

Deprotonierung von tautomeriefähigen *N*-(1-Phenylalkyliden)-methylaminen. Konkurrenz zwischen der Bildung von 1-Azaallyl- und 2-Azaallyl-Anionen

Hubertus Ahlbrecht* und Winfried Farnung¹⁾

Fachbereich Chemie der Universität Gießen, Institut für Organische Chemie,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

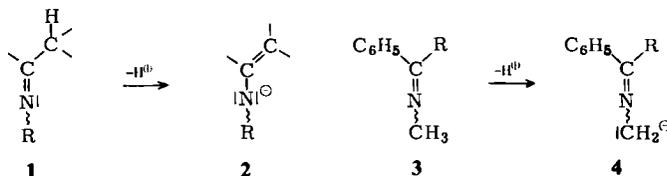
Eingegangen am 10. Mai 1976

Die Deprotonierung von tautomeriefähigen *N*-(1-Phenylalkyliden)methylaminen **5** kann nur dann an der *N*-Methylgruppe erfolgen, wenn Phenylkern und C=N-Doppelbindung koplanar angeordnet sind. Dies ist nur bei *E*-Konfiguration möglich. Allerdings führt auch dann die in allen anderen Fällen beobachtete Abspaltung des α -Wasserstoffs gewöhnlich zum stabileren Anion. Eine Ausnahme bildet das *E*-Isomere des *N*-(2-Methyl-1-phenylpropyliden)methylamins (**5c**).

Deprotonation of Tautomerizable *N*-(1-Phenylalkylidene)methylamines. Competitive Formation of 1-Azaallyl- and 2-Azaallyl Anions

Deprotonation of tautomerizable *N*-(1-phenylalkylidene)methylamines **5** can only occur at the *N*-methyl group if phenyl nucleus and C=N-double bond are coplanar. This is possible in the *E*-configuration only. But even in this case the normally observed abstraction of α -hydrogen produces the more stable anion. An exception is the *E*-isomer of *N*-(2-methyl-1-phenylpropylidene)-methylamine (**5c**).

Tautomeriefähige Imine wie **1** lassen sich zu den 1-Azaallyl-Anionen (Enaminaten) **2** deprotonieren²⁾, die unter präparativen Gesichtspunkten den gewöhnlich benutzten 1-Oxaallyl-Anionen (Enolaten) oft überlegen sind³⁾.



R meist *tert*-Butyl, Cyclohexyl

R = H, C₆H₅

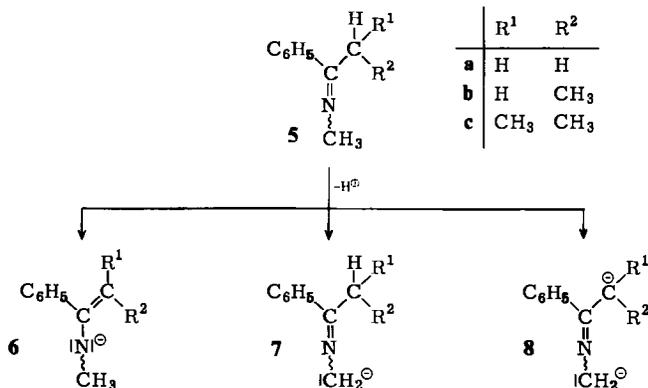
¹⁾ W. Farnung, Diplomarbeit, Univ. Gießen 1975.

^{2a)} G. Stork und S. Dowd, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2178 (1963). — ^{2b)} G. Wittig und H. D. Frommelt, Chem. Ber. **97**, 3541 und 3548 (1964). — ^{2c)} G. Wittig und H. Reiff, Angew. Chem. **80**, 8 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 7 (1968).

^{3a)} H. O. House, W. C. Liang und P. D. Weeks, J. Org. Chem. **39**, 3102 (1974). — ^{3b)} Th. Cwigny, M. Larchevêque und H. Normant, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 719, dort weitere Literatur.

Nicht tautomeriefähige *N*-Methylimine wie **3** lassen sich zu den 2-Azaallyl-Anionen **4** deprotonieren^{4a)}, die als nucleophile α -Aminoalkylierungsmittel⁵⁾ von Bedeutung sind^{4b)}.

Da beide Deprotonierungen mit Lithium-diisopropylamid (LDA) möglich sind^{3a, 4a)}, also unter vergleichbaren Bedingungen ablaufen, könnten auch die entsprechenden C–H-Aciditäten ähnlich sein. Es war daher von Interesse, die Deprotonierung von Systemen zu untersuchen, in denen beide strukturellen Merkmale vorhanden sind, also von tautomeriefähigen *N*-Methyliminen etwa des Typs **5**. Hier ist sowohl mit der Bildung von **6** wie auch von **7** zu rechnen. Sogar die Entstehung von **8**, einem Stickstoffanalogon des kürzlich erzeugten Butadienyl-Dianions⁶⁾, ist denkbar.



Deprotonierung von *N*-(1-Phenylpropyliden)methylamin (**5b**)

Ausgangspunkt unserer Untersuchungen war die Beobachtung⁷⁾, daß bei der Einwirkung von 2.2 Äquivalenten Phenyllithium auf **5b** in Ether und anschließender Umsetzung mit 2.2 Äquivalenten Methyljodid neben dem durch Methylierung des zu erwartenden Additionsproduktes **9** entstandenen **10** (47%) *N*-(2-Methyl-1-phenylpropyliden)ethylamin (**12c**) ($\approx 30\%$) gefunden wurde. Da ganz überwiegend das Dimethylierungsprodukt **12c** auftrat und nur wenig des von dem Anion **6b** abgeleiteten Monomethylierungsprodukt **5c** ($\approx 3\%$), lag die Vermutung nahe, daß sich das 2-Azabutadienyl-Dianion **8b** gebildet haben könnte. Selbst bei Verwendung von nur 1.1 Äquivalenten Phenyllithium überwiegt im Gemisch der Alkylierungsprodukte **12c** (58%) gegenüber **5c** (42%).

Es zeigte sich allerdings, daß die alternative Möglichkeit, eine stufenweise Deprotonierungs-/Methylierungsfolge, tatsächlich abläuft. Gibt man nämlich nicht Methyljodid zur Lösung des Anions sondern tropft umgekehrt diese Lösung in überschüssiges Methyljodid, so erhält man ein Gemisch des Monoalkylierungsproduktes **5c** mit **12c** etwa im Verhältnis 2:1. Auch bei Verwendung von LDA als Base erhält man immer Gemische dieser beiden Verbindungen in mit den Versuchsbedingungen wechselnden Verhältnissen.

Danach ist die in Schema 1 angegebene Reaktionsfolge anzunehmen.

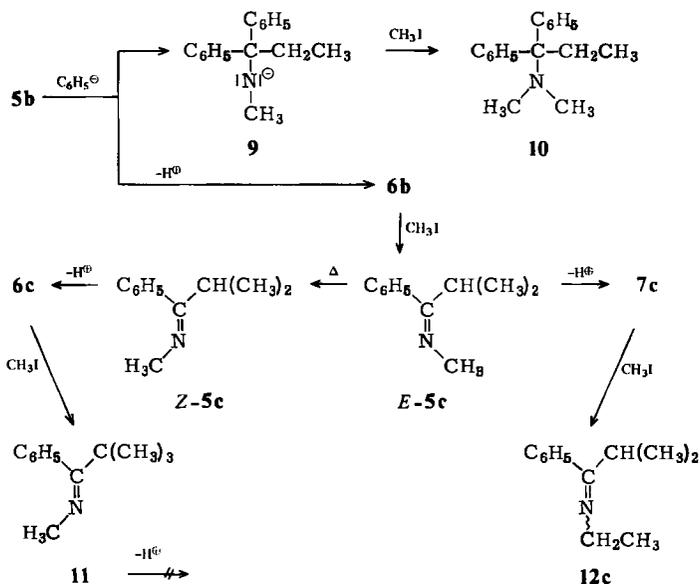
^{4a)} ^{4a)} Th. Kauffmann, E. Köppelmann und H. Berg, *Angew. Chem.* **82**, 138 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 163 (1970). – ^{4b)} P. Hullot und Th. Cuvigny, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2989.

⁵⁾ D. Seebach und D. Enders, *Angew. Chem.* **87**, 1 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 15 (1975).

⁶⁾ R. B. Bates, W. A. Beavers, M. G. Greene und J. H. Klein, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5640 (1974).

⁷⁾ H. Ahlbrecht und G. Rauchschalbe, unveröffentl. Versuche, Univ. Gießen 1972.

Schema 1



Primär entsteht bei der Deprotonierung von **5b** das Enaminat **6b**, das mit Methyljodid zu **5c** reagiert. Überschüssiges Phenyllithium erzeugt rasch das Anion **7c**, das weiter zu **12c** methyliert wird.

Da die zweite Deprotonierung in Gegenwart von Methyljodid abläuft, besteht für die reagierende Base Phenyllithium die Alkylierung zu Toluol als Konkurrenzreaktion. Faktoren, die sie begünstigen, wie höhere Methyljodidkonzentration, unterdrücken die Bildung von **7c** und damit die Zweitmethylierung zu **12c**. Diese Folgereaktion ist also nur möglich, weil Methyljodid gegenüber dem Metallierungsmittel ein „langsameres“ Elektrophil ist und sollte bei Verwendung eines „schnellen“ Elektrophils ausbleiben.

In Einklang damit findet man bei der Umsetzung der Anionlösung mit D_2O keine Anzeichen für eine Inkorporation von Deuterium in die *N*-Methylgruppe.

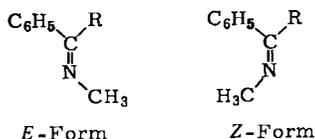
Deprotonierung von *N*-(2-Methyl-1-phenylpropyliden)methylamin (**5c**)

Nach Schema 1 sollte **5c** in der *N*-Methylgruppe deprotoniert werden können. Setzt man das durch Kondensation von Isobutyrophenon mit Methylamin dargestellte **5c** mit LDA um und behandelt anschließend mit Methyljodid, so isoliert man nicht das erwartete **12c**, sondern sehr überraschend *N*-(2,2-Dimethyl-1-phenylpropyliden)methylamin (**11**), also das Folgeprodukt des Anions **6c**. Eine Möglichkeit, diese Diskrepanz zu erklären, besteht in der Annahme, daß sich zwar zuerst das Anion **7c** bildet, aber anschließend in das stabilere Anion **6c** umlagert. Unsere ersten Versuche, bei denen ja **7c** in Gegenwart von Methyljodid erzeugt wurde, hätten dann das kinetisch kontrollierte Produkt, der letzte Versuch, bei dem dem Anion genügend Zeit zur Umlagerung gelassen wurde, dagegen das thermodynamisch kontrollierte Produkt ergeben.

Um diese Möglichkeit auszuschließen, haben wir eine Metallierung von **5c** in Gegenwart von Methylodid durchgeführt. Man findet dann Ausgangsprodukt **5c** und **11** im Verhältnis 9:1, **12c** wird nicht gebildet.

Durch Kondensation vorbereitetes **5c** wird also in der α -Methingruppe, in situ aus **6b** erzeugtes **5c** in der *N*-Methylgruppe metalliert? Eine Auflösung dieses Widerspruches ergibt sich bei der Berücksichtigung der Konfiguration der beteiligten Imine.

5b ($R = \text{CH}_2\text{CH}_3$) liegt zu etwa 70% in der *E*-Form vor⁸⁾, **5c** ($R = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$) dagegen zu 95% in der *Z*-Form⁹⁾. Für **11** ($R = \text{C}(\text{CH}_3)_3$) läßt sich die *E*-Form überhaupt nicht mehr nachweisen⁹⁾. In der *E*-Form von *N*-(1-Phenylalkylyden)aminen stehen der Phenylkern und die C=N-Doppelbindung koplanar¹⁰⁾, in der *Z*-Form ist der Phenylkern aus



dieser Ebene aus sterischen Gründen herausgedreht¹¹⁾, was sich durch eine kräftige Hochfeldverschiebung der Signale der α -ständigen Wasserstoffatome bemerkbar macht¹²⁾. Das bedeutet aber, daß der Phenylkern das bei der Deprotonierung der *N*-Methylgruppe entstehende 2-Azaallyl-Anion durch Delokalisierung nur stabilisieren kann, wenn es *E*-Konfiguration, nicht aber wenn es *Z*-Konfiguration besitzt. Die Bildung des letzteren sollte daher, wenn überhaupt möglich, in *Z*-Iminen deutlich erschwert sein. In Einklang damit finden wir keine Reaktion der *N*-Methylgruppe in **Z-5c**.

5b liegt überwiegend in der *E*-Konfiguration vor. Wenn diese im Anion **6b** erhalten bleibt oder ohnehin die stabilste ist – Untersuchungen dazu sind derzeit im Gange – sollte bei der Methylierung das thermodynamisch instabile *E-5c* entstehen, das die für eine Reaktion zu **7c** günstige koplanare Lage des Phenylkerns aufweist.

Die Inversionsbarriere für *N*-Methylimine beträgt etwa 25 kcal/mol¹¹⁾. Unter unseren Versuchsbedingungen (0–20°C) sollte eine *E-Z*-Isomerisierung somit langsam ablaufen und daher das primär entstehende *E*-Isomere einem Basenangriff zur Verfügung stehen.

Wir haben daher in einem Parallelversuch **5b** mit 1 mol Phenyllithium bei 0°C umgesetzt und anschließend mit Methylodid methyliert. Ein Ansatz wurde sofort, der andere nach 6 h bei Raumtemperatur mit LDA/Methylodid umgesetzt. Während der erste Ansatz neben **5c** nur **12c** lieferte, wurde aus dem zweiten Ansatz, der Zeit für die *E-Z*-Isomerisierung hatte, nur **11** erhalten. Der daraus abzuleitende Schluß, daß primär *E-5c* entsteht und nur dieses in **7c** überführbar ist, wurde auch durch direkte NMR-spektroskopische Identifizierung von *E-5c* bestätigt.

Daraus scheint zu folgen, daß die Konjugation mit einem Phenylkern für die Metallierung einer *N*-Methylgruppe in Iminen essentiell ist. Um dies zu bestätigen, haben wir die Deprotonierung von **11** untersucht, das ebenfalls nur in der *Z*-Form vorliegt, aber nicht

⁸⁾ H. Ahlbrecht und S. Fischer, *Tetrahedron* **26**, 2837 (1970).

⁹⁾ J. Bjorgo, D. R. Boyd, C. G. Watson und W. B. Jennings, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1974**, 757.

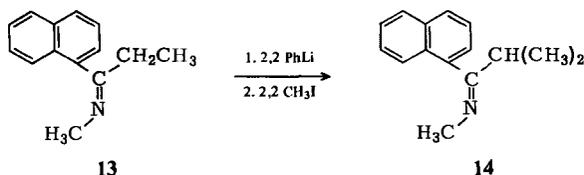
¹⁰⁾ V. M. S. Gil und M. E. L. Saraiva, *Tetrahedron* **27**, 1309 (1971).

¹¹⁾ D. Y. Curtin und J. W. Hausser, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3474 (1961).

¹²⁾ H. Ahlbrecht, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4491.

mehr tautomeriefähig ist und daher, wenn überhaupt, nur an der *N*-Methylgruppe angegriffen werden kann. Selbst bei Behandlung mit einem 100proz. Überschuß von Phenyllithium wurde keine Umsetzung festgestellt.

Daß tatsächlich die Konjugation mit dem Phenylkern bzw. die Konfiguration am Stickstoff der entscheidende Faktor ist, zeigt auch die Reaktion von *N*-(1- α -Naphthylpropylen)methylamin (13), das zu 96% in der *Z*-Form vorliegt⁹⁾. Unter Bedingungen, unter denen 5b überwiegend 12c lieferte, erfolgt hier nur Monomethylierung zu 14. Die *N*-Methylgruppe wird nicht angegriffen.

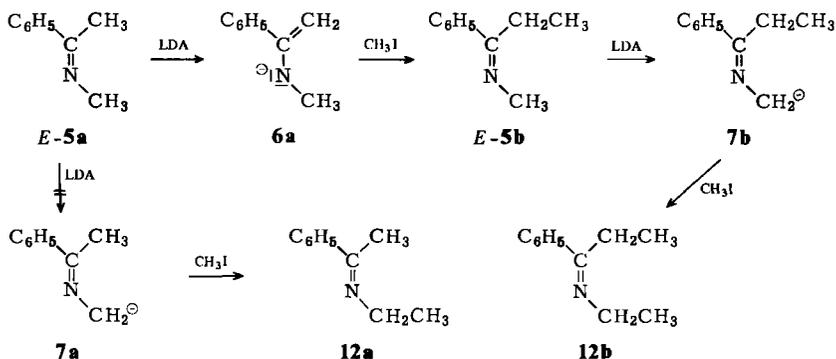


Deprotonierung von *N*-(1-Phenylethyliden)methylamin (5a)

Um die Reihe der untersuchten *N*-(1-Phenylalkyliden)methylamine zu vervollständigen, haben wir auch 5a in die Untersuchung mit einbezogen, obwohl die Deprotonierung dieser Verbindung mit LDA zum Enaminat 6a schon beschrieben ist¹³⁾.

5a liegt zu 94% in der *E*-Form vor⁹⁾, bietet also nach den bisherigen Erfahrungen alle Voraussetzungen für eine Deprotonierung der *N*-Methylgruppe. In Einklang mit den Ergebnissen in Lit.¹³⁾ findet man dennoch bei Umsetzung mit einem Äquivalent LDA 5b,

Schema 2



das Folgeprodukt des Anions 6a. Das Folgeprodukt des Anions 7a, *N*-(1-Phenylethyliden)ethylamin (12a) tritt nicht auf. Führt man dagegen die Reaktion mit 2 Äquivalenten LDA durch, erhält man neben sehr wenig 5c und 12c überwiegend 12b, das Folgeprodukt des bisher nicht aufgetretenen Anions 7b. In diesem Falle können sterische Faktoren keine Rolle spielen, denn sowohl das in situ erzeugte als auch das durch Kondensation gewonnene 5b liegt überwiegend in der *E*-Form vor.

¹³⁾ D. A. Evans, J. Am. Chem. Soc. **92**, 7593 (1970).

Daher ist zu schließen, daß der Primärangriff auf **5b** nicht wie bisher angenommen **6b** sondern **7b** liefert, das sich dann mehr oder weniger rasch in **6b** umlagert. **7b** wird im vorliegenden Fall nur nachgewiesen, weil seine Erzeugung in Gegenwart von Methylodid erfolgt. Um dies zu bestätigen, gaben wir **5b** mit Methylodid zur LDA-Lösung. Neben Ausgangsmaterial (35%) findet man **5c** (25%) und **12b** (40%). **12c** konnte nicht sicher nachgewiesen werden.

Damit ist gezeigt, daß *E*-**5b** primär zu **7b** deprotoniert wird. **7b** geht offenbar relativ rasch in das stabilere **6b** über, denn wenn man Methylodid nicht zusammen mit **5b** zu LDA gibt sondern 60 s später, läßt sich kein **12b** mehr nachweisen.

Deprotoniert man analog **5a** in Gegenwart von Methylodid, isoliert man vorwiegend **5b** und etwas **12b**, aber kein **12a**. Hier wird offenbar das stabilere Anion **6a** auch schneller gebildet als **7a**, es sei denn, Methylodid ist ein zu „langsames“ Elektrophil, um die Umlagerung **7a** → **6a** wirksam zu unterbinden.

Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

N-Methylenmethylamine können nur dann leicht in der *N*-Methylgruppe deprotoniert werden, wenn das gebildete 2-Azaallyl-Anion durch Konjugation mit einem Phenylkern stabilisiert wird. Dies ist also nur in *N*-Benzylidenmethylaminen möglich. Voraussetzung ist außerdem, daß *N*-Methylgruppe und Phenylkern *E*-ständig angeordnet sind, da bei *Z*-ständiger Anordnung der Phenylkern aus sterischen Gründen nicht koplanar zur C=N-Doppelbindung stehen kann. In Einklang damit stehen alle bisher beschriebenen Beispiele der quantitativen Erzeugung dieser Anionen, bei denen es sich entweder um *N*-Benzyliden-^{14, 15)} oder um *N*-(1-Phenylbenzyliden)methylamine^{4, 6)} handelt.

Die Stellung des Phenylkerns im Azaallyl-Anion ist dagegen nicht entscheidend. So werden auch *N*-Alkylidenbenzylamine in der Benzylstellung zum 2-Azaallyl-Anion deprotoniert¹⁶⁾, besonders dann, wenn noch zusätzlich stabilisierende Gruppen vorhanden sind¹⁷⁾. Können in einem *N*-Benzylidenmethylamin sich konkurrierend sowohl 1-Azaallyl- (**6**) als auch 2-Azaallyl-Anionen (**7**) bilden, handelt es sich also um ein tautomeriefähiges *N*-(1-Phenylalkyliden)methylamin, ist bei gleichen „Startchancen“, also bei Konkurrenz von zwei Methylgruppen (**5a**), ersteres (**6a**) begünstigt.

Allerdings sind die beiden Anionsysteme sich energetisch relativ ähnlich. Daher kann durch die mit einer zunehmenden Methylierung der 2-Stellung verbundene Destabilisierung von **6** (Übergang von **5a** nach **5c**) das Stabilitätsverhältnis vertauscht werden. Bei Konkurrenz zwischen Methyl- und Ethylgruppe (**5b**) ist die Deprotonierung zu **7b** schon die schnellere Reaktion, **6b** aber noch das stabilere Anion. Bei Konkurrenz zwischen Methylgruppe und Isopropylgruppe (**5c**) wird nur noch **7c** gebildet, das hier auch das thermodynamisch stabilere Anion ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

¹⁴⁾ E. Popowski, K. Konzempel und G. Schott, Z. Chem. **14**, 289 (1974); E. Popowski, ebenda **15**, 275 (1975).

¹⁵⁾ B. M. Metcalf und P. Casara, Tetrahedron Lett. **1975**, 3337.

¹⁶⁾ R. D. Guthrie, L. G. Burdon und F. L. Lovell jr., J. Org. Chem. **38**, 3114 (1973).

¹⁷⁾ ^{17a)} Th. Kauffmann, Angew. Chem. **86**, 715 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 627 (1974). — ^{17b)} A. Lacour, J. F. Ancher, C. Fauran, M. Miocque und J. A. Gautier, Bull. Soc. Chim. Fr. **1974**, 1411. — ^{17c)} D. Hoppe, Angew. Chem. **87**, 449 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 424 (1975).

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Geräte A 60 der Fa. Varian und MNH-100 der Fa. Jeol (Lösungsmittel CCl₄, TMS als innerer Standard). Die prozentuale Zusammensetzung der Substanzgemische wurde durch Vergleich der Signale der N-CH₃- und N-CH₂-Gruppen (Integration oder Signalfächenmethode nach Condal-Bosch) ermittelt. Die Identifizierung der entstandenen Verbindungen erfolgte ¹H-NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit den Spektren authent. Proben. Alle Imine wurden aus den Komponenten nach der TiCl₄-Methode¹⁸⁾ durch Kondensation erhalten. Die Metallierungen wurden unter Argon durchgeführt. Nach der Zugabe von Methyljodid wurde noch 30 min bei Raumtemp. gerührt, mit wenig Eiswasser ausgeschüttelt und die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet. Die anfallenden Imingemische wurden nach Entfernen des Lösungsmittels durch Destillation i. Wasserstrahlvak. von dem bei der Reaktion mit Phenyllithium entstehenden höhersiedenden **10** und den bei der Reaktion mit LDA auftretenden, nicht näher untersuchten öligen Nebenprodukten abgetrennt.

Umsetzung von *N*-(1-Phenylpropylen)ethylamin (**5b**)

a) Mit 2.2 Äquiv. Phenyllithium: Zu 45 mmol Phenyllithium in 40 ml Ether werden bei 20°C 3.0 g (20.4 mmol) **5b** während 60 min getropft. Nach weiteren 2 h wird der Kolbeninhalt mit 6.4 g (45 mmol) Methyljodid bei 20°C umgesetzt. Die Aufarbeitung liefert 2.3 g (47%) *N,N*-Dimethyl-1,1-diphenylpropylamin (**10**). Sdp. 115°C/13 Torr. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.60 (t, *J* = 7 Hz, CH₃), 1.99 (s, N-CH₃), 2.15 (q, *J* = 7 Hz, CH₂), 7.05–7.38 ppm (m).

C₁₇H₂₁N (239.4) Ber. C 85.30 H 8.84 Gef. C 84.87 H 8.66

Außerdem erhält man als Vorlauf 1.2 g (34%) eines Gemisches aus **5c** (12%) und **12c** (88%). *N*-(2-Methyl-1-phenylpropylen)ethylamin (**12c**) nach Lit.¹⁸⁾ aus den Komponenten: Sdp. 93–95°C/13 Torr. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.03 (d, *J* = 6.5 Hz, CH(CH₃)₂), 1.06 (t, *J* = 7.2 Hz, CH₂CH₃), 2.66 (sept./t, *J* = 6.4/0.8 Hz), 3.09 (q/d, *J* = 7.2/0.8 Hz), 6.77–7.40 ppm (m).

C₁₂H₁₇N (175.3) Ber. C 82.21 H 9.79 N 7.99 Gef. C 82.40 H 9.82 N 8.03

b) Mit 1.1 Äquiv. Phenyllithium: Zu einer Lösung von 15 mmol Phenyllithium in 20 ml Ether werden bei Raumtemp. 2.0 g (13.6 mmol) **5b**, gelöst in 20 ml Ether, in 45 min getropft. Nach 2.5 h wird mit 2.13 g (15 mmol) Methyljodid versetzt. Man erhält 0.5 g (22%) eines Gemisches aus **5c** (42%) und **12c** (58%).

c) Umkehrung der Versuchsanordnung: Zu 30 mmol Phenyllithium in 20 ml Ether werden bei 0°C 2.0 g (13.6 mmol) **5b** in 20 ml Ether in 30 min getropft. Nach 2 h wird der Kolbeninhalt in eine medizinische Spritze aufgezogen und bei Raumtemp. in eine ether. Lösung (15 ml) von 8.0 g (56.3 mmol) Methyljodid gegeben. Nach Aufarbeitung erhält man 0.8 g (31%) Imingemisch, das zu 67% aus **5c** und zu 33% aus **12c** besteht.

d) Mit 4 Äquiv. Phenyllithium und Deuteriumoxid: Zu 54.4 mmol Phenyllithium in 50 ml Ether werden bei 0°C 2.0 g (13.6 mmol) **5b**, gelöst in 25 ml Ether, in 30 min getropft. Nach 3 h werden 1.08 g (54.4 mmol) Deuteriumoxid zugesetzt. Man erhält nach der wäßrigen Aufarbeitung 0.4 g (20%) eines nur in α-Stellung deuterierten Produktes.

e) Mit 1 Äquiv. LDA in Gegenwart von Methyljodid: 13.6 mmol LDA in 20 ml Ether werden bei –10°C im Kolben vorgelegt. 2.0 g (13.6 mmol) **5b** und 1.93 g (13.6 mmol) Methyljodid werden gemeinsam in 15 ml Ether gelöst und in einem Strahl zur Base gegeben. Die Destillation liefert 1.0 g (46%) an Imingemisch. Es enthält **5b** (35%), **5c** (25%) und **12b** (40%). *N*-(1-Phenylpropylen)ethylamin (**12b**) nach Lit.¹⁸⁾ aus den Komponenten: Sdp. 98–100°C/13 Torr. — ¹H-NMR (CCl₄): *E*-Isomer δ = 1.03 (t, *J* = 7.2 Hz, C-CH₂CH₃), 1.26 (t, *J* = 7.0 Hz, N-CH₂CH₃), 2.60 (q,

¹⁸⁾ H. Weingarten, J. P. Chupp und W. A. White, J. Org. Chem. **32**, 3246 (1967).

$J = 7.2$ Hz, C-CH₂), 3.46 ppm (q, $J = 7.0$ Hz, N-CH₂). *Z*-Isomer $\delta = 1.03$ (t, $J = 7.2$ Hz, C-CH₂CH₃), 1.06 (t, $J = 7.0$ Hz, N-CH₂CH₃), 2.45 (q(br), $J = 7.2$ Hz, C-CH₂), 3.14 ppm (q/t, $J = 7.0/1.0$ Hz, N-CH₂).

C₁₁H₁₅N (161.3) Ber. C 81.92 H 9.39 N 8.69 Gef. C 81.48 H 9.36 N 8.61

Umsetzung von N-(2-Methyl-1-phenylpropyliden)methylamin (5c)

a) *Mit 1.1 Äquiv. LDA*: In eine Lösung von 13.6 mmol LDA in 20 ml Ether, dargestellt aus *n*-Butyllithium und Diisopropylamin, werden 2.00 g (12.4 mmol) **5c** in 20 ml Ether bei -30°C während 1 h getropft. Nach 6.5 h gibt man 1.93 g (13.6 mmol) Methyljodid zu. Die Aufarbeitung liefert 1.55 g (73%) Gemisch, das zu 35% **5c** und zu 65% **11** enthält.

b) *Mit 1.1 Äquiv. LDA in Gegenwart von Methyljodid*: 2.0 g (12.4 mmol) **5c** werden zusammen mit 1.93 g Methyljodid in 10 ml Ether gelöst und in einer Spritze aufgezogen. Dieses Gemisch wird bei 0°C einer vorgelegten Lösung von 13.6 mmol LDA in 20 ml Ether in einem Strahl injiziert. Die Destillation liefert 1.6 g (79%) Produktgemisch aus **5c** (89%) und **11** (11%).

Direkter und indirekter Nachweis des (E)-N-(2-Methyl-1-phenylpropyliden)methylamins (5c)

a) *Durch zweimalige Metallierung ohne Isomerisierung*: 20 ml einer ether. Lösung von 2.0 g (13.6 mmol) **5b** werden in 90 min bei 0°C zu 10 mmol Phenyllithium in 20 ml Ether getropft. Nach weiteren 2 h werden 1.42 g (10 mmol) Methyljodid zugesetzt, 30 s weitergerührt und dann mit 13.6 mmol LDA in 10 ml Ether bei 0°C erneut metalliert. Die Zugabe erfolgt in einem Strahl. Nach 90 s injiziert man nochmals 1.93 g (13.6 mmol) Methyljodid. Es werden 0.5 g (21%) eines Gemisches aus **5b** (9%), **5c** (9%) und **12c** (82%) erhalten.

b) *Durch zweimalige Metallierung unter Isomerisierung*: In einem analogen Versuch mit gleichen Bedingungen wie unter a) wird zunächst **5b** mit Phenyllithium/Methyljodid umgesetzt. Danach wird 6 h bei Raumtemp. gerührt und weiter wie unter a) mit LDA/Methyljodid umgesetzt. Man erhält 0.2 g (8.6%) eines Imingemisches aus **5b** (7%), **5c** (11%) und **11** (82%).

c) *Durch ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches*: Zu 13.6 mmol Phenyllithium in 20 ml Ether werden bei 0°C 2.0 g (13.6 mmol) **5b** in 20 ml Ether in 1 h getropft. Nach weiteren 2 h setzt man 1.93 g (13.6 mmol) Methyljodid zu und kühlt das Reaktionsgemisch sofort auf -78°C ab. Die Lösung wird mit Hilfe einer Fritte von ausgefallenem Lithiumjodid befreit und hierauf der Hauptteil des Lösungsmittels bei -40°C i. Vak. abgesaugt. Um den Ether möglichst vollständig zu entfernen, wird noch kurz bei -20°C abgesaugt und der Rückstand in CCl₄ aufgenommen. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta = 3.4$ (N-CH₃, *E*-**5c**), kein Signal bei 3 ppm. Ein weiteres Spektrum wurde aufgenommen, nachdem längere Zeit bei 0°C versucht wurde, den restlichen Ether abzuziehen. Das Signal bei $\delta = 3.4$ ppm hat nun stark an Intensität auf Kosten eines neu bei $\delta = 3.0$ ppm (N-CH₃, *Z*-**5c**) entstandenen Signals verloren.

Umsetzung von N-(1- α -Naphthylpropyliden)methylamin (13): Eine Lösung von 3.0 g (15.2 mmol) **13** in 30 ml Ether wird bei 0°C vorgelegtem Phenyllithium (30.4 mmol) in 40 ml Ether in 1 h getropft. Nach 5 h werden 4.32 g (30.4 mmol) Methyljodid bei 0°C zugesetzt. Die Aufarbeitung liefert 2.4 g (75%) an **14**. Sdp. $85^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr. – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.23$ (d, 6H, $J = 7$ Hz), 2.86 (d, 3H, $J = 1$ Hz), 2.78 ppm (sept. (br.), 1H).

C₁₅H₁₇N (211.3) Ber. C 85.25 H 8.12 N 6.63 Gef. C 85.37 H 8.13 N 6.65

Umsetzung von N-(1-Phenylethyliden)methylamin (5a)

a) *Mit 1 Äquiv. LDA*: Zu 15 mmol LDA in 20 ml Ether werden bei -78°C 2.0 g (15.0 mmol) **5a** in 20 ml Ether in 45 min getropft. Nach 4 stdg. Rühren werden 2.13 g Methyljodid injiziert. Man erhält 0.7 g (32%) **5b**.

b) *Mit 2 Äquiv. LDA*: 2.0 g (15 mmol) **5a** werden in 20 ml Ether gelöst und in 45 min einer vorgelegten auf -78°C gekühlten Lösung von 30 mmol LDA in 20 ml Ether zugetropft. Nach weiteren 2 h wird der Kolbeninhalt bei -10°C mit 4.26 g (30 mmol) Methyljodid umgesetzt. Gemischausbeute 1.0 g ($\approx 40\%$). Auf Grund der chemischen Verschiebungen der N-CH₃- und N-CH₂-Gruppen lassen sich neben dem Hauptprodukt **12b** noch geringe Gehalte an **5c** und **12c** nachweisen. Eine Bestimmung der prozentualen Zusammensetzung ist nicht möglich.

c) *Mit 1 Äquiv. LDA unter kinetischen Bedingungen*: 11.3 mmol LDA in 10 ml Ether werden bei -15°C im Kolben vorgelegt. 1.5 g (11.3 mmol) **5a** und 1.6 g (11.3 mmol) Methyljodid werden gemeinsam in 10 ml Ether gelöst und der Base in einem Strahl zugesetzt. Die Aufarbeitung liefert 1.1 g (67%) eines Gemisches aus **5a** (9%), **5b** (78%) und **12b** (13%).

[207/76]