 1970 (1968); H. Kessler, *Angew. Chem.* 82, 237 (1970); W. E. Stewart & T. H. Siddall, *Chem. Rev.* 70, 517 (1970).

65. Neuartige massenspektrometrische Zerfallsreaktionen bei α,ω -disubstituierten Alkanen

15. Mitteilung über das massenspektrometrische Verhalten von Stickstoffverbindungen [1]

von H. J. Veith, A. Guggisberg und M. Hesse

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

Herrn Professor Dr. E. Cherbuliez zum 80. Geburtstag gewidmet

(13. I. 71)

Summary. The mass spectral behaviour of α,ω -disubstituted alkanes and, especially, that of different N-substituted α,ω -diaminoalkanes has been investigated. It was found that the two amino groups which are separated by CH_2 -groups can fragment only to a small extent independently from each other. Yet those fragmentation reactions are predominant in which both functional groups participate. The main reactions of this type are:

- 1) Loss of the N-substituent (R) from the molecular ion, leading to the $[M^+ - R]$ -ions.
- 2) Loss of NH_3 , primary or secondary amines from the $[M^+ - R]$ -ion in the case of mono-, di-, tri- and tetra-substituted diamino compounds respectively.
- 3) α -Cleavage to the non charged nitrogen atom by forming the ions $M^+ - CH_2N \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}$.
- 4) S_Ni -type fragmentation.

The mechanisms of these fragmentation patterns were deduced by using D-labelled derivatives, from metastable peaks and high resolution mass spectrometry. These reactions seem to be typical for disubstituted alkanes.