

Wolfgang Kirmse und Gerd G. Eigenwillig

Desaminierung von 1.2-Diphenyl-äthylamin¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)

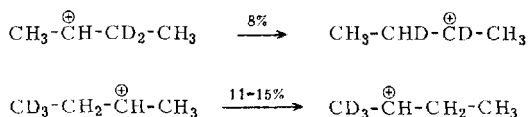
(Eingegangen am 21. Juli 1969)

Die Umsetzung von 1.2-Diphenyl-äthylamin-hydrochlorid mit Natriumnitrit in Wasser/Dioxan (3 : 7) liefert 1.2-Diphenyl-äthanol (74–77%), *trans*-Stilben (12–13%) und Desoxybenzoin (1–2%). Wie mit Hilfe von 1.2-Diphenyl-äthylamin-1-d gezeigt wird, entstehen diese Produkte *ohne* 1,2-Wasserstoffverschiebung.

Deamination of 1,2-Diphenylethylamine

1,2-Diphenylethylamine hydrochloride reacts with sodium nitrite in aqueous dioxane (3 : 7) to give 1,2-diphenylethanol (74–77%), *trans*-stilbene (12–13%), and deoxybenzoin (1–2%). The deamination of 1,2-diphenylethylamine-1-d does not involve 1,2 shifts of hydrogen.

Umlagerungen von Carbonium-Ionen verlaufen gewöhnlich in Richtung eines Energiegefälles, z. B. gehen primäre oder sekundäre Carbonium-Ionen in tertiäre über²⁾. Rasche Umlagerungen zwischen *energiegleichen* Carbonium-Ionen kennt man in der Norbornan-Reihe; allerdings beschreiben viele Bearbeiter dieses Phänomen mit Hilfe einer einzigen, delokalisierten („nichtklassischen“) Zwischenstufe^{2,3)}. Daher besteht erhebliches Interesse an ähnlichen Reaktionen acyclischer Verbindungen. Durch Desaminierung erzeugte 2-Butylkationen lagern sich teilweise unter 1,2-Wasserstoffverschiebung um^{4,5)}.



Wir untersuchten das Verhalten des 1.2-Diphenyl-äthylkations bei der Desaminierung von 1.2-Diphenyl-äthylamin (1). Die Umsetzung von 1-Hydrochlorid mit Natriumnitrit wurde homogen in Wasser/Dioxan (3 : 7) bei 65° ausgeführt; die Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung folgte einem Zeitgesetz zweiter Ordnung in [HNO₂]⁶⁾. Chromatographische Trennung der Reaktionsprodukte lieferte 1.2-Di-

¹⁾ Desaminierungsreaktionen VI. V. Mittel.: W. Kirmse und H. Arold, Chem. Ber. 103, 23 (1970), vorstehend.

²⁾ D. Bethell und V. Gold, Carbonium Ions, Kap. 6, 7; Academic Press, London 1967.

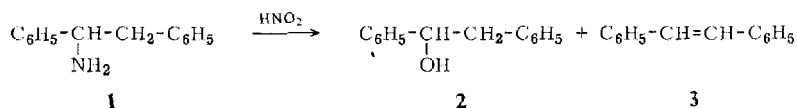
³⁾ P. D. Bartlett, Nonclassical Ions, W. A. Benjamin Inc., New York 1965.

⁴⁾ G. J. Karabatsos, N. Hsi und S. Meyerson, J. Amer. chem. Soc. 88, 5649 (1966).

⁵⁾ L. Friedman und A. T. Jurewicz, J. Amer. chem. Soc. 91, 1803 (1969).

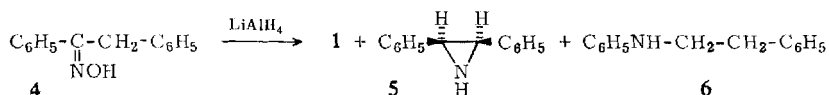
⁶⁾ T. W. J. Taylor, J. chem. Soc. [London] 1928, 1099, 2052; vgl. auch J. H. Ridd, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 15, 418 (1961).

phenyl-äthanol (**2**) (74–77%), *trans*-Stilben (**3**) (12–13%) und Desoxybenzoin (1–2%). Die Bildung kleiner Mengen von Ketonen ist eine bei Desaminierungen häufig beobachtete Nebenreaktion. **2** und **3** sind die erwarteten Substitutions- und Eliminierungsprodukte des 1,2-Diphenyl-äthylkations oder -diazoniumions. Eine Dehydratisierung von **2** zu **3** unter den Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen wurde durch Kontrollversuche ausgeschlossen.



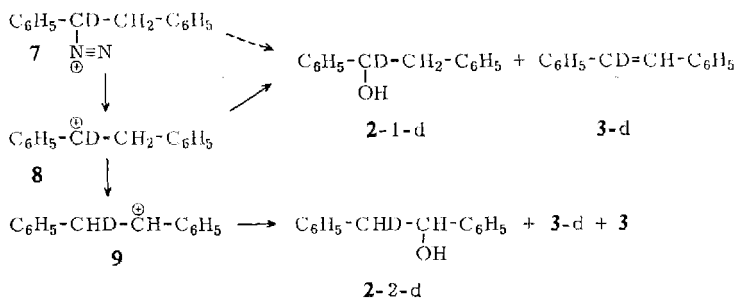
Wir führten die Desaminierung mit 1,2-Diphenyl-äthylamin-1-d (**1-d**) aus, um festzustellen, ob die Bildung von **2** und **3** von einer Wasserstoffverschiebung begleitet ist. **1-d** wurde durch Reduktion von Desoxybenzoinoxim (**4**) mit LiAlD_4 dargestellt.

Die Reduktion von **4** mit Lithiumalanat liefert nur 6% **1**, ferner erhielten wir 12% *cis*-2,3-Diphenyl-aziridin (**5**) und 19% *N*-[2-Phenyl-äthyl]-anilin (**6**); 40% des Ausgangsmaterials wurden zurückgewonnen. Japanische Autoren⁷⁾ haben schon früher die Aziridinbildung beobachtet, berichten aber nichts über die konkurrierende Phenylwanderung zu **6**. Der Nitren(?)-Mechanismus dieser Reaktion wird in den Originalarbeiten⁷⁾ ausführlich diskutiert.



Wie die Auswertung der NMR- und Massenspektren ergab, lieferte die Reduktion von **4** mit LiAlD_4 monodeutiertes **1** und **5**, aber zweifach deutiertes **6**. Der D-Gehalt des zur Desaminierung eingesetzten **1-d** betrug 95,5%.

Erfolgt bei der Desaminierung von **1-d** eine 1,2-Wasserstoffverschiebung des 1,2-Diphenyl-äthylkations-1-d (**8**) zum 1,2-Diphenyl-äthylkation-2-d (**9**), so ist ein Gemisch der Alkohole **2-1-d** und **2-2-d** zu erwarten. Ferner sollte der D-Gehalt des Stilbens **3-d** geringer als der von **1-d** sein, da aus **9** neben **3-d** auch undeutertes



⁷⁾ K. Kitahonoki, K. Kotera, Y. Matsukawa, S. Miyazaki, T. Okada, H. Takahashi und Y. Takano, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 1059; K. Kotera, S. Miyazaki, H. Takahashi, T. Okada und K. Kitahonoki, Tetrahedron [London] **24**, 3681 (1968); K. Kotera, T. Okada und S. Miyazaki, Tetrahedron [London] **24**, 5677 (1968).

Stilben (**3**) entsteht. Der Isotopeneffekt bei der Reaktion $9 \rightarrow 3\text{-d} + 3$ wurde von Noyce⁸⁾ bei der säurekatalysierten Dehydratisierung von 1.2-Diphenyl-äthanol-2-d ermittelt und beträgt dort $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.57$.

Die Stellung des Deuteriums in 2-d läßt sich durch Vergleich des Molekülions (m/e 199) und des Fragmentions ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CD}\equiv\text{OH}$)⁺ (m/e 108) im Massenspektrum bestimmen. Der Deuteriumgehalt beider Ionen differierte um weniger als 1%. 2-2-d ist demnach nicht entstanden. Die gleiche Auskunft gibt das NMR-Spektrum von 2-d (Fehlergrenze $\pm 5\%$). Auch der Deuteriumgehalt des Stilbens stimmte mit dem von 1-d überein. Das in geringer Menge gebildete Desoxybenzoin enthielt erwartungsgemäß kein Deuterium. Alle Produkte zeigen übereinstimmend das Fehlen einer 1,2-Wasserstoffverschiebung.

Das unterschiedliche Verhalten von 2-Butylkationen und 1.2-Diphenyl-äthylkationen läßt sich mit der Stabilisierung von **8** durch Benzyl-Mesomerie erklären. Diese Deutung widerspricht allerdings der verbreiteten Vorstellung, daß die Desaminierungsreaktion zu „heißen“ (– nicht delokalisierten) Kationen führt. Eine alternative Erklärung wäre die direkte Bildung von **2** und **3** aus dem Diazonium-Ion **7**, ohne Auftreten eines Carbonium-Ions **8**. Die weitgehende Racemisierung bei der Desaminierung optisch aktiver Benzylamine⁹⁾ zeigt jedoch, daß diesem Weg keine große Bedeutung zukommen kann.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Desaminierung von 1.2-Diphenyl-äthylamin (1): 2.33 g (10 mMol) 1.2-Diphenyl-äthylaminhydrochlorid (Schmp. 252°, dargestellt durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung von 1.2-Diphenyl-äthylamin¹⁰⁾) in 70 ccm Dioxan und 25 ccm Wasser, und 702 mg (10.1 mMol) Natriumnitrit in 5 ccm Wasser wurden bei 65° vermischt. Nach ca. 50 Stdn. war die Gasentwicklung (204 ccm = 91%) beendet. Man gab 100 ccm Eiswasser zu, schüttelte viermal mit je 40 ccm Äther aus, wusch die Ätherauszüge zweimal mit je 30 ccm gesättigter NaHCO_3 -Lösung und viermal mit je 30 ccm Wasser und trocknete über Natriumsulfat. Äther und Dioxan wurden bei 40° unter vermindertem Druck abdestilliert; den Rückstand chromatographierte man mit Chloroform über 230 g neutrales Aluminiumoxid (Riedel de Haën). Die erste Fraktion war ein Gemisch von Stilben und Desoxybenzoin, die zweite Fraktion enthielt nur 1.2-Diphenyl-äthanol (**2**, 1.46 g = 74%). *trans*-Stilben (**3**, 214 mg = 12%) und Desoxybenzoin (39 mg = 2%) wurden durch Chromatographie mit Benzol über 250 g Kieselgel (Korngröße < 0.08 mm, Riedel de Haën) getrennt. Ein zweiter, analoger Versuch mit 2.30 g 1-HCl ergab 1.47 g (75%) **2**, 220 mg (12.5%) **3** und 30 mg (1.5%) Desoxybenzoin.

Reduktion von Desoxybenzoinoxim (4) mit Lithiumalanat: Zu einer Suspension von 7.8 g (0.21 Mol) Lithiumalanat in 300 ccm siedendem Äther tropfte man unter Rühren 30.3 g (0.14 Mol) **4**¹¹⁾ in 200 ccm Äther, erhitze weitere 4 Stdn. unter Rückfluß und zersetzte unter

⁸⁾ D. S. Noyce, D. R. Hartter und R. M. Pollack, J. Amer. chem. Soc. **90**, 3791 (1968).

⁹⁾ R. Huisgen und C. Rüchardt, Liebigs Ann. Chem. **601**, 21 (1956); E. H. White und J. E. Stuber, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2168 (1963).

¹⁰⁾ H. E. Baumgarten und J. M. Petersen, J. Amer. chem. Soc. **82**, 459 (1960).

¹¹⁾ G. Wittig, F. Bangerter und H. Kleiner, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1140 (1928).

Kühlung mit 50 cm Eiswasser und 30proz. Schwefelsäure bis zum Auflösen des Niederschlags. Die saure Lösung wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, der Ätherauszug mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Abdampfen des Äthers hinterließ 12.0 g (40%) **4**. Die saure, wäbr. Lösung wurde mit konz. Natronlauge stark alkalisch gemacht und dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther abgezogen und der Rückstand i. Vak. destilliert, 12.5 g, Sdp.₅ 135–140°. 3.7 g dieses Produkts wurden mit Benzol/Essigester (3 : 2) über 280 g Kieselgel S (Riedel de Haën) chromatographiert. Nacheinander wurden eluiert: 1.55 g *N*-[2-Phenyl-äthyl]-anilin (**6**)¹²⁾, 1.00 g *cis*-2,3-Diphenyl-aziridin (**5**)^{7,13)} und 0.50 g 1,2-Diphenyl-äthylamin (**1**)¹⁰⁾. Alle Verbindungen wurden durch Vergleich ihrer IR- und NMR-Spektren mit denen authent. Proben identifiziert, **5** auch durch Misch-Schmp.

1,2-Diphenyl-äthylamin-1-d (**1**-d): 25 g (0.12 Mol) **4** wurden mit 5.9 g (0.14 Mol) LiAlD_4 reduziert, die Aufarbeitung wie oben ergab 1.50 g (6%) **6**-d₂, 1.35 g (5%) **5**-d und 2.60 g (11%) **1**-d.

Massenspektren von **6** und **6**-d₂ (12 eV zur Unterdrückung des (M–1)-Peaks)
Mittelwerte von 5 Messungen

<i>m/e</i>	197	198	199	200	201
6	100	15.2	0.5		
6 -d ₂	4.4	5.7	100	16.6	0.8

Massenspektren von **1** und **1**-d (7.6 eV): Fragmentation ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}::\text{NH}_2$)⁺,
Molekülion nicht nachweisbar. Mittelwerte von 5 Messungen

<i>m/e</i>	105	106	107	108
1	—	100.0	7.9	—
1 -d	—	4.6	100.0	8.3

Das NMR-Spektrum von **5** zeigt verbreiterte Singulets bei 7.1 ppm (aromat. H), 3.4 ppm (C—H) und 1.3 ppm (N—H) im Verhältnis 10 : 2 : 1. Bei **5**-d war das Intensitätsverhältnis 10 : 1 : 1.

Desaminierung von **1**-d: Zwei Ansätze mit je 5 mMol **1**-d-HCl wurden nach der Vorschrift für **1**-HCl durchgeführt. Ausbeuten: **2** 77%, **3** 13%, Desoxybenzoin 1%.

Massenspektren von **2** und **2**-d (6.5 eV); Molekülion zur Bestimmung des gesamten D-Gehalts und Fragmentation ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}::\text{OH}$)⁹⁾ zur Bestimmung des Deuteriums in 1-Stellung. Da beide Bandengruppen mit sehr verschiedener Empfindlichkeit gemessen werden mußten, sind die Intensitäten unabhängig normiert (Mittelwerte von vier Messungen)

<i>m/e</i>	107	108	109	198	199	200	201
2	100.0	7.1	—	100.0	15.5	1.0	—
2 -d (1. Ansatz)	6.2	100.0	7.7	5.1	100.0	15.7	0.5
2 -d (2. Ansatz)	5.8	100.0	7.7	5.2	100.0	16.1	1.1

¹²⁾ K. K. Mathew und K. N. Menon, Proc. Indian Acad. Sci. **29A**, 361 (1949), C. A. **44**, 3998 (1950).

¹³⁾ A. Darapsky und H. Spannagel, J. prakt. Chem. [2] **92**, 272 (1915), dort S. 295.

Massenspektren von **3** und **3-d** (7.0 eV; Molekülion; Mittelwerte von vier Messungen)

<i>m/e</i>	180	181	182	183
3	100.0	14.7	0.8	—
3-d (1. Ansatz)	4.4	100.0	14.6	0.8
3-d (2. Ansatz)	4.7	100.0	14.7	0.5

Deuteriumgehalt von **1-d**, **2-d** und **3-d** (berechnet aus den Massenspektren):

	1. Ansatz	2. Ansatz
1-d	95.5	95.5
2-d (Gesamt)	95.1	95.0
2-d (1-Stellung)	94.2	94.5
3-d	95.8	95.4

[277/69]