

Azomethine, 1-Azaallyl-Anionen und metastabile sek. Enamine^{1,2)}

Rudolf Knorr*, Alfons Weiß, Peter Löw und Edith Räßple

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlst. 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 12. November 1979

Die *E/Z*-Gleichgewichtskonstanten der Keton-anile **6a–s** hängen nicht wesentlich vom induktiven Substituenteneffekt ab. Die für eine Zuordnung geeigneten ¹H-NMR-Verschiebungen gelten auch für vergleichbare, meist isomerenfreie Azomethine **6aa–pp** und gehorchen dem Anisotropiemodell. Durch Metallierung entstehen die 1-Azaallyl-Anionen **7**; diese werden ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Kinetische und thermodynamische Reaktionslenkung führen zu unterschiedlichen Vorzugskonfigurationen dieser Anionen; die Methanolyse liefert metastabile sek. Enamine **8** unter regio- und stereospezifischer *N*-Protonierung. Aus den *E/Z*-Gleichgewichtslagen lassen sich weitere Substituentenparameter λ^d abschätzen.

Azomethines, 1-Azaallyl Anions, and Metastable Secondary Enamines^{1,2)}

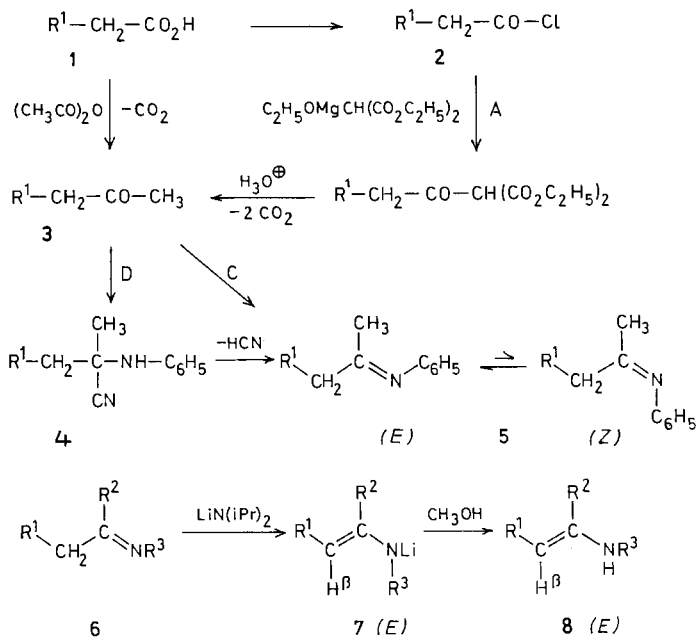
E/Z equilibrium constants of the ketone anils **6a–s** do not depend significantly on the inductive substituent effect. ¹H NMR chemical shifts used for configurational classification are also effective for assignments in comparable, isomerically almost pure azomethines **6aa–pp** and may be explained by the anisotropic shift model. The 1-azaallyl anions **7** prepared by deprotonation are characterized by ¹H NMR spectroscopy. Kinetic and thermodynamic control of this metallation reaction result in different preferential configurations of such anions, the methanolysis of which yields metastable sec. enamines **8** by regio- and stereospecific *N*-protonation. It is possible to estimate further substituent parameters λ^d from *E/Z* equilibria.



Die *E/Z*-Gleichgewichtskonstanten von Azomethinen lassen sich mit neuen Substituentenparametern λ^d berechnen, deren Größe anscheinend vorwiegend sterisch bedingt ist²⁾. In der vorliegenden Arbeit untersuchen wir, ob sich der induktive Substituenteneffekt auf die *E/Z*-Gleichgewichtslage auswirkt. Bei der Deprotonierung der Azomethine entstehen synthetisch wichtige 1-Azaallyl-Anionen, deren Protonenspektren bisher kaum untersucht wurden. Das in reiner *E*-Form vorliegende Pinakolon-anil wird auffallend langsam deprotoniert^{3,4)}; die durch *C*-Iminoalkylierung³⁾ belegte Metallierung ließ sich jedoch durch *C*-Deuterierung nicht sofort nachweisen⁴⁾. Dies veranlaßte uns, spektroskopisch nach den Primärprodukten der Protolyse derartiger Anionen zu fahnden.

A. Synthesen

Arylessigsäuren **1** ($R^1 = \text{Aryl}$) stellten wir aus den Chlormethyl-Vorstufen oder aus Acetophenon-Derivaten⁵⁾ her. Aus ihren Chloriden **2** gewinnt man die monosubstituierten 2-Propanone **3** am besten mit (Ethoxymagnesium)malonester^{6,7)} (Vorschrift A im Exp. Teil). Die alternative Synthese von **3** nach Tiffeneau⁸⁾ durch nucleophile Substitution an Chloraceton gelingt

nicht immer, da zur Umlagerung des primär gebildeten Alkoholats trocken erhitzt werden muß⁸⁾; wir verwendeten dabei zur Grignard-Reaktion sterisch behinderter Arylbromide die Überführungsmethode (Vorschrift B). Als konkurrenzfähiges Verfahren erwies sich noch die acetylierende Decarboxylierung von **1** zu **3**; weitere metallorganische⁹⁾ oder reduktive¹⁰⁾ Synthesemöglichkeiten boten keine besonderen Vorteile.



1-8	R ¹	R ²	R ³	6-8	R ¹	R ²	R ³
a	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	aa	H	H	c-C ₆ H ₁₁
b	1-Cyclohexen-1-yl	CH ₃	C ₆ H ₅	bb	C ₂ H ₅	H	c-C ₆ H ₁₁
c	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	cc	H	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅
d	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ -(3,5)	dd	H	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅
e	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	ee	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
f	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)	CH ₃	C ₆ H ₅	ff	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅
g	C ₆ H ₄ C ₂ H ₅ -(4)	CH ₃	C ₆ H ₅	gg	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
h	C ₆ H ₄ C ₆ H ₅ -(4)	CH ₃	C ₆ H ₅	hh	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅
i	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)	CH ₃	C ₆ H ₅	ii	n-C ₄ H ₉	n-C ₅ H ₁₁	C ₆ H ₅
k	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ -(3,5)	CH ₃	C ₆ H ₅	kk	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	C ₆ H ₅
l	C ₆ H ₄ CH ₃ -(2)	CH ₃	C ₆ H ₅	ll	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	C ₆ H ₅
m	1-Naphthyl	CH ₃	C ₆ H ₅	mm	CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₂	CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₂	C ₆ H ₅
n	C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -(2,4,6)	CH ₃	C ₆ H ₅	nn		-[CH ₂] ₅ -	C ₆ H ₅
o	C ₆ H(CH ₃) ₄ -(2,3,5,6)	CH ₃	C ₆ H ₅	oo		-[CH ₂] ₆ -	C ₆ H ₅
p	OC ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	pp		-[CH ₂] ₁₀ -	C ₆ H ₅
q	SC ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅				
r	SO-C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	qq			C ₆ H ₅
s	SO ₂ -C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	rr			C ₆ H ₅
				ss	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅

Zur Bereitung der Anile **5** bzw. **6** aus (cyclo)aliphatischen Ketonen benutzten wir die Zinkchlorid-Methode (Vorschrift C) von *Reddelien*¹¹⁾, bei der 1-Arylpropanone **3** jedoch nicht selten verharzen. Die meisten öligen Azomethine **5** (**6**) waren daher besser über die kristallinen α -Aminonitrile **4** zugänglich¹²⁾ und fielen bei der HCN-Eliminierung in wasserfreiem Alkohol häufig sofort analysenrein an; diese Methode (Vorschrift D) ist daher den Literaturverfahren^{12,13)} vorzuziehen. Beide Synthesen (Spalte 2 der Tab. 1) gelangen auch mit Acetalen empfindlicher Ketone. Im Substituentenschlüssel (s. Formeln **6**–**8**) sind alle Anile, deren *E/Z*-Isomerie studiert wurde, in der Gruppe **a**–**s** zusammengefaßt, die restlichen Azomethine in **aa**–**ss**.

Tab. 1. Synthesemethoden, ¹H-NMR-Verschiebungen in CCl₄, Isomerengehalt und Substituentenkonstanten σ_1 (s. Text) der Anile **6 a**–**s**

Anil 6 (5)	Synth. Methode	CH ₃ (Z)	Chem. Verschiebung δ CH ₂ (Z)	CH ₂ (E)	CH ₃ (E)	% <i>E</i> exp.	σ_1 (R ¹)
a	C	s 2.03	q 2.03	q 2.32	s 1.65	80	–0.046
b	C	s 2.02	s 2.72	s 2.97	s 1.67	60	
c ^{a)}	C	s 1.98	s 3.40	s 3.64	s 1.63	70	+0.10
d	C	s 1.95	s 3.38	s 3.58	s 1.62	74	+0.10
e	C	q 2.27 ^{b)}	s 3.42	s 3.65	q 2.03 ^{b)}	32	+0.10
f	D	s 1.97	s 3.35	s 3.58	s 1.62	70	
g	D	s 1.97	s 3.35	s 3.58	s 1.62	72	
h	D	s 2.03	s 3.42	s 3.65	s 1.68	71	
i	C	s 1.97	s 3.32	s 3.53	s 1.60	72	
k	D	s 1.95	s 3.28	s 3.48	s 1.60	72	
l	D	s 1.93	s 3.40	s 3.69	s 1.62	78	
m	C, D	s 1.88	s 3.76	s 4.04	s 1.55	79	+0.12
n	C, D	s 1.77	s 3.35	s 3.67	s 1.57	73	
o	D	s 1.77	s 3.45	s 3.78	s 1.60	75	
p	D	s 2.20	s 4.32	s 4.60	s 1.82	83	+0.39
q	D	s 2.23	s 3.37	s 3.70	s 1.80	84	+0.30
r	D	s 2.28	s 3.47	s 3.73	s 1.80	82	+0.52
s	D	s 2.38	s 3.80	s 4.03	s 1.95	86	+0.57

a) Wie Lit.⁶⁷⁾; ähnliche Verschiebungen in Pyridin²³⁾. – b) CH₂-Gruppen.

Die Metallierung der Azomethine **6** führten wir nach *Wittig*¹⁴⁾ mit Lithium-diisopropylamid (LDA) meist im NMR-Probenröhrchen durch (Vorschrift E); da die olefinischen NMR-Signale (Tab. 2) gewöhnlich konstitutionsbeweisend waren, konnten nichtdeuterierte Solventien wie Tetrahydrofuran (THF), Dimethylsulfoxid (DMSO), Diethylether, Hexan oder Decalin benutzt werden. Für präparative Ansätze eignen sich auch etherische Lösungen von Methylolithium oder *n*-Butyllithium, nötigenfalls mit Diisopropylamin als Katalysator^{3,14)}.

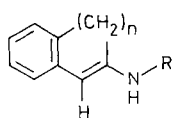
Die metastabilen sek. Enamine **8** wurden durch Methanolyse der Anionen **7** bei –70°C erzeugt; in Tab. 3 sind die NMR-spektroskopisch bestimmten Ausbeuten der *N*-Protonierung und die Meßtemperaturen verzeichnet. Nach genügend langer Wartezeit zeigten diese **8**-Lösungen stets die NMR-Spektren der reinen Azomethine **6**; als weiterer Konstitutionsbeweis für **8** diente die Zugabe von *n*-Butyllithium, wobei wieder die NMR-Spektren von **7** beobachtet wurden. Im Fall **8 dd** bemühten wir uns um die präparative Darstellung, konnten das Enamin aber destillativ nicht reinigen.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Parameter der 1-Azaallyl-Anionen 7
 (chem. Verschiebungen δ mit Multiplizitäten, Kopplungskonstanten J)

7	Solvens	Temp. [°C]	$\delta(\text{R}^1)$	$\delta(\text{H}^\beta)$	$J(\text{R}^1, \text{H}^\beta)$ [Hz]
a	$[\text{D}_8]\text{THF}$	-30	d 1.60	q 4.65	6.2
c (E)	$[\text{D}_8]\text{THF}$	+25	—	s 5.27	—
c (Z)	$[\text{D}_8]\text{THF}$	+25	—	s 5.13	—
aa	$[\text{D}_8]\text{THF}$	+25	dd 2.63	dd 2.98	+1.3 ^{a)}
bb (E)	$[\text{D}_8]\text{THF}$	+25	—	dt 3.60	6.5
cc	$[\text{D}_8]\text{THF}$	-30	d 3.87	d 4.00	2.3 ^{b)}
dd	$[\text{D}_8]\text{THF}$	-30, +25	d 4.35	d 4.01	2.3 ^{b)}
dd	$[\text{D}_8]\text{THF/Hexan (1:4)}$	+25	d 4.35	d 4.08	1.1 ^{b)}
dd	Diethylether	-18, +25	d 4.77	d 4.33	1.0 ^{b)}
dd	Ether/Hexan (2:1)	+25	d 4.83	d 4.28	— ^{b)}
dd	Hexan	+25	s 4.12	s 4.05	— ^{b)}
ee	$[\text{D}_8]\text{THF}$	-30, +25	4.23	4.23	—
ee	$[\text{D}_8]\text{THF/Hexan (1:4)}$	+25	d 4.43	d 4.33	1.4 ^{b)}
ff (E)	THF	+25	—	q 4.50	7.0
ff (Z)	THF	+25	—	q 4.62	6.5
gg (E)	THF	+25	—	q 5.03	7.0
gg (Z)	THF	+25	—	q 5.36	6.5
gg	DMSO	+25	—	q 4.78	7.0
hh (E)	THF	+25	—	t 4.43	7.0
hh (Z)	THF	-30, +25	—	t 4.50	6.5
ll (E)	$[\text{D}_8]\text{THF}$	-30, +25	—	t 4.75	—
nn (E)	$[\text{D}_8]\text{THF}$	+25	—	t 4.92	6.5
oo (E)	$[\text{D}_8]\text{THF}$	+25	—	t 4.70	8
ss (E)	THF	+25	—	s 5.45	—
ss (Z)	THF	+25	—	s 5.16	—
ss (E)	DMSO	+25	—	s 5.47	—
ss (Z)	DMSO	+25	—	s 4.30	—

a) INDOR-Messung. — b) Zuordnung von R^1 und H^β vertauschbar.

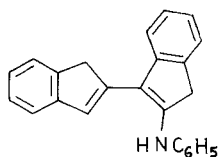
Wie das *N*-Methylderivat¹⁵⁾ **9** liegen auch die Kondensationsprodukte **10** und **11** von Anilin mit 2-Tetralon bzw. 2-Indanon als Enamine vor. Analog zur Kondensation der sek. Amine¹⁶⁾ entstand **11** bei Raumtemperatur sehr rasch; nach Methode D bildete sich die Verbindung wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Alkalien mit schlechter Ausbeute und wandelte sich beim Aufbewahren in **12** um, welches bei der Umsetzung von 2-Ethoxyinden mit Anilin unter milden Bedingungen einziges Reaktionsprodukt war.



9: $n = 2$, $\text{R} = \text{CH}_3$

10 (8qq): $n = 2$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$

11 (8rr): $n = 1$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$



12

Tab. 3. Halbwertszeiten $t_{1/2}$, Ausbeuten und $^1\text{H-NMR}$ -Parameter der sek. Enamine **8** (chem. Verschiebungen δ mit Multiplizitäten, Kopplungskonstanten J)

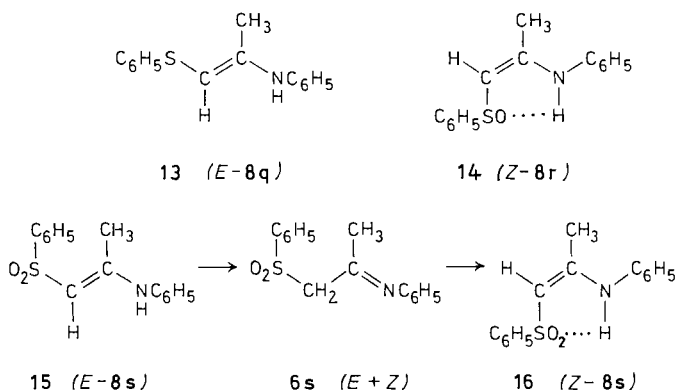
8	Solvens	Temp. [°C]	$t_{1/2}$ [h]	% NH	$\delta(\text{NH})$	$\delta(\text{R}^1)$	$\delta(\text{H}^\beta)$	$J(\text{R}^1, \text{H}^\beta)$ [Hz]
a	$[\text{D}_8]\text{THF}$	-30	10 a)	>94	6.33	d 1.60	q 5.03	6.5
q (E)	CCl_4	+25	b)	ca. 10 ^{b)}	3.56	—	m 4.87	—
r (Z)	CCl_4	+25	b)	15 ^{b)}	8.07	—	s 5.48	—
s (E)	CCl_4	+25	ca. 0.5	7 ^{b)}	2.78	—	s 5.45	—
s (Z)	CCl_4	+25	b)	22 ^{b)}	9.07	—	s 4.72	—
aa	$[\text{D}_8]\text{THF}$	-6, +25	<0.2 ^{a)}	>60	4.45	d 3.30	d 3.50	≤ 0.3
bb (E)	$[\text{D}_8]\text{THF}$	+25	ca. 0.5	100	—	—	dt 4.22	6.5
cc	$[\text{D}_8]\text{THF}$	-30	0.2 ^{a)}	>94	6.33	s 3.86	s 4.38	$\leq 0.3^c)$
dd	$[\text{D}_8]\text{THF}$	-30, +25	ca. 2 a)	>90	5.7	4.07	s 4.40	$\leq 0.3^c)$
dd	$[\text{D}_8]\text{THF}/\text{Hexan}$	+25	>4	>60	5.35	s 4.13	s 4.43	$\leq 0.3^c)$
dd	Diethylether	-48	>1 a)	>90	5.9	s 4.15	s 4.50	0 ^{d)}
dd	Hexan	+25	—	—	4.8	s 4.22	s 4.50	0 ^{d)}
dd	Decalin	+85	ca. 0.1	—	4.7	s 4.18	s 4.45	0 ^{d)}
ee	$[\text{D}_8]\text{THF}$	-30, +25	ca. 1 a)	ca. 50	—	s 4.48	s 4.73	$\leq 0.3^c)$
ff (E)	THF	+25	ca. 0.5	>90	—	—	q 4.98	6.5
ff (Z)	THF	+25	ca. 15	>70	5.8	—	q 4.90	6.5
gg (E)	THF	+25	3	>90	—	—	q 5.40	7
gg (Z)	THF	+25	5	>90	—	—	q 5.52 ^{d)}	7
hh (E)	THF	+25	<5	92	5.8	—	t 5.00	7.0
hh (Z)	THF	+25	5	92	5.8	—	t 4.80	6.5
ll (E)	$[\text{D}_8]\text{THF}$	+25	10	100	5.9	—	t 5.22	3
nn (E)	$[\text{D}_8]\text{THF}$	-31, +25	>0.5 ^{a)}	100	6.2	ca. 2.1	t 5.32	7.0
qq (E)	CCl_4	+25	b)	100 ^{b)}	5.0	—	s 5.92	—
rr (E)	DCCl_3	+25	b)	80 ^{b)}	5.86	—	s 6.13	—
ss (E)	THF	+25	<0.1	—	—	—	s 6.37	—
ss (Z)	THF	+25	≤ 0.1	—	—	—	s 5.82	—
ss (E)	DMSO	+25	b)	—	—	—	s 6.47 ^{e)}	—
ss (Z)	DMSO	+25	b)	—	—	—	s 5.95 ^{e)}	—

a) Bei Raumtemperatur. — b) Im Gleichgewicht. — c) Zuordnung von R^1 und H^β vertauschbar. — d) Lit.²⁴⁾ q 5.63 in DMSO. — e) Lit.²⁴⁾ s 6.45 (E) und s ca. 6 (Z) in DMSO.

Die Formulierung **12** stützt sich auf die Molmasse und auf Spektren mit NH-Signal bei Abwesenheit eines Enamin- β -Protons (Vergleich mit **9**–**11**); diese 2:1-Kondensation entspricht den Dypnon-Strukturen bei analogen Derivaten des Acetophenons¹⁷ und des Cyclopentanons¹³.

B. Isomeriegleichgewichte und NMR-Spektren der Anile

Für 2-Butanon-anil (**6a**) und Phenylaceton-anil (**6c**) stimmten die gemessenen *E/Z*-Verhältnisse mit den berechneten¹⁸ überein. Die Zuordnung der diagnostisch signifikanten CH_2 - und CH_3 -NMR-Signale in Tab. 1 ließ sich zwanglos auf **6b**, **d** und **f**–**s** mit 60–86% *E*-Anteil übertragen. Die CH_2 - und CH_3 -Gruppen zeigen demnach stets Verschiebungsdifferenzen von rund 0.25 (± 0.1) ppm zwischen *E*- und *Z*-Isomerem, wenn man von heterosubstituierten Vertretern **6p**–**s** absieht. Da gleichgroße Differenzen auch für die *syn*- und *anti*-ständigen CH_2 -Gruppen der isomerenfreien Azomethine **6ff**, **hh**–**pp** und **ss** beobachtet werden, erscheint deren Signalzuweisung ebenfalls gesichert. Allein **6e** fällt mit 32% *E*-Gehalt aus der Reihe; der berechnete¹⁹ Wert von 38% bestätigt aber die in Tab. 1 getroffene NMR-Zuordnung. Im 1-Cyclohexen-1-yl-Derivat **6b** war keine Doppelbindungsverschiebung eingetreten.



Die schwefel-substituierten Anile **6q**, **r** und **s** lagen im thermischen Gleichgewicht teilweise als Enamine **8q**, **r** bzw. **s** vor; weder beim Phenoxy-Derivat **6p** noch bei den Ketonen **3a**–**s** konnten wir eine derartige Tautomerie beobachten. Die NH-Verschiebungen in Tab. 3 sind bekanntlich^{20,21} Konfigurationskriterien. Während im Thioether **6q** nur 10% **13** mit gestreckter *E*-Konfiguration vorkamen, enthielt das Sulfoxid **6r** bereits 15% **14** mit intramolekularer Wasserstoffbrückenbindung und starker Tieffeldverschiebung, also *Z*-Konfiguration. Der rasche NH-Austausch mit Deuteriumoxid verlief ohne Deuterierung der CH_2 -Gruppe von **6r**; das Gleichgewicht Azomethin/Enamin stellte sich hier also nur langsam ein.

Beide Enaminkonfigurationen wurden beim Sulfon **6s** beobachtet, nämlich 7% **15** (*E*-8s) und 22% **16** (*Z*-8s) in CCl_4 als Solvens, aber 19% **15** und 11% **16** im polareren $[\text{D}_6]\text{Aceton}$; die *E/Z*-Verhältnisse des Azomethins **6s** waren in beiden Solventien nahezu gleich. Ähnliche, durch Addition primärer Amine an Sulfonylacetylene hergestellte

Sulfone zeigten keinen Azomethin-Anteil^{20,21}). Durch Kristallisation erhielt man reines **15**; beim Lösen in Aceton bildete sich daraus das Anil **6s** rascher als **16**. Während der H/D-Austausch an der NH-Funktion von **15** sofort eintrat, benötigte der NH-Austausch an der sehr festen Wasserstoffbrückenbindung von **16** mehrere Stunden und war dann von CH₂-Deuterierung des Anils **6s** begleitet.

Dibenzylketon-anil (**6ss**) enthielt selbst im polaren DMSO die *E*- und *Z*-Enamine **8ss** in etwa gleicher²²), aber nur geringer Menge^{23,24}). Im strukturell verwandten **11** ließen sich nur 20% des Anils **6rr** entdecken, doch ist das Gleichgewicht mobil, wie die rasche Abnahme des charakteristischen¹⁶) olefinischen NMR-Signals von **11** beim Austausch mit Deuteriumoxid zeigte. Die koplanare Phenylgruppe verursacht also optimale Stabilisierung des Enamins erwartungsgemäß²³) nur in der β -Stellung, nicht aber in α -Stellung, wie auch die als reine *E*-Azomethine vorliegenden Schiff-Basen des α -Tetraons^{2,25}) und des α -Indanons²⁵) zeigten.

C. Spektren, Strukturen und Isomerie der 1-Azaallyl-Anionen 7

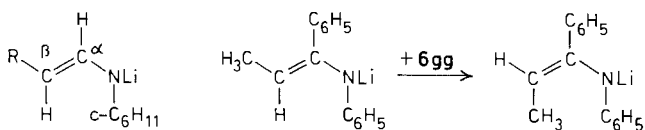
Als den Prototyp **17** dieser Lithiumverbindungen stellten wir **7aa** aus Acetaldehyd-cyclohexylimin (**6aa**) her; die THF-Lösung war wie bei allen Anionen **7** bei Raumtemperatur völlig stabil. Die olefinischen ³*J*-Kopplungskonstanten ermöglichten die eindeutige Signalzuweisung, wobei die vom begleitenden Diisopropylamin teilweise verdeckten Resonanzlinien durch INDOR-Spektroskopie²⁶) genau lokalisiert wurden (Einstrahlung in H ^{α}). Daraus resultierte zugleich auch das positive Vorzeichen der Geminalkopplung (²*J* = +1.3 Hz).

Daß der β -Ethyl-Substituent im Anion **18** *trans*-ständig zum Stickstoff angeordnet ist, ergab sich wie bei den einzigen bereits gemessenen²⁷), nahe verwandten Derivaten von **7** aus der olefinischen Kopplungskonstante ³*J*. Nur für zwei weitere Vertreter, nämlich **19/20** und **21**, sind die Konfigurationen bekannt²²). Das in Abb. 1a abgebildete 3:1-Gemisch der Anionen **19** und **20** änderte seine Zusammensetzung nicht; die offenbar ungewöhnlich hohe^{28,29}) Energieschwelle zwischen diesen beiden Stereoisomeren ließ sich aber durch Zusatz des Anils **6gg** umgehen²²). Nach Gleichgewichtseinstellung lag dann nur noch **20** vor, wie die Abb. 1b demonstriert.

In **21** war die gezeigte *Z*-Konfiguration mit 85% ebenfalls stark bevorzugt, doch stellte sich das *E/Z*-Gleichgewicht wie bei **7c** (mit 70% *Z*-Form) rasch ein. **22** und **23**, bei kinetischer Reaktionslenkung mit 80% *E*-Konfiguration gebildet, bedurften dagegen zum thermodynamischen Reaktionsabschluß mit 100% *Z*-Isomerem wieder der Anil-Katalyse durch **6ff** bzw. **hh**.

Bei keinem der Anionen **7** ergaben sich Anhaltspunkte für *E/Z*-Isomerie an der (partiellen) C ^{α} N-Doppelbindung; auch die NMR-Intensitätsverhältnisse von aromatischen und olefinischen Signalen entsprachen den berechneten und schlossen somit das Vorhandensein weiterer Spezies aus. Die Energiebarriere der Rotation zum Konformeren **24** dürfte gering sein, denn schon bei der Deprotonierung der *E*-Aldimine mit *N*-Alkylgruppen entstehen deren Anionen (Analoge von **17** und **18**) sofort und ausschließlich in der C ^{α} N-*Z*-Konfiguration³⁰); mit *N*-Arylsubstituenten ist noch raschere Umlagerung zu erwarten. In Übereinstimmung mit der langsamen C ^{α} C ^{β} -Rotation besitzen also Grenzformeln in der Art von **23** oder **24** das größte Gewicht in der Allylmesomerie. Eine Bestätigung liefern die Protonierungsversuche (Abschnitt D), bei denen aus **7** stets

Enamine **8** mit Retention des Isomerenverhältnisses entstanden; C^αN-Konfigurationsisomere wie **23/24** müßten dagegen nur ein einziges Enamin liefern.

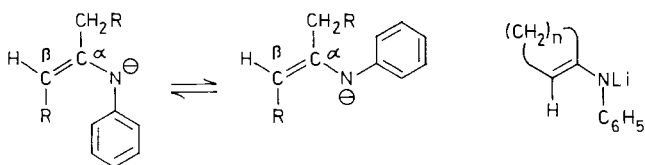


17 (**7aa**): R = H

19 (**E-7gg**)

20 (**Z-7gg**)

18 (**7bb**): R = C₂H₅



21 (**7ss**): R = C₆H₅

24

25 (**7ll**): n = 4

22 (**7ff**): R = CH₃

26 (**7nn**): n = 5

23 (**7hh**): R = C₂H₅

27 (**7oo**): n = 6

Die stereochemische Signalzuordnung ist für **7c** durch NMR-Vergleich mit **21** leicht, bei **7a**, **22** und **23** dagegen schwierig. Die cyclischen Verbindungen **25** – **27** mit zwangsläufiger *E*-Konfiguration sollten als Modelle der chemischen Verschiebung dienen; ein Blick in die Tab. 2 lehrt jedoch, daß die Werte für *syn*- und *anti*-ständige β-Protonen beispielsweise in **7ee** – **gg** für einen derartigen Vergleich viel zu ähnlich sind. Meist absorbiert H^β in der *anti*-Stellung zum Stickstoff bei geringerer Feldstärke, in **7aa**, **cc** und **ss** aber bei höherer; die häufig zu beobachtende Verbreiterung seines Signals werten wir in Erwartung einer größeren *trans*-Kopplungskonstanten ³J(¹⁴N, H^β) als Bestätigung der Zuordnung. (Mit ¹⁵N-Markierung²⁴) wäre dieses Kriterium eindeutig.) Oft sind die Absorptionen der aromatischen *p*-Protonen beim *Z*-Isomeren besonders weit zu hoher Feldstärke verschoben (δ ca. 5.9), wie Abb. 1 a, b deutlich zeigt, und können sogar zur Bestimmung des Isomerenverhältnisses mit herangezogen werden. Im gleichen Bereich absorbieren jedoch auch die *E*-Isomeren **25** – **27**. Unsere Zuordnung der olefinischen NMR-Signale zu den Stereoisomeren läßt sich durch Abschätzung der Gleichgewichtslagen mit empirischen Substituentenparametern²⁾ λ^d rechtfertigen (s. Diskussion). Bei **7cc** – **ee** versagt dieses Kriterium mangels Isomeriemöglichkeit.

Die zum Heteroallyl-System angenähert koplanare Lage der NC₆H₅-Gruppierung verrät sich durch kräftige Hochfeldverschiebungen der *o*- und *p*-Protonen-Signale infolge ausgeprägter Ladungsdelokalisierung. Nach der *N*-Protonierung zu den Enaminen **8** sind diese Signale verschwunden, wie Abb. 1c, d exemplarisch zeigen. Über die Temperatur- und Solvensabhängigkeit der NMR-Parameter orientierten wir uns am Beispiel **7dd**. Der verminderten Ladungsdelokalisierung bei abnehmender Solvenspolarität entsprachen verringerte Hochfeldverschiebungen der Signale der *p*-Protonen; zu-

gleich nahm die geminale Kopplungskonstante 2J ab (Tab. 2). Im THF/Hexan-Gemisch ließen sich diese solvensbedingten Änderungen durch Abkühlen rückgängig machen (2J wieder 2.2 Hz bei -48°C), wodurch ein für Verschiebungen von Ionenpaar-Gleichgewichten typisches³¹⁾ Verhalten angezeigt wird.

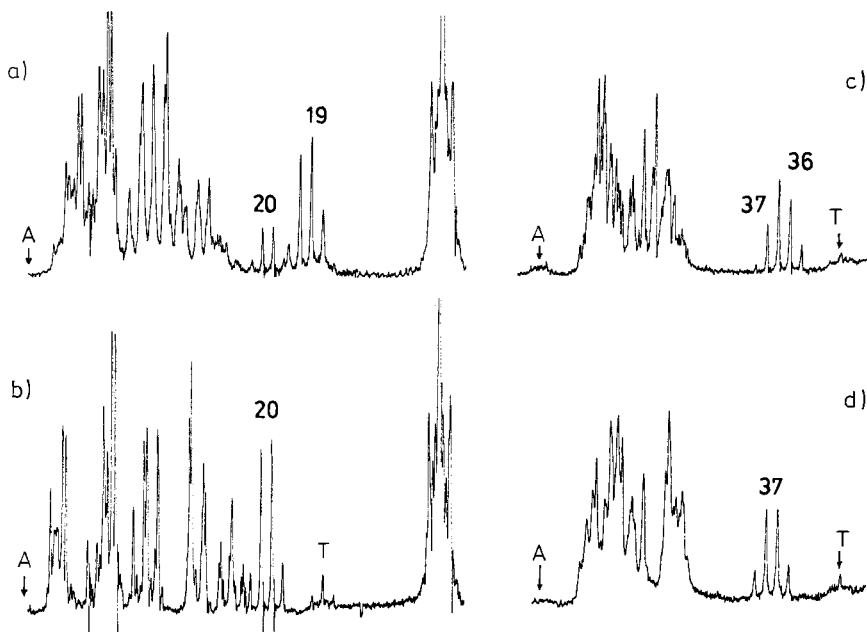
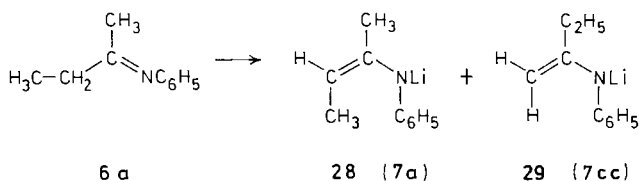


Abb. 1. Aromaten- und Olefin-Bereich der ^1H -NMR-Spektren von Anionen (**19**, **20**) und sek. Enaminen (**36**, **37**) in THF. Kinetischer Reaktionsabschluß: a) vor und c) nach Versetzen mit Methanol; thermodynamischer Reaktionsabschluß: b) vor und d) nach Versetzen mit Methanol. – A = Anil **6gg**, T = ^{13}C -Satellit des Tetrahydrofurans

Die bei Synthesen³⁾ zu beachtende geringe Metallierungsgeschwindigkeit des Pinakolon-anils (**6dd**) wurde in Ether und in THF/Hexan NMR-spektroskopisch bestätigt. In Gegenwart überschüssigen Diisopropylamins stellte sich mit einigen Stunden Halbwertszeit sogar bloß ein Gleichgewicht zwischen **7dd** (olefin. H^β -Signale) und **6dd** ein, das sich erst durch erneute Zugabe von *n*-Butyllithium ganz auf die Seite des Anions verschieben ließ. Möglicherweise ist diese langsame Deprotonierung eine Folge³²⁾ des weit überwiegenden²⁾ *E*-Anteils im Anil **6dd**. In Abwesenheit von Diisopropylamin reagierten etherische Lösungen von **6dd** erst oberhalb von -20°C mit *n*-Butyllithium unter CN-Addition, während mit Methylolithium und Methylmagnesiumbromid keine Umsetzung eintrat, wie sich durch die quantitative Methan-Freisetzung bei der anschließenden Hydrolyse erwies. Alkalische [OD]Methanol-Lösung führte während 24 h bei Raumtemperatur nicht zum Deuteriumeinbau in **6dd**, obwohl man die Enamin-Form des verwandten Pinakolon-benzylamins durch Cycloaddition abfangen konnte³³⁾. Auch bei Campher-anil ist der H/D-Austausch sterisch behindert³⁴⁾, gelingt aber bei Cyclohexanon-iminen³⁴⁾ und bei Aceton-isopropylimin³⁵⁾ an allen β -Protonen.



Strukturisomerie ist möglich und verifiziert bei 2-Butanon-anil (**6a**), aus dem sich **28** und **29** bei kinetischem Reaktionsabschluß im Verhältnis 44:56 bildeten. Auch unter Anil-Katalyse entstand kein Stereoisomeres von **28**, so daß wir in Analogie zu **20** auch für **28** die *Z*-Konfiguration annehmen (s. Diskussion). Statt dessen induzierte das Anil **6a** eine langsame Umwandlung von **29** in **28**, die wie in verwandten Derivaten³⁶⁾ ohne Katalyse nicht stattfindet. Dennoch verbietet das mobile *E/Z*-Gleichgewicht von **6a** den Rückschluß auf die Regiospezifität des Metallierungsschrittes. Bemerkenswerterweise wurde mit dem **6a** entsprechenden *N*-Cyclohexylderivat nur das aus dem **29**-Analogon hervorgehende Alkylierungsprodukt gefunden³⁷⁾.

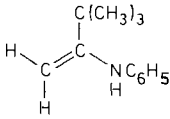
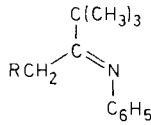
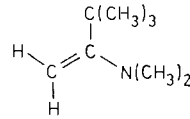
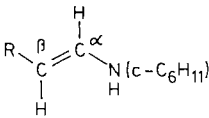
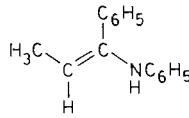
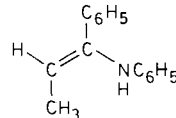
D. Stabilität, Spektren und Strukturen der sek. Enamine 8

Die Methanolyse des Anions **7dd** lieferte das Enamin **30** fast quantitativ. Zur Abschätzung der Halbwertszeit $t_{1/2}$ bei der sich anschließenden Tautomerisierung zum Anil **31** isolierten wir **30** und erhitzen seine Decalin-Lösung auf 85°C. Mit $t_{1/2}$ ca. 5 min ergab sich eine akzeptable Übereinstimmung mit anderen Enaminen (k ca. 0.001 s⁻¹ bei 80°C)³⁸⁾. Die Tab. 3 (Spalte 4) enthält nur grobe $t_{1/2}$ -Werte der nach Methanolyse *in situ* studierten Enamine **8**, da genauere kinetische Messungen wegen Säure- und Basenkatalyse^{38b)} sehr schwierig sind; höhere Methanol-Konzentrationen beschleunigten die Tautomerisierung. Dennoch sind die möglicherweise von der **8**-Konzentration abhängigen Halbwertszeiten im Vergleich mit bereits vorliegenden Angaben³⁹⁾ unter unseren Reaktionsbedingungen (protisches, aber stark basisches Medium) unerwartet hoch. Daraus folgt, daß man nach der Deuteriolyse die präparative Aufarbeitung erst nach einigen h beginnen darf, wenn man *C*-monodeuterierte Anile wie **32** gewinnen möchte. Dessen HD-Kopplungskonstante ($^2J = 2.2$ Hz) wurde in gleicher Größe auch nach der analogen Deuteriolyse von **17**, **7c**, **7ee** und einem Azin⁴⁰⁾ gefunden.

Rasches Erhitzen der Decalin-Lösung von **30** auf +140°C gab erwartungsgemäß⁴¹⁾ keine Verbreiterung der olefinischen NMR-Signale. Zwar koaleszierten die CH₂-Signale des nahe verwandten Enamins **33** mit sehr ähnlichen Verschiebungen⁴²⁾ und $\Delta\delta = 0.24$ ppm bei +116°C (60 MHz), doch darf eine daraus ableitbare C ^{α} C ^{β} -Rotationsbarriere wegen der möglichen (und nach Zugabe von Trifluoressigsäure zu **33** leicht nachweisbaren) Protonenkatalyse^{38,43)} lediglich als unterer Grenzwert gelten.

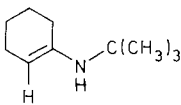
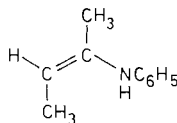
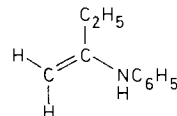
Das von stabilisierenden Substituenten freie *N*-Vinylamin **34** ließ sich bei -6°C bequem und sogar noch bei Raumtemperatur kurzfristig spektroskopieren, bevor es sich in das Acetaldehydimin **6aa** zurück verwandelte. Das unsubstituierte *N*-Vinylamin ist wohl nur in der Gasphase einige Zeit existenzfähig⁴⁴⁾. Im wesentlich stabileren, mit quantitativer Ausbeute gebildeten **35** beweist die *trans*-Kopplungskonstante die *E*-Konfiguration; beim analogen *N*-Isobutylderivat geht die Stereochemie aus den wiederholt publizierten Notizen^{39a)} nicht hervor. Die Größe der H ^{α} /NH-Kopplungskonstanten

von **34** ($^3J = 7$ Hz bei -6°C) und **35** (8 Hz bei $+25^\circ\text{C}$) spricht für rasche C^αN -Rotation mit vergleichbarer Population der Rotationsisomeren^{38a}). Ohne Umlagerung zum Imin **6bb** gelang der NH/ND-Austausch bei -31°C .

**30** (8 dd)**31** (6 dd) : R = H
32 : R = D**33****34** (8 aa) : R = H**36** (E-8 gg)**37** (Z-8 gg)**35** (8 bb) : R = C₂H₅

Bei und nach der Protolyse der Anionen **19**–**21** bleibt die Konfiguration der dabei nicht direkt betroffenen $\text{C}^\alpha\text{C}^\beta$ -Doppelbindung erhalten, wie sich durch Herstellung der nicht-thermodynamischen *E/Z*-Gemische der Enamine **36/37** und *E/Z*-**8ss** herausstellte²²). In Abb. 1c ist das Teilspektrum der aus **19/20** (Abb. 1a) mit gleicher Zusammensetzung resultierenden **36/37**-Mischung mit zwei verschachtelten Quartetts wiedergegeben. Nur ein Quartett-Signal (Abb. 1d) besaß das aus **20** (Abb. 1b) gewonnene **37**; das Anil war nur in Spuren entstanden.

Für die metastabilen Enamine **8a**, **ff** und **hh** ist die Signalzuordnung und damit die Stereochemie nicht bewiesen. Ohne Kenntnis der ^{15}N -Kopplungskonstanten²⁴) leiten wir die Konfiguration aus den entsprechenden Anionen ab, deren *E/Z*-Verhältnisse sich auch hier in den Produktverhältnissen widerspiegeln²²). Dieses Kriterium (s. Diskussion) läßt sich auf die konfigurationsneutralen Enamine **8cc**–**ee** nicht anwenden. Für die NMR-Zuordnung ihrer zum Stickstoff *syn*- und *anti*-ständigen β -Protonen sind auch Modelle wie **8ll**, **8nn** oder stabile Enamine **38**⁴⁵) wenig dienlich; zwar liegt die *anti*- β -Absorption (außer bei **8gg**) bei höherer Feldstärke, doch sind die *syn/anti*-Verschiebungsdifferenzen in Tab. 3 oft sehr gering. Die gelegentlich zu beobachtende Verbreiterung des Hochfeldsignals kann als Bestätigung der Zuordnung durch *trans*- 3J -Kopplung des *anti*-Protons mit dem ^{14}N -Kern gelten; bei **8dd** spaltete die Kopplung mit dem NH-Proton das Hochfeldsignal zum Dublett auf (Entkopplungsversuch). Die olefinische Geminalkopplung 2J war bei **8aa** und **cc**–**ee** nicht aufgelöst, also viel kleiner als bei den entsprechenden Anionen.

**38****39** (8 a)**40** (8 cc)

Gegen Tautomerisierung zum Anil sind die *Z*-Formen der Enamine **8ff** – **hh** stabiler als die *E*-Formen. Wie sich schon in Abschnitt B bei **8s** andeutete, verläuft die *E/Z*-Isomerisierung der sek. Enamine wohl meistens³⁸⁾ über die Anile, so daß während der begrenzten Lebensdauer keine C^αC^β-Rotation eintritt. Auch die strukturelle Isomerisierung kann nicht mit der Tautomerisierung konkurrieren: Aus der durch Methanolyse des Anionengemischs **28/29** erhaltenen, gleich zusammengesetzten Enamin-Mischung war **40** bei Raumtemperatur nach kurzer Zeit verschwunden, **39** dagegen erst nach vielen Stunden. Die höhere Tautomerisierungstendenz des terminalen sek. Enamins **40** findet eine Parallele in der rascheren, präparativ nützlichen⁴⁶⁾ β -Protonierung terminaler tert. Enamine.

E. Diskussion

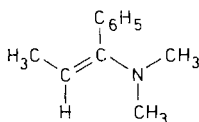
Obwohl Methyl- und Ethylgruppen als R² in **6c** und **e** fast gleiche induktive Substituentenkonstanten σ_I besitzen⁴⁷⁾, ist im erstgenannten Anil die *E*-Konfiguration bevorzugt, im zweiten das *Z*-Isomere. Ob die zur Berechnung von *E/Z*-Verhältnissen geeigneten²⁾, vorwiegend vom Substituentenvolumen abhängenden λ^d -Parameter auch einen deutlichen polaren Anteil enthalten, sollte sich bei den übrigen Anilen **6** der Tab. 1 mit voraussichtlich etwa gleichem Raumbedarf der Substituenten CH₂R¹ erkennen lassen. Die beiden letzten Tabellenspalten zeigen jedoch keine Beziehung der *E/Z*-Gleichgewichte zu den σ_I -Konstanten⁴⁸⁾, die aus Verbindungsreihen wie HO₂C – CH₂R¹ stammen. Vielmehr ergibt sich aus den *E*-Anteilen um 75% für **6a** – **s** der einheitliche Wert λ^d ca. 1.25; im effektiven Raumbedarf ähneln also alle CH₂R¹ der Benzylgruppe, und sogar CH₂-Duryl in **6o** sowie der *N*-Mesitylrest in **6d** bilden keine Ausnahme, vermutlich infolge ihrer platzsparenden konformativen Einstellmöglichkeit²⁾. Als noch etwas kleiner ($\lambda^d = 1.11$) erweist sich 1-Cyclohexenylmethyl in **6b**.

Die oft problematische^{2,23)} stereochemische NMR-Zuordnung der Methylengruppen an CN-Doppelbindungen ist bei den Anilen **6gg** und **ss** gesichert²⁴⁾. Die Verschiebungsdaten in Tab. 1 sind damit konsistent; die für CH₂- oder CH₃-Substituenten auf der Seite des freien Stickstoff-Elektronenpaares relativ zur Gegenseite rund 0.25 ppm betragende Tieffeldverschiebung findet sich auch bei **6hh** – **pp** und bei *N*-Alkyliminen^{49–51)} wieder. Sie wird somit nicht durch die *N*-Arylgruppen bewirkt, sondern vorwiegend durch die Anisotropie des freien Elektronenpaares²⁵⁾. Insbesondere zeigt sich bei **6kk** – **pp** auch kein Einfluß der gegenüber offenkettigen Derivaten in Abhängigkeit von der Ringgröße eingeschränkten CH₂-Beweglichkeit; lediglich im Beispiel **6mm** mit dem Tieffeldsignal für drei Methylenprotonen deutet sich die Abhängigkeit von einer Vorzugskonformation an.

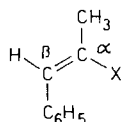
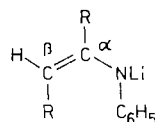
Die *E/Z*-Zuordnung der sek. Enamine **8gg** (**36/37**) und **8ss** ist bekannt²⁴⁾. Das für **8ss** in DMSO gemessene 55:45-Gleichgewicht²²⁾ liefert $\lambda^d = 1.35$ für die NHC₆H₅-Gruppierung, also einen etwas höheren als den üblichen NHR-Wert²⁾. Daraus berechnet man 17% *E*-Gehalt für **36/37**, während experimentell wegen des geringen Enamin-Anteils²⁴⁾ höchstens 20% nachweisbar wären. Daß das nahe verwandte tert. Enamin **41** ausschließlich *E*-konfiguriert vorliegt⁵²⁾, ist wegen des hohen λ^d -wertes²⁾ für NRR' zu erwarten.

Zur Ermittlung der stereochemischen Präferenzen der Anionen **7** ist die vollzogene *E/Z*-Gleichgewichtseinstellung Vorbedingung. Für **7gg** (>95% *Z*-**20** in DMSO wie in

THF), **7ss** (85% *Z*-**21** in DMSO oder THF), **7ff** (>95% *Z*-**22**), **7hh** (>95% *Z*-**23**) und **7c** (70% *Z*-**42**) ist dies durch direkte Beobachtung gesichert²²⁾, für **7a** (>95% *Z*-**28**) und **7bb** (>95% *E*-**18**) wahrscheinlich. Aus den mäßig präzise meßbaren Gleichgewichtslagen der β -phenylsubstituierten Anionen **21** und **42** ergibt sich unmittelbar, daß der $\ominus\text{NC}_6\text{H}_5$ -Substituent etwas kleiner als Benzyl ist; sein λ^d -Parameter²⁾ dürfte etwa 0.9 betragen. Mit dem aus diesen beiden Messungen nur grob abschätzbaren Empfindlichkeitsparameter²⁾ ρ ca. 2 berechnet man 89% *Z*-**21** und 65% *Z*-**42** sowie fast ausschließliche *E*-Konfiguration für **18**, dessen $\ominus\text{NC}_6\text{H}_{11}$ -Gruppe viel größer als das α -Wasserstoffatom sein muß. Für die β -Alkylderivate **19**, **22**, **23** und **28** wären nach gleicher Berechnung bis zu 45% der *E*-Form zu erwarten, während bei thermodynamischem Reaktionsabschluß innerhalb der Meßgenauigkeit stets nur ein Stereoisomeres zu finden war. Die Abweichung wird verständlich, wenn in diesen vier Fällen die *Z*-Konfiguration weit überwiegt, was für **19** bereits gesichert erscheint²²⁾. Der Unterschied zur β -Arylsubstitution wird nämlich durch den mit β -Alkylgruppen zu erwartenden „*cis*-Effekt“⁵³⁾ verursacht, der bei Enolaten gering²⁾, bei **7** wie bei Allyl-Anionen aber offenbar gravierend ist.



4-1

4-2 : X = N(Li)C₆H₅4-3 : X = CH₂Li4-4 : X = O[⊖]

4-5

So geht in 1-Alkylallyl-Anionen die *Z*-Präferenz erst mit genügend voluminösen Alkylgruppen verloren⁵⁴⁾, während 1-Arylreste eher die *E*-Konfiguration bevorzugen^{28,29)}. Zur Präferenz der *Z*-Anordnung an der C^αC^β-Bindung bedarf es sterischer Behinderung des Phenylringes durch eine C^α-Methylgruppe wie in **43**⁵⁵⁾, das in der Konfiguration gesichert wurde⁵⁶⁾; selbst dann läßt sich bei **42** und beim Enolat **44**^{55,57)} noch *E*-Isomeres nachweisen.

Lithiumverbindungen des Typs **7** können also in der Hufeisenform **45** thermodynamisch stabil sein, wenn man die durch C^β-Alkylierung sichergestellte Vorzugskonfiguration der C^αN-Bindung^{30,58)} auch für **7** als gegeben annimmt. Die Kenntnis der Konfigurationsverhältnisse in **7** und deren Steuerung durch Anwendung oder Vermeidung von Anilkatalyse sind bedeutsam für stereo- und enantioselektive Synthesen²²⁾. Elektrophile Agentien greifen **7** meist am β -Kohlenstoffatom^{14,37,59,60)}, seltener am Stickstoffatom an^{59,61,62)}. Die oft praktisch ausschließliche *N*-Protonierung (vgl. Lit.^{39b)}) unter Stereoretention ist daher bemerkenswert und ermöglicht die „kontrathermodynamische“ Überführung der Azomethine **6** in die sek. Enamine **8**. Aus Deuteriolyse-Experimenten⁵⁸⁾ läßt sich wegen dieses Umweges über **8** nicht unmittelbar auf die C^αN-Stereochemie der Anionen **7** zurückschließen.

Herrn Professor *H. Ahlbrecht*, Universität Gießen, gilt unser Dank für die Darlegung noch unveröffentlichter Forschungsergebnisse³⁸⁾ und für Literaturhinweise, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Stiftung Volkswagenwerk* für die Förderung dieser Arbeiten.

Experimenteller Teil

Meßgeräte: NMR-Spektrometer A-60 und HA-60-IL der Fa. Varian; IR-Gitterspektrograph Modell 125 der Fa. Perkin-Elmer; IR-Prismengerät IR III der Fa. Leitz; UV-Gerät PMQ II sowie Spektralphotometer RPQ 20 und DMR 10 der Fa. C. Zeiss; Dampfdruckosmometer Mechrolab 301 A.

Allgemeine Versuchsvorschriften: Als Schutzgas diente nachgereinigter Stickstoff, der durch Absorptionstürme mit Blaugel und Diphosphorpentoxid auf Kieselgel getrocknet wurde; letzte Sauerstoffreste entfernte ein BTS-Katalysator (Fa. BASF) bei 150 °C.

[D₈]THF (Fa. E. Merck) wurde in geschlossener Apparatur mit feingeschnittenem Natrium und wenigen mg Benzophenon bis zur Blaufärbung gerührt, eingefroren und i. Vak. umkondensiert (–70 °C). [D₆]Aceton (99.5%) wurde über Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert.

A. *2-Propanone 3 aus 2*⁷⁾: Zur Benzollösung (ca. 2 M) von (Ethoxymagnesium)malonsäure-diethylester⁶⁾ tropfte man unterhalb 30 °C langsam die Lösung der äquimolaren Menge Carbon säurechlorid **2** in Benzol, erwärmte 30 min auf 60 °C und säuerte mit eiskalter verd. Schwefelsäure an. Nach Abtrennen des Benzols und nochmaliger Extraktion wurde der Eindampfrückstand der Benzolphasen mit Eisessig/Wasser/konz. Schwefelsäure (8:5:1) solange erhitzt, bis die bei 110 °C einsetzende Decarboxylierung beendet war. Die Ketone **3** isolierte man über die Neutralphase.

B. *2-Propanone 3 aus Chloraceton*⁸⁾: Zu 5.35 g Magnesium in 50 ml absol. Ether wurde die Lösung von 200 mmol Arylbromid und 8 ml Ethylbromid in 20 ml absol. Ether getropft. Dann wurde zum Sieden erhitzt. Die durch Glaswolle filtrierte Grignard-Lösung wurde bei 0 °C unter kräftigem Rühren mit der Lösung von 208 mmol Chloraceton in 20 ml absol. Ether versetzt, noch 30 min bei Raumtemp. gerührt und 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Eindampfen erhitzte man den Rückstand 2 h auf 130–140 °C (Schwarzfärbung), versetzte mit 50 ml Wasser und konz. Salzsäure bis pH 10, etherte aus und wusch mit NaHCO₃-Lösung.

C. *Anile 6 (5) aus Ketonen*¹¹⁾: 100 mmol Keton, 105 mmol frisch dest. Anilin und 20 mg wasserfreies Zinkchlorid wurden in 100 ml absol. Benzol, Toluol oder Xylol mehrere h am Wasserabscheider erhitzt. Die filtrierten, orangegelben Lösungen wurden eingedampft und i. Hochvak. destilliert.

D. *Anile 6 (5) über Amino-nitrile*⁴¹²⁾: Zu 30 mmol Keton **3** oder dessen Diethylacetal in 30 ml dest. Eisessig gab man unter Rühren 35 mmol dest. Anilin und anschließend 45 mmol fein gepulvertes Natriumcyanid. Das nach 1–4 h kristallin ausfallende **4** wurde abgesaugt und mit viel Wasser, danach Cyclohexan ausgewaschen. Nicht kristallisierende Ansätze verdünnte man mit viel Wasser, schüttelte mit Methylenchlorid aus, wusch die org. Phase säurefrei und trocknete über Magnesiumsulfat. Umkristallisation aus Cyclohexan.

Die Lösung von 920 mg Natrium in 50 ml absol. Ethanol wurde mit 30 mmol **4** 1 h bei 60 °C gerührt. Nach Erkalten goß man auf Eiswasser, extrahierte rasch mit Methylenchlorid, wusch die org. Phase mit Eiswasser, trocknete über Magnesiumsulfat und dampfte ein.

E. 1-Azaallyllithium-Verbindungen **7** und Enamine **8**

a) *Stammlösung von Lithium-diisopropylamid (LDA)*: Diisopropylamin wurde bei –70 °C mit etwas weniger als der äquimolaren Menge n-Butyllithium (15% in Hexan) versetzt. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. destillierte man die glasige Lösung i. Vak. zur Trockne und nahm das farblose, mit Luft heftig reagierende Pulver unter Stickstoffschutz bei –70 °C im gewünschten Solvens auf. Die Titration mit Diphenylessigsäure⁶³⁾ ergab Gehalte um 1–2 M.

b) *Versuche im NMR-Probetröhrchen*: Zu 0.45 ml 1 M Stammlösung LiN(i-C₃H₇)₂ und 0.05 ml Tetramethylsilan gab man bei –70 °C ca. 0.3 mmol Azomethin **6**. Alternativ wurden je 0.3 ml

THF und n-Butyllithium in Hexan bei -70°C mit 0.55 mmol Diisopropylamin vereinigt; nach kurzem Aufwärmen fügte man TMS und 0.5 mmol **6** bei -70°C zu und nahm Spektren von **7** auf. Zur Messung in Hexan unterließ man die anfängliche THF-Zugabe; das glasig ausfallende $\text{LiN}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ löste sich bei Zugabe von **6** auf.

Die Enamine **8** stellte man anschließend im gleichen Röhrchen durch Zugabe von ca. 0.04 ml absol. Methanol oder CH_3OD bei -70°C her und spektroskopierte bei den in Tab. 3 angegebenen Meßtemperaturen.

N-(1-Methylpropyliden)benzolamin (**6a**): Aus 2-Butanon nach Methode C mit 15% Ausb.; Sdp. $107-108^{\circ}\text{C}/27$ Torr (Lit.⁶⁴) $106-108^{\circ}\text{C}/25$ Torr). – IR (Film): 1655 (CN).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$ (147.2) Ber. C 81.59 H 8.90 N 9.51 Gef. C 81.57 H 8.95 N 9.74

N-Lithio-*N*-(1-methyl-1-propenyl)benzolamin (**7a**) und *N*-Lithio-*N*-(1-methylenpropyl)benzolamin (**7c**): Die bei -30°C aufgenommenen NMR-Spektren zeigten **7a** und **7c** im Verhältnis 44:56. Mit **6a** verschwand **7c** langsam. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}]_8$ THF bei -30 oder 26°C): $\delta = 6.77$ und 6.20 (2 mc, C_6H_5); **7a**: 4.65 (q, $^3J = 6.2$ Hz, olefin. H), 1.60 (d, 3J ca. 6 Hz, CH_3); **7c**: 4.00 und 3.87 (2 d, $^2J = 2.3$ Hz, terminales Olefin), 2.12 (q, $^3J = 7$ Hz, CH_2); restliche Signale verdeckt durch Diisopropylamin.

N-(1-Methyl-1-propenyl)benzolamin (**8a**) und *N*-(1-Methylenpropyl)benzolamin (**8c**): Nach Methanolzugabe bei -70°C lagen beide Enamine mit $>94\%$ Ausb. im Verhältnis 1:1 vor. Bei Raumtemp. betrug die Halbwertszeit von **8c** ca. 10 min, die von **8a** ca. 10 h, wobei sich **6a** mit *E/Z*-Verhältnis 82:18 quantitativ zurückbildete. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}]_8$ THF bei -30 oder 26°C): $\delta = 7.00$ und 6.60 (2 m, C_6H_5), 6.33 (breites s, NH); **8a**: 5.03 (q, $^3J = 6.5$ Hz, olefin. H), 1.75 (breites s, CH_3), 1.60 (d, $^3J = 6.5$ Hz, CH_3); **8c**: 4.38 (scharfes s, $^2J \leq 0.3$ Hz, olefin. H), 3.86 (breites s, olefin. H), 2.33 (q, $^3J = 7$ Hz, CH_2).

1-(1-Cyclohexen-1-yl)-2-propanon (**3b**) und Cyclohexyliden-2-propanon: Die Nacharbeitung der Literaturvorschrift⁶⁵ lieferte das farblose, ölige 72:28-Gemisch⁶⁶ der beiden Ketone mit 19% Ausb. und Sdp. $75-77^{\circ}\text{C}/10$ Torr (Lit.⁶⁶) $89^{\circ}\text{C}/12$ Torr, Lit.⁶⁵) $58-65^{\circ}\text{C}/3$ Torr).

N-[2-(1-Cyclohexen-1-yl)-1-methylethyliden]benzolamin (**6b**): Aus vorstehendem Keton-Gemisch erhielt man nach Methode C (21 h) 62% schwach gelbliches Öl mit Sdp. $93-94^{\circ}\text{C}/0.005$ Torr; kein Strukturisomeres war nachweisbar. – IR (Film): 3090, 3070, 3035, 3010, 2940, 2865, 2845 (CH); 1660 (CN); 1598, 1490; 800, 750, 702 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.07$ (m, 3 arom. H), 6.55 (dm, 2 arom. H), 5.49 (breites m, olefin. H), 2.97 (s, 60% CH_2 (*E*)), 2.72 (s, 40% CH_2 (*Z*)), 2.02 (s, CH_3 (*Z*)), 1.98 (m, CH_2CH_2), 1.67 (s, CH_3 (*E*)), 1.62 (m, Intens. 4); kein Enamin erkennbar.

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}$ (213.3) Ber. C 84.46 H 8.98 N 6.57 Gef. C 84.34 H 9.04 N 6.69

N-(1-Methyl-2-phenylethyliden)benzolamin (**6c**): Phenylacetone (**3c**) lieferte nach Methode C (16 h) 84% schwach gelbes Öl mit Sdp. $120-125^{\circ}\text{C}$ (Badtemp.)/0.0001 Torr (Lit.²³) $112-114^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr; Lit.⁶⁷) $111-112^{\circ}\text{C}/0.2$ Torr).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}$ (209.3) Ber. C 86.08 H 7.23 N 6.69 Gef. C 85.88 H 7.30 N 6.74

N-Lithio-*N*-(1-methyl-2-phenylethenyl)benzolamin (**7c**): Das NMR-Spektrum (s. Tab. 2) zeigte *E*- und *Z*-**7c** im Verhältnis 30:70, das sich auch nach Zugabe des Anils **6c** nicht veränderte. Außer nach Verfahren E gelang die Deprotonierung ebenfalls mit n-Butyllithium oder Methyllithium in Ether. Nach Entfärbung der tiefroten Lösung mit Deuteriumoxid und Isolierung des deuterierten **6c** hatten die NMR-Intensitäten der CH_2 - und der CH_3 -Gruppen abgenommen ($^2J_{\text{HD}}$ ca. 2.2 Hz).

3,5-Dimethyl-*N*-(1-methyl-2-phenylethyliden)benzolamin (**6d**): Phenylacetone (**3c**) und 3,5-Dimethylanilin kondensierten nach Methode C mit 22% Ausb. zum blaßgelben Produkt; Sdp.

114 – 115 °C/0.004 Torr. – IR (Film): 3057, 3028, 2914, 2860 (CH); 1660 (CN); 1600, 1591, 845, 698, 664 cm^{-1} . – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 285 (3.31), 270 nm (3.28).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}$ (237.3) Ber. C 86.03 H 8.07 N 5.90 Gef. C 86.26 H 8.18 N 5.98

N-[1-(Phenylmethyl)propyliden]benzolamin (**6e**): Methode C lieferte aus 1-Phenyl-2-butanon 48% hellgelbes Produkt mit Sdp. 101 °C/0.01 Torr (Lit.⁶²) keine Angaben. – IR (Film): 3054, 3023, 2968, 2930, 2867 (CH); 1653 (CN); 1592, 1491, 1483, 1450; 752, 719, 694 cm^{-1} (C_6H_5 Wagging). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 284 nm (3.57). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 7.12 (m, 8 arom. H), 6.65 (dm, 2 arom. H), 3.65 (s, 32% CH_2 (E)), 3.42 (s, 68% CH_2 (Z)), 2.27 (q, 3J = 7 Hz, CH_2 (Z)), 2.03 (q, 3J = 7 Hz, CH_2 (E)), 1.10 (t, 3J = 7 Hz, CH_3 (Z)), 0.92 (t, 3J = 7 Hz, CH_3 (E)).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}$ (223.3) Ber. C 86.05 H 7.67 N 6.27 Gef. C 85.74 H 7.56 N 6.37

N-Lithio-*N*-[1-(phenylmethyl)propyl]benzolamin (**7e**): Methyllithium entwickelte mit **6e** in Ether ein Moläquivalent Methan. Nach Versetzen mit Deuteriumoxid isolierte man **6e** zurück; nur in die benzyllische CH_2 -Stellung war Deuterium eingetreten (74% CHD), ohne daß eine Kopplungsaufspaltung erkennbar war.

1-(4-Methylphenyl)-2-propanon (**3f**): Aus 4-Methylphenylmagnesiumbromid und Chloraceton gewann man nach der Methode B ein farbloses Öl; Ausb. 50%, Sdp. 103 – 104.5 °C/10 Torr (Lit.⁶⁸) 111 °C/12 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 7.06 (s, C_6H_4), 3.52 (s, CH_2), 2.30 (s, CH_3), 1.97 (s, CH_3CO).

4, α -Dimethyl- α -(phenylamino)benzolpropannitril (**4f**): Nach Methode D erhielt man aus **3f** das farblose Produkt mit 64% Ausb. und Schmp. 107 – 108 °C (Cyclohexan). – IR (KBr): 3342 (NH scharf); 3110, 3056, 3005, 2916, 2855 (CH); 2235 (CN); 1604, 1502, 1311; 749, 694 cm^{-1} (aromat. Wagging). – $^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3): δ = 7.15 (s + m), 6.91 (m), 3.62 (flach, NH), 3.18 und 3.11 (AB mit 2J = 14 Hz, CH_2), 2.35 (s, CH_3), 1.60 (s, CH_3).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (250.3) Ber. C 81.56 H 7.25 N 11.19 Gef. C 81.47 H 7.22 N 10.98

N-[1-Methyl-2-(4-methylphenyl)ethyliden]benzolamin (**6f**): Nach Verfahren D fiel das Anil **6f** mit 71% Ausb. praktisch rein an und war nach verlustreicher Destillation analytisch rein; Sdp. 112 °C (Badtemp.)/0.004 Torr. – IR (CCl_4 oder Film): 3048, 3020, 2917, 2859 (CH); 1666, 1653 (CN); 1593, 1510, 1485; 806, 795, 747, 698 cm^{-1} (aromat. Wagging). – UV (CCl_4): λ_{max} (lg ϵ) = 327 nm (2.39).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}$ (223.3) Ber. C 86.05 H 7.67 N 6.27 Gef. C 86.31 H 7.91 N 6.30

1-(4-Ethylphenyl)-2-propanon (**3g**): Die Grignardverbindung aus 1-Brom-4-ethylbenzol⁶⁹) setzte sich mit Chloraceton nach Methode B zu 29% **3g** um; farbloses Öl mit Sdp. 121 – 125 °C/19 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 7.03 (s, C_6H_4), 3.50 (s, CH_2), 2.60 (q, 3J = 7.5 Hz, CH_2), 2.00 (s, CH_3CO), 1.22 (t, 3J = 7.5 Hz, CH_3).

4-Ethyl- α -methyl- α -(phenylamino)benzolpropannitril (**4g**): Aus **3g** nach Methode D, Ausb. 66%; farblose Kristalle mit Schmp. 109.5 – 110.5 °C (Cyclohexan). – IR (KBr): 3340 (NH scharf); 3000, 2960, 2921, 2850 (CH); 2227 (CN); 1603, 1498, 1309; 746, 693 cm^{-1} (C_6H_5 Wagging). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 243 (4.19), 288 nm (3.20). – $^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3): δ = 7.15 (s), 6.90 (m, arom. H), 3.70 (s, NH), 3.20 und 3.10 (AB-Spektrum mit 2J = 14 Hz, CH_2), 2.65 (q, 3J = 7.5 Hz, CH_2), 1.62 (s, CH_3), 1.23 (t, 3J = 7.5 Hz, CH_3).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (264.4) Ber. C 81.78 H 7.63 N 10.60 Gef. C 81.59 H 7.73 N 10.60

N-[2-(4-Ethylphenyl)-1-methylethyliden]benzolamin (**6g**): Nach Methode D aus **4g**, Reinausbeute 94%; verlustreiche Destillation bei Sdp. 112 – 113 °C (Badtemp.)/0.004 Torr. – IR (CCl_4

oder Film): 3044, 3013, 2963, 2922, 2862 (CH); 1653 (CN); 1590, 1481; 789, 739, 690 cm^{-1} (aromat. Wagging). – UV (CCl_4): Oberhalb 275 nm kein Maximum.

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}$ (237.3) Ber. C 86.03 H 8.07 N 5.90 Gef. C 86.21 H 7.90 N 6.06

1-(4-Biphenyl)-2-propanon (3h): Nach Literaturangaben⁷⁰) wurde 4-Acetylbiphenyl hergestellt und in 4-Biphenylelessigsäure (**1h**) umgewandelt; Schmp. 159–162 °C (Lit.⁷¹) 164–165 °C; Lit.⁷⁰) 162–164 °C). Aus **1h** erhielt man mit der Literaturvorschrift⁷²) mit Acetanhydrid in 30proz. Ausb., nach Methode A aber in 52proz. Ausb. das als Flüssigkeit beschriebene⁷²) Keton **3h** mit Sdp. 127–128 °C/0.001 Torr (Lit.⁷²) 172 °C/0.1 Torr). Nach zweimaligem Umlösen aus Ethanol bei –30 °C lag der Schmp. bei 58–59 °C. – IR (KBr): 3025, 2926, 2893 (CH); 1706, 1692 (CO); 1488, 1357, 1219; 755, 732 cm^{-1} . UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 254.5 nm (4.32). – ¹H-NMR (CCl_4): δ = 7.30 (m, aromat. H), 3.53 (s, CH_2), 1.97 (s, CH_3).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ (210.3) Ber. C 85.68 H 6.71 Gef. C 85.79 H 6.87

α -Methyl- α -(phenylamino)-4-biphenylpropannitril (4h): Methode D lieferte aus **3h** farblose Schuppen, Ausb. 88%, Schmp. 123.5–124.5 °C (Benzol/Hexan). – IR (KBr): 3343 (NH scharf); 3055, 3025, 2952, 2925 (CH); 2230 (CN); 1602, 1501, 1311; 766, 749, 740, 703 cm^{-1} (aromat. Wagging). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 248 nm (4.47). – ¹H-NMR (DCCl_3): δ = 7.38 und 6.59 (2 m, aromat. H), 3.71 (breit, NH), 3.30 und 3.20 (AB-Spektrum mit ²J = 13.5 Hz, CH_2), 1.65 (s, CH_3).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (312.4) Ber. C 84.58 H 6.45 N 8.97 Gef. C 84.50 H 6.65 N 9.03

N-[2-(4-Biphenyl)-1-methylethyliden]benzolamin (6h): Das aus **4h** nach Methode D in 94proz. Ausb. erhaltene **6h** erstarrte nach der Destillation (Sdp. 152–154 °C/0.003 Torr) zu farblosen Kristallen; Schmp. 55–56 °C. – IR (KBr oder CCl_4): 3043, 3019 (CH); 1653, 1647 (CN); 1590, 1483, 1362, 1242; 767, 748, 694 cm^{-1} (aromat. Wagging). – UV (CCl_4): Unterhalb 350 nm Endabsorption.

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}$ (285.4) Ber. C 88.38 H 6.71 N 4.91 Gef. C 88.44 H 6.99 N 4.87

N-[2-(4-Methoxyphenyl)-1-methylethyliden]benzolamin (6i): Aus (4-Methoxyphenyl)acetone⁷³) (**3i**) erhielt man nach Methode C (18 h) 49% eines gelben Öls mit Sdp. 131 °C/0.004 Torr. – IR (Film): 3015, 2970, 2850 (CH); 1672, 1660 (CN); 1518; 1253 cm^{-1} (CO). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 297 (sh, 3.28), 285 (3.62), 278 nm (3.66).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}$ (239.3) Ber. C 80.20 H 7.16 N 5.85 Gef. C 80.06 H 7.16 N 5.95

1-(3,5-Dimethylphenyl)-2-propanon (3k): 1-Brom-3,5-dimethylbenzol⁷⁴), aus 2,4-Dimethylanilin mit 42proz. Ausb. bereitet⁷⁵), lieferte mit Chloracetone nach Methode B (140 °C) 28% farbloses Keton **3k** mit Sdp. 125–127 °C/20 Torr. Die völlige Reinigung mißlang. – IR (Film): 3012, 2915 (CH); 1710 (CO); 1603, 1353, 1221, 1153; 850, 707 cm^{-1} (C_6H_3 Wagging). – ¹H-NMR (CCl_4): δ = 6.87 (s, *p*-H), 6.81 (s, *o*-H), 3.49 (s, CH_2), 2.30 (s, 2 *m*- CH_3), 2.02 (s, CH_3CO).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$ (162.2) Ber. C 81.44 H 8.70 Gef. C 82.17 H 8.70

1-Chlor-2-(3,5-dimethylphenyl)-2-propanol: Erhitzt man bei der vorstehenden Synthese auf nur 40 °C, so wird bei gleicher Aufarbeitung die Titelverbindung in 47proz. Ausb. isoliert; Sdp. 129–143 °C/12 Torr. Die nach längerem Aufbewahren abgeschiedenen groben Quader zeigten nach Waschen mit Petrolether den Schmp. 35–39 °C. – IR (KBr): 3400 (OH); 2930 (CH); 1602, 1370, 1280, 1175; 1132 (CO), 1020, 859, 737, 693 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CCl_4): δ = 7.02 (s, *o*-H), 6.87 (s, *p*-H), 3.68 (s, CH_2Cl), 2.40 (s, OH, var. bis 3.2 ppm), 2.32 (s, 2 *m*- CH_3), 1.53 (s, CH_3).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ClO}$ (198.7) Ber. C 66.50 H 7.61 Gef. C 66.44 H 7.56

3,5- α -Trimethyl- α -(phenylamino)benzolpropannitril (4k): Nach Methode D erhielt man aus **3k** 51% farblose Kristalle mit Schmp. 85–86.5 °C (Cyclohexan). – IR (KBr): 3368 (NH scharf);

3030, 3013, 2930, 2858 (CH); 2240 (CN); 1603, 1530, 1500, 1263, 748, 721, 690 cm^{-1} . – UV (Dioxan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 288 (3.20), 276 (3.18), 243 nm (4.16). – $^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3): δ = 7.20 und 6.93 (2 m, arom. H), 3.72 (breites NH), 3.17 und 3.07 (AB-Spektrum mit 2J = 14 Hz, CH_2), 2.30 (s, 2 *m*- CH_3), 1.62 (s, CH_3).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (264.4) Ber. C 81.78 H 7.62 N 10.60 Gef. C 81.77 H 7.70 N 10.41

N-[2-(3,5-Dimethylphenyl)-1-methylethyliden]benzolamin (**6k**): Nach Methode D wurden aus **4k** 89% fast reines, blaßgelbes **6k** gewonnen; verlustreiche Destillation bei 112–114 °C (Badtemp.)/0.004 Torr. – IR (Film): 3047, 3014, 2914, 2855 (CH); 1653 (CN); 1591, 1483, 830, 794, 746, 694 cm^{-1} . – UV (Dioxan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 268 nm (3.45).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}$ (237.3) Ber. C 86.03 H 8.07 N 5.90 Gef. C 85.87 H 8.08 N 5.96

1-(2-Methylphenyl)-2-propanon (**3l**): 2-(Brommethyl)toluol⁷⁶) lieferte über (2-Methylphenyl)acetonitril nach Literaturvorschrift⁷⁷) die Säure **1l** mit Schmp. 85–87 °C (Lit.⁷⁸) 89.5–90 °C). Da bei der Umsetzung des (2-Methylphenyl)acetylchlorids^{78,79}) (**2l**) mit Methylzinkiodid⁷⁹) unter Spaltung des etherischen Solvens sehr viel **1l**-Ethylester gebildet wird, empfehlen wir statt dessen die Methode A. Sie lieferte aus **2l** das reine Keton **3l** mit 78proz. Ausb. und Sdp. 115–118 °C/16 Torr (Lit.⁷⁹) 122 °C/23 Torr). Nach Methode B erhielt man nur 16% unreines **3l**. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 7.05 (s, C_6H_4), 3.53 (s, CH_2), 2.18 (s, CH_3), 1.95 (s, CH_3CO).

2, α -Dimethyl- α -(phenylamino)benzolpropannitril (**4l**): Aus **3l** nach Methode D, Ausb. 89% farblose Schuppen, Schmp. 81–82 °C (Cyclohexan). – IR (KBr): 3366 (NH scharf); 3058, 3034, 3013, 2975, 2940, 2865 (CH); 2235 (CN); 1605, 1522, 1500, 1320, 1259, 1172; 750, 692 cm^{-1} (C_6H_4 Wagging). – UV (Dioxan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 287 (3.19), 273 (3.15), 243 nm (4.14). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 7.17 und 6.92 (2 m, arom. H), 3.50 (breites NH), 3.22 (s, CH_2), 2.43 (s, CH_3), 1.60 (s, CH_3).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (250.3) Ber. C 81.56 H 7.25 N 11.19 Gef. C 81.59 H 7.18 N 11.08

N-[1-Methyl-2-(2-methylphenyl)ethyliden]benzolamin (**6l**): Nach Methode D erhielt man aus **4l** quantitativ ein hellgelbes, fast reines Öl, das wegen seiner geringen Stabilität nicht weiter gereinigt wurde. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 7.10 und 6.67 (2 m, arom. H), 3.69 (s, 76% CH_2 (*E*)), 3.40 (s, 24% CH_2 (*Z*)), 2.38 (s, 79% *o*- CH_3 (*E*)), 2.11 (s, 21% *o*- CH_3 (*Z*)), 1.93 (s, 20% CH_3 (*Z*)), 1.62 (s, 80% CH_3 (*E*)).

1-(1-Naphthyl)-2-propanon (**3m**): Aus 1-(Chlormethyl)naphthalin⁸⁰) wurde über das Nitril (1-Naphthyl)essigsäure (**1m**) bereitet^{72,81}); aus Wasser/Ethanol (10:1) Schmp. 132–134 °C (Lit.^{72,81}) 133–134 °C, Lit.⁸²) 131–133 °C). Ihre Acetylierung⁷²) lieferte 47% viskoses Öl **3m** mit Sdp. 121 °C/1 Torr (Lit.⁸³) 121–126 °C/0.75 Torr). – Das NMR-Spektrum entsprach den publizierten^{10b,83}).

α -Methyl- α -(phenylamino)-1-naphthalinpropannitril (**4m**): Aus **3m** nach Methode D, Ausb. 67%; aus Cyclohexan farblose Kristalle mit Schmp. 93–94.5 °C. – IR (KBr): 3357 (NH scharf); 3055, 3020, 2941 (CH); 2224 (CN); 1603, 1500, 1312, 806, 782, 753, 697 cm^{-1} . – UV (Dioxan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 314 (2.81), 295 (sh 3.86), 284 (4.00), 274 nm (3.92). – $^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3): δ = 7.88, 7.43 und 7.03 (3 m, arom. H), 3.97 (breites NH, in CCl_4 3.53 ppm), 3.65 (s, CH_2), 1.57 (s, CH_3).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (286.4) Ber. C 83.88 H 6.34 N 9.78 Gef. C 83.90 H 6.43 N 9.92

N-[1-Methyl-2-(1-naphthyl)ethyliden]benzolamin (**6m**): Während man aus **3m** nach Methode D in quantitativer Ausb. spektroskopisch reines, hellbraunes **6m** als Öl erhielt, lieferte Methode C (20 h) nur 11% **6m** mit Sdp. 142–145 °C/0.004 Torr. – IR (Film): 1655 cm^{-1} (CN). – UV (Dioxan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 283 nm (3.98) mit Feinstrukturaufspaltung ca. 1100 cm^{-1} .

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}$ (259.4) Ber. N 5.40 Gef. N 5.35

1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2-propanon (3n)

a) Aus 1-Chlormethyl-2,4,6-trimethylbenzol⁸⁴⁾ wurde (2,4,6-Trimethylphenyl)essigsäure (**1n**) mit Schmp. 162–167 °C bereitet (Lit.⁸⁴⁾ 167–168 °C). Deren Chlorid (**2n**, Sdp. 129–130 °C/12 Torr) ergab nach Methode A das Keton **3n** in 60proz. Reinausb. mit Sdp. 130–133 °C/12 Torr und Schmp. 54–58 °C (Lit.⁸⁵⁾ 60–61 °C).

b) 2,4,6-Trimethylphenylmagnesiumbromid^{86,87)} und 2-Methyloxiran reagierten⁸⁸⁾ zu 70% 1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2-propanol mit Sdp. 137–139 °C/10 Torr (Lit.⁸⁸⁾ 137 °C/9 Torr), das zu 50% **3n** oxidiert wurde⁸⁸⁾; Schmp. 61 °C (2-Propanol). – IR (KBr): 3000, 2961, 2940, 2917, 2858 (CH); 1720, 1710 (CO); 1167, 857 cm⁻¹. – UV (Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) = 294 (2.11), 274 (2.46), 268 nm (2.50). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.76 (s, 2 arom. H), 3.57 (s, CH₂), 2.22 (s, *p*-CH₃), 2.17 (s, *o*-CH₃), 1.95 (s, CH₃).

C₁₂H₁₆O (176.3) Ber. C 81.77 H 9.15 Gef. C 81.67 H 9.16

2,4,6,α-Tetramethyl-α-(phenylamino)benzolpropannitril (4n): Mit Methode D aus **3n**, Ausb. 59%, Schmp. 98–99 °C (Cyclohexan). – IR (KBr): 3360 (NH scharf); 3055, 3030, 2995, 2950, 2920, 2850 (CH); 2235 (CN); 1605, 1502, 1310, 752, 692 cm⁻¹

C₁₉H₂₂N₂ (278.4) Ber. C 81.97 H 7.97 N 10.06 Gef. C 82.22 H 8.02 N 10.11

N-[1-Methyl-2-(2,4,6-trimethylphenyl)ethyliden]benzolamin (6n)

a) Methode D lieferte aus **4n** ein gelbliches Öl (**6n**) in quantitat. Ausbeute.

B) Methode C (20 h) ergab aus **3n** mit 86proz. Reinausb. **6n** als hellgelbes, zähes Öl, das an der Luft rasch dunkelrot verharzte; Sdp. 125–130 °C/0.0001 Torr. – IR (Film): 2915, 2854 (CH); 1652 (CN); 1592, 1484, 748, 694 cm⁻¹. – UV (Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) = 281 nm (3.55).

C₁₈H₂₁N (251.4) Ber. C 86.01 H 8.42 N 5.57 Gef. C 86.20 H 8.48 N 5.86

N-Lithio-Derivate von 6n: Erst bei Raumtemp. setzte eine etherische Lösung von **6n** mit oder ohne Diisopropylamin aus Methylolithium die berechnete Methanmenge frei. Nach Zugabe von Deuteriumoxid isolierte man reines **6n**, das in der CH₂- und CH₃-Gruppe gleich hoch deuteriert war. Da stets sofort aufgearbeitet wurde, lag der Deuterierungsgrad nie über 40%.

Demgemäß traten in Hexanlösung (NMR-Methode E. b)) nach Einspritzen von Methanol die Signale des Anils **6n** erst nach mehr als 10 min bei Raumtemp. auf.

2,3,5,6-Tetramethylbenzylchlorid (2o): Aus 1-Chlormethyl-2,3,5,6-tetramethylbenzol⁸⁹⁾ wurde über das Nitril die Durylessigsäure **1o** hergestellt; Schmp. 197–201 °C (Lit.⁸⁹⁾ 204.5–205 °C). Mit Thionylchlorid entstand in 52proz. Ausbeute **2o** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 148–152 °C/12 Torr. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.83 (s, 1 arom. H), 4.10 (s, CH₂), 2.17 (s, 2 CH₃), 2.10 (s, 2 CH₃).

1-(2,3,5,6-Tetramethylphenyl)-2-propanon (3o): Methode A lieferte 84% des farblosen Ketons mit scharfem Schmp. 64.5 °C (tiefsied. Petrolether). – IR (KBr): 2995, 2962, 2940, 2908, 2860 (CH); 1707 (CO); 1163, 866 cm⁻¹ (C₆H). – UV (Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) = 281 (2.76), 277 (2.74), 272 nm (2.76). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.77 (s, 1 arom. H), 3.65 (s, CH₂), 2.20 (s, 2 CH₃), 2.08 (s, 2 CH₃), 1.97 (s, CH₃CO).

C₁₃H₁₈O (190.3) Ber. C 82.06 H 9.53 Gef. C 82.11 H 9.35

2,3,5,6,α-Pentamethyl-α-(phenylamino)benzolpropannitril (4o): Nach Methode D wurden 47% farblose Kristalle gewonnen; Schmp. 113–114 °C (tiefsied. Petrolether). – IR (KBr): 3355 (NH scharf); 3058, 3007, 2994, 2967, 2935, 2916, 2860 (CH); 2222 (CN); 1605, 1500, 1256; 880, 757, 699 cm⁻¹ (C₆H und C₆H₅ Wagging). – UV (Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) = 282 (3.22), 274 nm (sh 3.23). – ¹H-NMR (DCCl₃): δ = 7.10 (mc, 6 arom. H), 3.73 (breites NH), 3.52 (s, CH₂), 2.35 (s, 2 CH₃), 2.27 (s, 2 CH₃), 1.67 (s, CH₃).

C₂₀H₂₄N₂ (292.4) Ber. C 82.15 H 8.27 N 9.58 Gef. C 81.92 H 8.11 N 9.57

N-(1-Methyl-2-(2,3,5,6-tetramethylphenyl)ethyliden]benzolamin (**6o**): Aus **4o** entstand nach Methode D quantitativ das farblose, beim Anreiben mit Ether kristallisierende Anil **6o**; Schmp. 78–79 °C (Hexan). – IR (KBr): 3016, 2907, 2856 (CH); 1644 (CN); 1593, 799, 754, 702 cm⁻¹. – UV (Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) = 272 nm (3.80) mit Feinstruktur.

C₁₉H₂₃N (265.4) Ber. C 85.99 H 8.74 N 5.28 Gef. C 85.98 H 8.79 N 5.21

1-Phenoxy-2-propanon-diethylacetal (**3p**-Diethylacetal): Aus Kaliumphenolat und Chloraceton entstanden⁹⁰) 76% schwarzes, öliges Keton **3p** mit Sdp. 115–120 °C/12 Torr (Lit.⁹⁰) 140–145 °C/42 Torr). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.0 (mc), 4.38 (s, CH₂), 2.08 (s, CH₃). – Zur Reinigung erhitzte man mit Orthoameisensäure-triethylester und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure in absol. Ethanol 30 min unter Rückfluß, machte mit Natriumethylat deutlich alkalisch und isolierte 67% Acetal mit Sdp. 79 °C/0.005 Torr (Lit.⁹¹) 255 °C). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.17 und 6.87 (2 m, 2 bzw. 3 arom. H), 3.82 (s, CH₂), 3.48 (q, ³J = 7 Hz, 2 OCH₂), 1.42 (s, CH₃), 1.13 (t, ³J = 7 Hz, 2 CH₃).

2-Methyl-3-phenoxy-2-(phenylamino)propannitril (**4p**): Aus vorstehendem **3p**-Acetal mit 1 Äquiv. Wasser nach Methode D, Ausb. 73% farbloses Nitril mit Schmp. 59.5–60.5 °C (Cyclohexan). – IR (KBr): 3364 (NH scharf); 3063, 3025, 2880 (CH); 2226 (CN); 1598, 1497, 1228 (CO); 1046, 756, 691 cm⁻¹. – UV (Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) = 315 (sh 3.16), 276.5 (3.40), 270 (3.38), 265 nm (sh 3.25). – ¹H-NMR (DCCl₃): δ = 6.8 (mc), 3.98 (s, CH₂), 3.92 (breites NH, verschwindet mit D₂O), 1.67 (s, CH₃).

C₁₆H₁₆N₂O (252.3) Ber. C 76.16 H 6.39 N 11.10 Gef. C 76.10 H 6.34 N 11.16

N-(1-Methyl-2-phenoxyethyliden]benzolamin (**6p**): Nach Methode D bildeten sich 93% feine farblose Nadeln mit Schmp. 76–77.5 °C (Hexan). Die CCl₄-Lösung zersetzte sich nach einigen h. – IR (KBr): 3060, 3020, 2935 (CH); 1665 (CN); 1590, 1497, 1231 (CO), 749, 742, 697 cm⁻¹. – IR (CCl₄): Kein NH. – UV (Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) = 278 (3.58), 271 (3.60), 265 nm (sh 3.51).

C₁₅H₁₅NO (225.3) Ber. C 79.97 H 6.71 N 6.22 Gef. C 80.11 H 6.60 N 6.28

1-Phenylthio-2-propanon-diethylacetal (**3q**-Diethylacetal): Das wie bei **3p** in 74proz. Ausb. aus *1*-Phenylthio-2-propanon (**3q**)⁹²) hergestellte Acetal destillierte als farblose Flüssigkeit bei 151 °C/11 Torr. – UV (Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) = 254 nm (3.97). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.17 (m, arom. H), 3.42 (q, ³J = 7 Hz, 2 OCH₂), 3.08 (s, SCH₂), 1.40 (s, CH₃), 1.10 (t, ³J = 7 Hz, 2 CH₃).

C₁₃H₂₀O₂S (240.4) Ber. C 64.96 H 8.39 S 13.34 Gef. C 65.24 H 8.44 S 13.68

N-(1-Methyl-2-phenylthioethyliden]benzolamin (**6q**) und Enamin **8q** (**13**): Das vorstehende **3q**-Acetal lieferte nach Methode C (1 h 160 °C) 50% gelbe, an der Luft zerfließende Kristalle mit Sdp. 128 °C/0.004 Torr und Schmp. 37–39 °C (Ethanol). – IR (KBr): 3048 (CH); 1650 (CN); 1592, 1483, 1439; 740, 690 cm⁻¹ (C₆H₅ Wagging). – UV (Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) = 286 (sh 3.53), 247 nm (sh 3.86). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.18 (mc), 6.40 (dm, 2 arom. H); **6q**: s. Tab. 1; **8q** (**13**): 4.87 (m, olefin. H), 3.56 (NH), 2.05 (m, CH₃).

C₁₅H₁₅NS (241.4) Ber. C 74.65 H 6.26 N 5.80 S 13.28

Gef. C 74.43 H 6.14 N 5.46 S 13.73

1-Phenylsulfinyl-2-propanon (**3r**): Die Oxidation von **3q** mit 1 Äquiv. H₂O₂ in Aceton⁹³) (48 h bei Raumtemp.) ist der Literaturvorschrift⁹⁴) vorzuziehen. Man entfernte das Oxidationsmittel durch häufiges Schütteln der Methylenchloridlösung mit Wasser und adsorbierte an Kieselgel. Methylenchlorid eluierte zunächst Diphenyldisulfid; mit Methanol traten anschließend zuerst das nicht umgesetzte **3q** und danach 80% **3r** aus; farblose Nadeln mit Schmp. 75 °C (2-Propanol);

Lit.⁹⁴⁾ 75–76 °C). – IR (KBr): 1710 (CO), 1036 cm⁻¹ (SO). – ¹H-NMR (DCCl₃): δ = 7.63 (m, arom. H), 3.92 (s, CH₂), 2.27 (s, CH₃).

C₉H₁₀O₂S (182.2) Ber. C 59.32 H 5.53 S 17.59 Gef. C 59.02 H 5.46 S 17.58

2-Methyl-2-phenylamino-3-(phenylsulfinyl)propannitril (4r): Aus **3r** nach Methode D, Ausb. 34% farbloses Produkt mit Schmp. 135–136.5 °C (Hexan). – IR (KBr): 3340 (NH scharf); 3054, 3000, 2969, 2909 (CH); 2220 (CN, sehr schwach); 1598; 1034 (SO); 757, 749 cm⁻¹. – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 286 (sh 3.23), 242 nm (4.21). – ¹H-NMR (DCCl₃): δ = 7.50 (s, C₆H₅), 7.10 (mc, NC₆H₅), 5.17 (breites NH), 3.23 (s, CH₂), 1.88 (s, CH₃).

C₁₆H₁₆N₂OS (284.4) Ber. C 67.58 H 5.67 N 9.85 S 11.27
Gef. C 67.93 H 5.74 N 9.65 S 11.31

N-[1-Methyl-2-(phenylsulfinyl)ethyliden]benzolamin (6r) und Enamin 8r (14): Aus **4r** gewann man nach Methode D 90% braunes, nicht destillierbares Öl, das nach Trocknen bei 40 °C/15 Torr analytisch rein war. – IR (Film): 3240, 3185, ca. 3080 (breite NH); 3048, 2912 (CH); 1650 cm⁻¹ (CN). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 289 (3.87), 272 nm (3.86). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.40 und 7.02 (2 m, arom. H), 6.38 (dm, 2 arom. H); **6r**: s. Tab. 1; **8r (14)**: 8.07 (NH, rascher Austausch mit D₂O), 5.48 (s, olefin. H), 2.33 (s, CH₃).

C₁₅H₁₅NOS (257.4) Ber. C 70.01 H 5.88 N 5.44 S 12.46
Gef. C 69.68 H 6.20 N 5.35 S 12.35

1-Phenylsulfonyl-2-propanon (3s): Das farblose Sulfon entstand aus Natriumbenzolsulfinat⁹⁵⁾ und Chloraceton⁹⁶⁾ mit 73%, aus **3q** durch Oxidation mit Peressigsäure aber nur mit 7% Ausb.; Schmp. 57–58 °C (80proz. Ethanol; Lit.⁹⁶⁾ 57 °C). – IR (KBr): 1722 (CO); 1308 und 1150 cm⁻¹ (SO₂). – UV (Methanol): Längstwellige Absorption λ_{max} (lg ε) = 272 (2.97) mit Feinstruktur ca. 1100 cm⁻¹ und Schulter 293 nm (2.02). – ¹H-NMR (DCCl₃): δ = 7.87 und 7.57 (2 m, arom. H), 4.23 (s, CH₂), 2.33 (s, CH₃).

C₉H₁₀O₃S (198.2) Ber. C 54.53 H 5.09 S 16.17 Gef. C 54.86 H 4.93 S 16.47

1-Phenylsulfonyl-2-propanon-diethylacetal (3s-Diethylacetal): Wie bei **3p** gewann man 87% farbloses Acetal mit Schmp. 63–64 °C (2-Propanol). – IR (KBr): 3064, 2980, 2940, 2925, 2890 (CH); 1311, 1145 (SO₂); 1050, 748, 686 cm⁻¹. – UV (Dioxan): Längstwellige Absorption λ_{max} (lg ε) = 272 nm (2.87) mit Feinstruktur ca. 1100 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.87 und 7.52 (2 m, arom. H), 3.35 (s, CH₂), 3.28 (q, ³J = 7 Hz, 2 OCH₂), 1.58 (s, CH₃), 0.95 (t, ³J = 7 Hz, 2 CH₃).

C₁₃H₂₀O₄S (272.4) Ber. C 57.33 H 7.40 S 11.77 Gef. C 57.60 H 7.35 S 11.97

2-Methyl-2-phenylamino-3-(phenylsulfonyl)propannitril (4s): Aus **3s** nach Methode D, Ausb. 97% farbloses Produkt, aus Ethanol Schmp. 81.5–82.5 °C. – IR (KBr): 3365 (NH scharf); 3060, 2995, 2945 (CH); 2242 (CN); 1312 und 1155 cm⁻¹ (SO₂). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 282 (3.21), 273 (3.34), 266 nm (3.33). – ¹H-NMR (DCCl₃): δ = 7.70 und 7.07 (2 mc, arom. H), 4.48 (NH), 3.69 und 3.58 (AB-Spektrum mit ²J = 14 Hz, CH₂), 1.92 (s, CH₃).

C₁₆H₁₆N₂O₂S (300.4) Ber. C 63.98 H 5.37 N 9.33 S 10.67
Gef. C 64.04 H 5.47 N 9.05 S 10.93

N-[1-Methyl-2-(phenylsulfonyl)ethyliden]benzolamin (6s): Da **3s** und **3s-Diethylacetal** nach Methode C verharzten, wurde das Anil **6s** nach Methode D aus **4s** mit 98proz. Ausb. hergestellt. Das blaßgelbe Öl wurde i. Hochvak. getrocknet und enthielt dann 7 bzw. 22% der beiden NH-Tautomeren **15** und **16**. – IR (Film): 3055, 2918 (CH); 1653 (CN); 1305 und 1150 cm⁻¹ (SO₂). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 294 nm (3.94). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.75, 7.42 und 7.00 (3 m, aro-

mat. H), 6.27 (dm, 70% *o*-H), 4.03 (s, 86% *E*-CH₂), 3.80 (s, 14% *Z*-CH₂), 2.38 (s, 14% *Z*-CH₃), 1.95 (s, 86% *E*-CH₃). Nach der D₂O-Zugabe verschwanden beide CH₂-Signale innerhalb 24 h.

C₁₅H₁₅NO₂S (273.4) Ber. C 65.91 H 5.53 N 5.12 S 11.73

Gef. C 65.99 H 5.56 N 5.13 S 11.61

N-[1-Methyl-2-(phenylsulfonyl)ethenyl]benzolamin (**8s** ≡ **15**, **16**): Das Öl **6s** erstarrte nach 12 h, rascher beim Anreiben mit etwas Ether, in farblosen Nadelchen mit Schmp. 113–114 °C. In der Aceton-Lösung dieses reinen *E*-Isomeren **15** bildeten sich innerhalb 1 h *Z*- und *E*-Anil **6s** sowie etwas langsamer auch das *Z*-Isomere **16**; eine zurückgewonnene Probe zeigte Schmp. und Misch.-Schmp. 113–114 °C. – IR (KBr): 3295 (NH scharf); 3115, 3055 (CH); 1530; 1331 und 1125 cm⁻¹ (SO₂). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 293 nm (4.21). – NMR ([D₆]Aceton) von **15**: δ = 7.72, 7.43 und 7.17 (3 m, arom. H), 5.45 (s, olefin. H), 2.78 (s, NH), 2.28 (s, CH₃). Bei D₂O-Zugabe war das NH-Signal sofort, das olefin. s nach mehreren h verschwunden.

Das *Z*-Isomere **16** wurde nach Gleichgewichtseinstellung beobachtet; NMR (CCl₄): δ = 9.07 (NH breit), 4.72 (s. olefin. H), 1.85 (s, CH₃). Bei 5 min Schütteln mit D₂O änderte sich das Spektrum nicht; erst nach 24 h waren NH und das olefin. s ausgetauscht.

N-Ethylidencyclohexanamin (**6aa**): Sdp. 69 °C/35 Torr (Lit.¹⁴) 47–48 °C/12 Torr). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.62 (q, ³J = 5 Hz, Aldimin-H), 2.82 (breit, tert. H), 1.87 (d, ³J = 5 Hz, CH₃), 1.45 (m, 5 CH₂).

N-Ethenyl-*N*-lithiocyclohexanamin (**7aa**): Die aus **6aa** nach Methode E. b) hergestellte **7aa**-Lösung war bei Raumtemp. stabil. Unterhalb –20 °C war das NMR-Signal des Aldimin-Protons (R² = H^α) durch Quadrupolrelaxation stark verbreitert. Die Lokalisierung der vom Diisopropylamin verdeckten olefin. CH₂-Signale (H^β und R¹) sowie die Vorzeichenbestimmung ihrer Kopplungskonstanten gelang durch INDOR-Experimente²⁶). – ¹H-NMR ([D₈]THF oder Hexan/[D₈]THF 1:1 bei +25 °C): δ = 6.72 (q, ³J = 7.8 und 14.2 Hz, H^α), 2.98 (dd, ³J = 14.2 und ²J = +1.3 Hz, H^β), 2.63 (dd, ³J = 7.8 und ²J = +1.3 Hz, R¹).

N-Ethenylcyclohexanamin (**8aa**): Das aus **7aa** mit Methanol bereitete Enamin **8aa** veränderte sich in 6 d bei –70 °C nicht. NMR-Zuordnung durch INDOR-Experimente. – ¹H-NMR ([D₈]THF bei –31 °C): δ = 6.07 (ddd, ³J = 15 und 8.5 Hz, ³J_{NH} = 7 Hz, H^α), 4.45 (NH breit), 3.50 (d, ³J = 15 Hz, H^β), 3.30 (d, ³J = 8.5 Hz, R¹).

N-Butylidencyclohexanamin (**6bb**): Sdp. 74–77 °C/9 Torr (Lit.¹⁴) 85–86 °C/12 Torr). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.57 (t, ³J = 4.5 Hz, Aldimin-H), 0.93 (t, ³J = 7 Hz, CH₃).

N-(1-Butenyl)-*N*-lithiocyclohexanamin (**7bb**): Das NMR-Dublett des Aldimin-Protons war bei –31 °C nur schwach verbreitert; die *trans*-Kopplung ließ sich durch Einstrahlung in das H^β-Signal löschen. – ¹H-NMR ([D₈]THF bei +25 °C): δ = 6.52 (d, ³J = 13 Hz, H^α), 3.60 (dt, ³J = 13.0 und 6.5 Hz, H^β).

N-(1-Butenyl)cyclohexanamin (**8bb**): Durch Methanolyse von **7bb** wurde eine hellgelbe, klare Lösung erhalten; mit CH₃OD war das H^α-Signal ein Dublett. – ¹H-NMR ([D₈]THF bei –31 °C oder Raumtemp.): δ = 5.80 (dd, ³J = 13.5 und ³J_{NH} = 8 Hz, H^α), 4.22 (dt, ³J = 13.5 und 6.5 Hz, H^β).

N-(2,2-Dimethyl-1-methylenpropyl)-*N*-lithiobenzolamin (**7dd**): Die Lösung von 29.6 mmol Pinakolon-anil⁹⁷) (**6dd**) in 20 ml absol. Ether wurde bei –70 °C mit etherischem Lithiumdiisopropylamid (44 mmol) vereinigt und 27 h bei Raumtemp. gerührt. Da die langsam ablaufende Deprotonierung unvollständig blieb, fügte man noch 20 mmol *n*-Butyllithium zu. Die bei 0 °C ausfallenden, farblosen großen Kristalle wurden unter N₂-Schutzgas abgesaugt, mit absol. Ether gewaschen und getrocknet. – ¹H-NMR ([D₈]THF): δ = 6.53 (t, J = 8 Hz, 2 *m*-H), 6.22 (d, J = 8 Hz, 2 *o*-H), 5.63 (tm, J = 7 Hz, *p*-H), 4.35 und 4.01 (AB-System mit ²J = 2.3 Hz, 2 H^β), 1.08 (s, C₄H₉).

N-(2,2-Dimethyl-1-methylenpropyl)benzolamin (**8dd**): Zu einer gekühlten Hexan-Lösung von **7dd** gab man wenig Methanol und filtrierte unter N₂-Schutzgas vom Niederschlag ab. Das Filtrat wurde bei 30°C/12 Torr eingedampft; das flüssige Enamin **8dd** war unterhalb 5°C längere Zeit haltbar und lagerte sich in Decalin-Lösung bei +85°C rasch in **6dd** um (Halbwertszeit ca. 5 min bei NMR-Konzentration). Eine mit CH₃OD bereitete Probe lieferte nach der Umlagerung und Aufarbeitung **32** mit ²J_{HD} = 2.2 Hz. – ¹H-NMR ([D₈]THF bei –30°C oder Raumtemp.): δ = 7.05 und 6.57 (2 mc, arom. H), 6.03 bzw. 5.70 (NH breit, temperaturabhängig), 4.40 (s, H^β), 4.07 (d, ⁴J = 1 Hz, R¹ = H, Kopplung löschar durch Einstrahlung im NH-Signal), 1.15 (s, C₄H₉).

N-(1-Phenylethenyl)benzolamin (**8ee**): Acetophenon-anil (**6ee**; Schmp. 40°C, Lit.⁹⁸) 41°C) wurde nach Methode E. b) deprotoniert; NMR-Daten für **7ee** s. Tab. 2. Mit CH₃OD entstand das Enamin **8ee**, das sich in 12 h bei 25°C vollständig in **6ee** mit CH₂D-Gruppe umwandelte (²J_{HD} = 2.2 Hz).

N-(1-Ethylpropyliden)benzolamin (**6ff**): Aus 3-Pentanone gewann man nach Methode C (72 h) 45% hellgelbes Öl mit Sdp. 97–98°C/11 Torr (Lit.⁶⁴) 117–118°C/25 Torr, Lit.⁹⁹) 110 bis 111°C/20 Torr). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.09 (mc), 6.56 (dm, 2 *o*-H), 2.37 und 2.08 (2 q, ³J = 7.5 Hz, *anti*- und *syn*-CH₂), 1.15 und 0.95 (2 t, ³J = 7.5 Hz, *anti*- und *syn*-CH₃).

C₁₁H₁₅N (161.2) Ber. C 81.94 H 9.38 N 8.68 Gef. C 81.94 H 9.36 N 8.80

N-(1-Ethyl-1-propenyl)-*N*-lithiobenzolamin (**7ff**): Methyllithium in Ether addierte an die CN-Doppelbindung von **6ff**. Erst in Gegenwart von 0.2 Äquiv. Diisopropylamin bildete sich quantitativ **7ff**, wie die 99proz. Methan-Entwicklung und die anschließende Deuteriolyse zeigten. – ¹H-NMR (THF): δ = 6.77 (t, 2 *m*-H), 6.27 (d, 2 *o*-H), 6.00 (t, *p*-H (*E*)), 5.75 (t, ca. 20% *p*-H (*Z*)), 4.62 (q, ³J = 6.5 Hz, H^β (*Z*)), 4.50 (q, ³J = 7.0 Hz, H^β (*E*)).

Während das *E*/*Z*-Gemisch (ca. 80:20) seine Zusammensetzung in 4 h bei Raumtemp. nicht änderte, wuchsen nach Zugabe des Anils **6ff** die Signale t 5.75 und q 4.62 im gleichen Zeitraum auf 100% der erwarteten Fläche an.

N-(1-Ethyl-1-propenyl)benzolamin (**8ff**): Die *E*- und *Z*-Formen entstanden bei der Methanolyse in etwa gleichem Verhältnis wie *E*- und *Z*-**7ff**. – ¹H-NMR (THF): δ = 6.93 (mc, 3 H), 6.55 (mc, 2 H), 5.8 (NH), 4.98 und 4.90 (2 q, ³J = 6.5 Hz, H^β der *E*- bzw. *Z*-Form).

N-Lithio-*N*-(1-phenyl-1-propenyl)benzolamin (**7gg**): Das aus Propiophenon-anil (**6gg**)¹⁰⁰ nach Methode E. b) bereitete **7gg** war in DMSO weniger stabil als in THF. – ¹H-NMR (DMSO): δ = 7.10 (mc, 5 arom. H), 6.40 (t, 2 *m*-H), 5.87 (d, 2 *o*-H), 5.50 (t, *p*-H), 4.78 (q, ³J = 7 Hz, H^β). – ¹H-NMR (THF): δ = 7.40 und 7.00 (2 mc, arom. H, Intens. 2 bzw. 3), 6.55 (t, 2 *m*-H), 6.07 (2 *o*-H), 6.03 (t, *p*-H (*E*)), 5.73 (t, *p*-H (*Z*)), 5.36 (q, ³J = 6.5 Hz, H^β (*Z*)), 5.03 (q, ³J = 7 Hz, H^β (*E*)).

Das *E*/*Z*-Verhältnis (**19**:**20** = 3:1) änderte sich bei +60°C oder in 24 h bei Raumtemp. nicht. Erst nach Zugabe des Anils **6gg** entstand rasch und quantitativ das *Z*-Isomere **20** (vgl. Abb. 1 a, b). Da es beim Abkühlen der Gemische vollständig auskristallisierte, konnte man auch das Spektrum der reinen *E*-Form **19** aufnehmen.

N-(1-Phenyl-1-propenyl)benzolamin (**8gg**): Die Isomeren **36** und **37** bildeten sich aus **7gg** nach Methode E. b) unter Retention des *E*/*Z*-Verhältnisses, vgl. Abb. 1. – ¹H-NMR (THF): δ = 7.25 und 6.75 (2 mc, 2 C₆H₅), 5.52 und 5.40 (2 q, ³J = 7 Hz, H^β der *Z*- bzw. *E*-Form).

N-(1-Propylbutyliden)benzolamin (**6hh**): Nach Methode C (18 h) aus 4-Heptanon, Ausb. 61% mit Sdp. 128–129°C/14 Torr (Lit.^{64,99}) 130–131°C/17 Torr). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.05 (mc), 6.51 (dm, 2 *o*-H), 2.25 und 2.12 (2 q, ³J = 6.5 Hz, *anti*- und *syn*-CH₂), 1.50 (mc, 2 CH₂), 0.98 und 0.77 (2 t, ³J = 6.5 Hz, *anti*- und *syn*-CH₃).

N-Lithio-N-(1-propyl-1-butenyl)benzolamin (7hh) und *Enamine 8hh*: Nach Methode E. b) entstand das Isomerenmischung **7hh** im *E/Z*-Verhältnis 80:20, das sich erst bei Zugabe weiteren Anils **6hh** vollständig zugunsten von *Z-7hh* verschob. – ¹H-NMR (THF): δ = 6.73 (t, 2 *m*-H), 6.32 und 6.12 (2 d, *o*-H der *E*- bzw. *Z*-Form), 6.05 und 5.72 (2 t, *p*-H der *E*- bzw. *Z*-Form), 4.50 (t, ³*J* = 6.5 Hz, H^β (*Z*)), 4.43 (t, ³*J* = 7 Hz, H^β (*E*)).

Bei der Methanolyse bildete sich quantitativ das Enamin **8hh** (NMR s. Tab. 3) mit *E/Z*-Verhältnis ca. 60:40.

N-(1-Pentylhexyliden)benzolamin (6ii): Nach Methode C (48 h) gewann man aus 6-Undecanon 76% hellgelbes Öl mit Sdp. 164–166°C/10 Torr und 102°C/0.03 Torr. – IR (Film): 3066, 3018, 2950, 2925, 2852 (CH); 1653 (CN); 1592, 1483, 693 cm⁻¹. – UV (CCl₄): λ_{max} (lg ε) = 288 nm (sh 3.27). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.07 (mc), 6.50 (dm, 2 *o*-H), 2.33 und ca. 2.20 (2 breite t, *anti*- und *syn*-CH₂), 1.20 (mc, Intens. 18).

C₁₇H₂₇N (245.4) Ber. C 83.20 H 11.09 N 5.71 Gef. C 83.36 H 10.96 N 5.65

N-Cyclopentylidenbenzolamin (6kk): Cyclopentanon-diethylacetal¹⁰¹) lieferte nach Methode C 38% gelbes Öl mit Sdp. 120–121°C/10 Torr (Lit.¹⁰²) 86–88°C/3 Torr; Lit.¹⁰³) 129–131°C/19 Torr). – ¹H-NMR: Wie Lit.¹⁰²).

N-Cyclohexylidenbenzolamin (6ll): Methode C¹⁰⁴) lieferte 54% farblose Flüssigkeit mit Sdp. 144°C/18 Torr (Lit.^{64,102}) 157°C/30 Torr, Lit.¹⁰⁴) 138–142°C/19 Torr). – ¹H-NMR: Wie Lit.¹⁰²).

C₁₂H₁₅N (173.3) Ber. C 83.19 H 8.73 N 8.08 Gef. C 83.16 H 8.76 N 8.10

N-(1-Cyclohexen-1-yl)-N-lithiobenzolamin (7ll): ¹H-NMR ([D₈]THF): δ = 6.60 (mc, 2 *m*-H), 6.10 (d, ³*J* = 8 Hz, 2 *o*-H), 5.80 (t, ³*J* = 7 Hz, *p*-H), 4.75 (olefin. H^β, nicht aufgelöstes t wegen virtueller Kopplung).

N-(1-Cyclohexen-1-yl)benzolamin (8ll): In der durch Methanolyse von **7ll** erhaltenen, hellgelben **8ll**-Lösung war das olefin. NMR-Triplett noch nach 45 h bei Raumtemp. nachweisbar (s. Tab. 3).

N-(4-Methylcyclohexyliden)benzolamin (6mm): 4-Methylcyclohexanon lieferte nach Methode C (11 h) 64% farblose Flüssigkeit mit Sdp. 136–137°C/10 Torr (Lit.^{64,99}) 149–150°C/18 Torr für Isomeres). – IR (Film): 3073, 3022, 2948, 2920, 2863, 2845 (CH); 1655 (CN); 1591, 1483, 777, 731, 694 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.05 (mc), 6.55 (dm, 2 *o*-H), 2.37 (m, Intens. 3), 1.70 (mc, Intens. 6), 0.90 (d, ³*J* = 5 Hz, CH₃).

C₁₃H₁₇N (187.3) Ber. C 83.37 H 9.15 N 7.48 Gef. C 83.15 H 9.05 N 7.41

N-Cycloheptylidenbenzolamin (6nn): Aus Cycloheptanon entstanden nach Methode C (12 h) 71% farbloses Öl mit Sdp. 84°C/0.3 Torr (Lit.¹⁰⁵) 97°C/0.5 Torr; Lit.¹⁰³) 170°C/20 Torr). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.03 (mc), 6.52 (dm, 2 *o*-H), 2.55 und 2.20 (2 m, *anti*- und *syn*-CH₂), 1.60 (pseudo-s, 4 CH₂).

N-(1-Cyclohepten-1-yl)-N-lithiobenzolamin (7nn): Die nach Methode E. b) hergestellten **7nn**-Lösungen waren bei Raumtemp. wochenlang haltbar. – ¹H-NMR ([D₈]THF): δ = 6.80 (m, *m*-H), 6.30 (dm, ³*J* = 8 Hz, *o*-H), 6.05 (tm, ³*J* = 7 Hz, *p*-H), 4.92 (t, ³*J* = 6.5 Hz, H^β).

N-Cyclooctylidenbenzolamin (6oo): Cyclooctanon lieferte nach Methode C 64% farbloses Öl mit Sdp. 112°C/0.03 Torr (Lit.¹⁰⁵) 100–105°C/0.3 Torr, Lit.¹⁰³) 170°C/20 Torr). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.07 (mc), 6.55 (dm, 2 *o*-H), 2.50 (t, *anti*-CH₂), 2.18 (m, *syn*-CH₂), 1.50 (pseudo-s, 5 CH₂).

N-Cyclododecylidenbenzolamin (6pp): Cyclododecanon reagierte nach Methode C zu 77% hellgelbem Öl mit Sdp. 128°C/0.35 Torr. – IR (Film): 3069, 3020, 2920, 2860 (CH); 1651 (CN);

1592, 1467, 693 cm^{-1} . – UV (Dioxan); λ_{max} (lg ϵ) = 297 nm (3.24). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 7.08 (mc), 6.52 (dm, 2 *o*-H), 2.43 md 2.18 (2 t, 3J = 6 Hz, *anti*- und *syn*- CH_2), 1.77 (breit, CH_2), 1.40 (pseudo-s, 8 CH_2).

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}$ (257.4) Ber. C 83.99 H 10.57 N 5.44 Gef. C 84.09 H 10.54 N 5.43

3,4-Dihydro-*N*-phenyl-2-naphthalinamin (8qq \equiv 10): Nach Methode C (16 h) entstanden aus 2-Tetralon¹⁰⁶ 57% viskoses, gelbes Öl mit Sdp. 135 °C/0.001 Torr, das an der Luft rasch verharzte. – IR (Film): 3380 (NH); 3050, 2922, 2880, 2821 (CH); 1632 (CC); 1590, 1480, 748, 692 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 6.96 (m, 10 arom. H), 5.92 (s, olefin. H^β), 5.00 (NH breit), 2.80 und 2.28 (AA'BB'-Spektrum, CH_2 - α und benzyl. CH_2).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}$ (221.3) Ber. C 86.84 H 6.83 N 6.33 Gef. C 86.78 H 6.80 N 6.38

2-Phenylamino-2-indancarbnitril: 2-Indanon¹⁰⁷ lieferte nach Methode D 89% hellgraues Aminonitril mit Schmp. 144 °C (Petrolether/2-Propanol 3 : 1). – IR (KBr): 3329 (NH scharf); 3028, 2949 (CH); 2224 (CN); 1602, 1498, 750, 705, 690 cm^{-1} . – UV (Dioxan); λ_{max} (lg ϵ) = 287 (3.24), 273 (3.53), 267 (3.50), 244 nm (4.17). – $^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3): δ = 7.20 und 6.83 (2 m, arom. H), 3.8 (NH breit), 3.70 und 3.42 (AB-Spektrum mit 2J = 16 Hz, 2 CH_2).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (234.3) Ber. C 82.02 H 6.02 N 11.96 Gef. C 82.13 H 5.96 N 11.99

Bei weiterer Behandlung nach Methode D entstand ein schwarzglänzendes, pulveriges Polymerisat, dessen chloroformlöslicher Anteil nur NMR-Signale für das nachstehende Enamin **11** zeigte.

***N*-Phenyl-2-indenamin (8rr \equiv 11):** Kurz nach der Vereinigung von je 30 mmol 2-Indanon¹⁰⁷ und Anilin in 10 ml absol. Methanol fiel das gelbkristalline Enamin **11** aus. Nach raschem Umkristallisieren aus absol. Methanol unter Stickstoffschutz betrug die Reinausbeute 47%; Schmp. 113–113.5 °C. An der Luft verharzte **11** unter Verfärbung über Grün nach Schwarz. In DCCl_3 -Lösung lagen neben **11** 20% Anil **6rr** vor. In Übereinstimmung mit den relativen Gleichgewichts-RG-Konstanten verschwand **6rr** nach der Zugabe von Deuteriumoxid fast augenblicklich, **11** rund zehnmal so langsam. Zum Konstitutionsbeweis der nur noch die Aromatensignale zeigenden Deuterio-Verbindungen wurde mit dest. Wasser geschüttelt, worauf alle ursprünglichen NMR-Signale wieder auftauchten.

IR (KBr): 3400 (NH scharf); 3050, 2918 (CH); 1590, 1572, 1532, 751 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3): δ = 7.1 (mc, Intens. 9), 6.13 (s, 77% H^β), 5.86 (breit, 60% NH), 3.90 (s, 19% *anti*- CH_2), 3.50 (*syn*- CH_2), 3.45 (s, **11**- CH_2).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}$ (207.3) Ber. C 86.92 H 6.32 N 6.76 Gef. C 87.23 H 6.24 N 6.75

3-(2-Indenyl)-*N*-phenyl-2-indenamin (12): Bei der Darstellung¹⁰⁸ des 2-Ethoxyindens neutralisierte man erst nach vollständigem Abdestillieren des Ethanol und erhielt dadurch unmittelbar den reinen Enolether mit 98% Ausb. und Sdp. 95–100 °C/10 Torr (Lit.¹⁰⁸ 86 °C/1.6 Torr). Er wurde mit 1 Äquiv. Anilin und Anilinhydrochlorid als Katalysator 1 h auf 100 °C erhitzt, wobei Ethanol abdestillierte. Aus Essigester kristallisierten 56% hellgelbes **12** mit Schmp. 137–139 °C. – IR (KBr): 3355 (NH scharf); 3035, 3008 (CH); 1592, 1562, 1498, 1389, 747, 712 cm^{-1} . – UV (CCl_4): Nur Endabsorption. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 7.1 (mc, Intens. 14), 6.5 (breites NH, tauscht mit D_2O aus), 3.83 (s, CH_2), 3.66 (s, CH_2).

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}$ (321.4) Ber. C 89.68 H 5.96 N 4.36

Gef. C 89.49 H 5.96 N 4.57 Molmasse 319 (osmometr. in Aceton)

3-Phenyl-2-(phenylamino)-2-(phenylmethyl)propannitril: Dibenzylketon lieferte nach Methode D 88% farblose Nadeln mit Schmp. 133–134 °C (Cyclohexan). – IR (KBr): 3362, 3340 (2 scharfe NH); 3062, 3030, 2925 (CH); 2243 (CN); 1605, 1500, 1455, 1257, 755, 703 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3): δ = 7.30 (s, 2 C_6H_5), 6.88 (mc, 2 *o*-H), 3.75 (breites NH), 3.32 und 3.10 (AB-Spektrum mit 2J = 14 Hz, 2 CH_2).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (312.4) Ber. C 84.58 H 6.45 N 8.97 Gef. C 85.03 H 6.56 N 9.26

N-[2-Phenyl-1-(phenylmethyl)ethyliden]benzolamin (**6ss**): Aus dem vorstehenden Amino-nitril gewann man nach Methode D 95% gelbes Öl (Lit.²³) Schmp. 35 – 38 °C). Die NMR-Spektren entsprachen den publizierten^{23,24}).

N-Lithio-*N*-[2-phenyl-1-(phenylmethyl)ethenyl]benzolamin (**7ss**): Die nach Methode E. b) aus **6ss** hergestellte, tiefrote THF-Lösung zeigte bei – 45 °C nur **Z-7ss**. Wie in DMSO als Solvens lagen im Gleichgewicht 85% der *Z*-Form **21** vor. – ¹H-NMR (DMSO): δ = 7.70 (d, 2 *o*-H), 7.20 (s, C₆H₅), 6.95 (mc, *m*-H), 6.47 (d, *o*-H), 6.30 (*p*-H), 5.47 und 4.30 (2 s, olefin. Proton der *E*- und *Z*-Form), 3.75 (CH₂). – (THF): δ = 7.43 (dm, 2 *o*-H), 6.92 (mc), 6.35 (dm, *o*-H), 6.13 (tm, *p*-H), 5.45 und 5.16 (2 s, olefin. Proton der *E*- und *Z*-Form).

N-[2-Phenyl-1-(phenylmethyl)ethenyl]benzolamin (**8ss**): Bei der Methanolyse nach Methode E. b) entstand aus **7ss** überwiegend (> 77 : 23) **Z-8ss**, das sich sehr rasch zum Anil **6ss** umlagerte (s. Tab. 3). Das Gleichgewichtsverhältnis (*E*/*Z* = 55 : 45) ließ sich in DMSO messen.

Literatur

- 1) *E/Z*-Gleichgewichte, V.
- 2) IV. Mitteil.: R. Knorr, Chem. Ber. **113**, 2441 (1980), vorstehend.
- 3) R. Knorr, A. Weiß und H. Polzer, Tetrahedron Lett. **1977**, 459.
- 4) A. Weiß, Dissertation, Universität München 1976.
- 5) M. Carmack und M. A. Spielmann, Org. Reactions **3**, 83 (1959); R. Wegler, E. Kühle und W. Schäfer, Angew. Chem. **70**, 351 (1958).
- 6) H. Lund, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **67**, 935 (1934); H. G. Walker und C. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc. **68**, 1386 (1946); vgl. R. E. Bowman, J. Chem. Soc. **1950**, 322.
- 7) G. A. Reynolds und C. R. Hauser, Org. Synth. **30**, 70 (1950).
- 8) M. Tiffeneau, Ann. Chim. (Paris) **10**, 322 (1907), und zwar S. 340 und 368.
- 9) M. J. Jorgenson, Org. Reactions **18**, 1 (1970).
- 10) 10a) J. F. Bunnett, J. Chem. Ed. **51**, 312 (1974). – 10b) R. A. Rossi, R. H. de Rossi und A. F. López, J. Am. Chem. Soc. **98**, 1252 (1976).
- 11) G. Reddelien, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 4759 (1909); **46**, 2718 (1913).
- 12) J. S. Walia, L. Heindl, H. Lader und P. S. Walia, Chem. Ind. (London) **1968**, 155; R. Kuhn und H. Schretzmann, Biokhimiya **22**, 183 (1957) [Chem. Abstr. **51**, 12837 b (1957)].
- 13) W. C. Bain, P. D. Ritchie und A. E. Wright, J. Chem. Soc. **1964**, 1454.
- 14) G. Wittig und D. Frommeld, Chem. Ber. **97**, 3548 (1964).
- 15) D. A. Evans, C. A. Bryan und G. M. Wahl, J. Org. Chem. **35**, 4122 (1970).
- 16) U. Edlund und G. Bergson, Acta Chem. Scand. **25**, 3625 (1971), und dort zitierte Literatur.
- 17) G. Reddelien, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 2712 (1913).
- 18) Lit.²⁾, dort Entry 72 und 83 a in Tab. 3.
- 19) Lit.²⁾, dort Entry 106 in Tab. 3.
- 20) C. J. M. Stirling, J. Chem. Soc., Suppl. 1 **1964**, 5863.
- 21) W. E. Truce und D. G. Brady, J. Org. Chem. **31**, 3543 (1966).
- 22) R. Knorr und P. Löw, J. Am. Chem. Soc. **102**, 3241 (1980).
- 23) H. Ahlbrecht und S. Fischer, Tetrahedron **26**, 2837 (1970).
- 24) H. Ahlbrecht und G. Papke, Tetrahedron **30**, 2571 (1974).
- 25) R. Knorr, A. Schnegg, E. Lattke und E. Räßle, Chem. Ber. **112**, 3490 (1979).
- 26) E. B. Baker, J. Chem. Phys. **37**, 911 (1962); V. J. Kowalewski, D. G. de Kowalewski und E. C. Ferrá, J. Mol. Spectrosc. **20**, 203 (1966); W. von Philipsborn, Angew. Chem. **83**, 470 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 472 (1971); F. W. van Deursen, Org. Magn. Reson. **3**, 221 (1971).
- 27) H. Ahlbrecht, E. O. Düber, D. Enders, H. Eichenauer und P. Weuster, Tetrahedron Lett. **1978**, 3691.
- 28) Vgl. Diphenylallyl: G. Boche und D. R. Schneider, Tetrahedron Lett. **1976**, 3657; V. R. Sandel, S. V. McKinley und H. H. Freedman, J. Am. Chem. Soc. **90**, 495 (1968).
- 29) Vgl. 1-Methyl-3-phenylallyl: G. J. Heiszwolf, J. A. A. van Drunen und H. Kloosterziel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **88**, 1377 (1969).
- 30) R. R. Fraser und J. Banville, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 47.
- 31) M. Szwarc, Ions and Ion Pairs in Organic Reactions, Vol. 1, Wiley-Interscience, New York, N. Y., 1972.

- 32) M. A. Hoobler, D. E. Bergbreiter und M. Newcomb, J. Am. Chem. Soc. **100**, 8182 (1978).
- 33) G. Bianchetti, D. Pocar, P. Dalla Croce und R. Stradi, Gazz. Chim. Ital. **97**, 304 (1967).
- 34) M. Pfau und C. Ribière, Bull. Soc. Chim. Fr. **1971**, 2584.
- 35) M. Pfau und C. Ribière, J. Chem. Soc. D **1970**, 66.
- 36) P. A. Wender und M. Schaus, J. Org. Chem. **43**, 782 (1978).
- 37) M. Larchevêque, G. Valette und Th. Cuvigny, Tetrahedron **35**, 1745 (1979), und dort zitierte Literatur.
- 38) 38a) H. Ahlbrecht, Privatmitteilung. — 38b) A. Körber, Dissertation, Universität Gießen 1974.
- 39) 39a) B. DeJeso und J. C. Pommier, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 565; J. Organomet. Chem. **137**, 23 (1977). — 39b) L. Duhamel und J. Y. Valnot, Tetrahedron Lett. **1979**, 3319.
- 40) Z. Yoshida, T. Harada und Y. Tamaru, Tetrahedron Lett. **1976**, 3823.
- 41) A. Mannschreck und U. Koelle, Tetrahedron Lett. **1967**, 863, und dort zitierte Literatur.
- 42) H. Weingarten und W. A. White, J. Org. Chem. **31**, 4041 (1966).
- 43) J. Sauer und H. Prahl, Chem. Ber. **102**, 1917 (1969).
- 44) F. J. Lovas, F. O. Clark und E. Tiemann, J. Chem. Phys. **62**, 1925 (1975).
- 45) H. Quast und H. Heublein, Chem. Ber. **108**, 2574 (1975), und dort zitierte Literatur.
- 46) L. Nilsson, R. Carlson und C. Rappe, Acta Chem. Scand., Sektion B **30**, 271 (1976).
- 47) L. S. Levitt und H. F. Widing, Progr. Phys. Org. Chem. **12**, 119 (1976).
- 48) M. Charton, J. Org. Chem. **29**, 1222 (1964); M. Charton, Progr. Phys. Org. Chem. **10**, 81 (1973).
- 49) G. J. Karabatsos, R. A. Taller und F. M. Vane, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2327 (1963).
- 50) D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck und H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. **708**, 36 (1967); D. A. Nelson und R. L. Atkins, Tetrahedron Lett. **1967**, 5197; G. J. Karabatsos und S. S. Lande, Tetrahedron **24**, 3907 (1968).
- 51) Weitere Übersicht: G. J. Martin und M. L. Martin, Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **8**, 166 (1971).
- 52) L. Duhamel, P. Duhamel, S. Combrisson und P. Siret, Tetrahedron Lett. **1972**, 3603; vgl. dazu R. Stradi, D. Pocar und C. Cassio, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1974**, 2671.
- 53) Vgl. Lit.²⁾ und dort zitierte Literatur.
- 54) T. B. Thompson und W. T. Ford, J. Am. Chem. Soc. **101**, 5459 (1979); M. Schlosser und J. Hartmann, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4674 (1976), und dort zitierte Literatur, vgl. auch Zitat⁷⁸⁾ in Lit.²⁾.
- 55) G. J. Heiszwolf und H. Kloosterziel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **86**, 1345 (1967).
- 56) R. Knorr und E. Lattke, Tetrahedron Lett. **1977**, 4655.
- 57) Lit.²⁾, Entry 212a der Tab. 6.
- 58) R. R. Fraser, J. Banville und K. L. Dhawan, J. Am. Chem. Soc. **100**, 7999 (1978).
- 59) G. J. Heiszwolf und H. Kloosterziel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **89**, 1217 (1970).
- 60) T. Cuvigny, M. Larchevêque und H. Normant, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 719.
- 61) B. DeJeso und J. C. Pommier, J. Organomet. Chem. **122**, C 1 (1976).
- 62) H. Ahlbrecht und D. Liesching, Synthesis **1976**, 746.
- 63) W. G. Kofron und L. M. Baclawski, J. Org. Chem. **41**, 1879 (1976).
- 64) J. Hoch, C. R. Acad. Sci. **199**, 1428 (1934).
- 65) D. K. Datta und P. Baghi, J. Org. Chem. **25**, 932 (1960).
- 66) A. H. Dickins, W. E. Hugh und G. A. R. Kon, J. Chem. Soc. **1928**, 1630, und dort zitierte Lit.
- 67) N. De Kimpe und N. Schamp, Acta Ciencia Indica **1**, 263 (1975) [Chem. Abstr. **85**, 62585 h (1976)].
- 68) T. I. Temnikova und V. I. Veksler, J. Gen. Chem. **19**, 1318 (1949) [Chem. Abstr. **44**, 1056 e (1950)].
- 69) J. W. Copenhaver, M. F. Roy und C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc. **57**, 1311 (1935).
- 70) D. J. Byron, G. W. Gray und R. C. Wilson, J. Chem. Soc. C **1966**, 840.
- 71) E. Schwenk und D. Papa, J. Org. Chem. **11**, 798 (1946).
- 72) G. Cavallini, E. Massarani und D. Nardi, Farmaco Ed. Sci. **11**, 805 (1956) [Chem. Abstr. **53**, 19929h (1959)].
- 73) S. Winstein, M. Brown, K. C. Schreiber und A. H. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc. **74**, 1140 (1952).
- 74) K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz, Monatsh. Chem. **64**, 361 (1934); vgl. E. Fischer und A. Windaus, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 1967 (1900).
- 75) H. A. Smith, C. A. Buehler, T. A. Magee, K. V. Nayak und D. M. Glenn, J. Org. Chem. **24**, 1301 (1959).

- 76) *B. Radziszewski* und *P. Wispek*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 1743 (1882); **18**, 1279 (1885).
77) *R. Adams* und *A. F. Thal*, Org. Synth., Coll. Vol. I, 107 (1956).
78) *P. Hill* und *W. F. Short*, J. Chem. Soc. **1935**, 1123.
79) *L. Ruzicka* und *L. Ehmann*, Helv. Chim. Acta **15**, 140 (1932), und zwar S. 159 sowie dort zitierte Literatur.
80) *O. Grummit* und *A. Buck*, Org. Synth., Coll. Vol. III, 195 (1964).
81) *D. Liberman*, *J. Himbert* und *L. Hengli*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1950**, 486.
82) *A. L. Wilds* und *A. L. Meader*, J. Org. Chem. **13**, 763 (1948).
83) *H. E. Zimmermann* und *R. D. McKelvey*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3638 (1971).
84) *R. C. Fuson* und *N. Rabjohn*, Org. Synth., Coll. Vol. III, 557 (1964).
85) *R. G. Fuson*, *N. Rabjohn*, *W. J. Shenk* und *W. E. Wallace*, J. Org. Chem. **9**, 187 (1944).
86) *R. P. Barnes*, Org. Synth., Coll. Vol. III, 555 (1964).
87) *L. I. Smith*, Org. Synth., Coll. Vol. II, 95, 360 (1957).
88) *R. C. Huston* und *C. O. Bostwick*, J. Org. Chem. **13**, 331 (1948).
89) *C. R. Fuson* und *C. A. Sperati*, J. Am. Chem. Soc. **63**, 2643 (1941).
90) *M. Johnson* und *Co.* (Erf. *W. A. Gould* und *J. A. La Budde*), Belg. Pat. 614525 (1962) [Chem. Abstr. **59**, 512 g (1963)].
91) *M. M. Kreevoy* und *R. W. Taft*, J. Am. Chem. Soc. **77**, 5590 (1955).
92) *J. E. Banfield*, *W. Davies*, *N. W. Gamble* und *S. Middleton*, J. Chem. Soc. **1956**, 4791; *A. Delisle*, Liebigs Ann. Chem. **260**, 250 (1890).
93) *C. R. Johnson* und *D. McCants*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1109 (1965).
94) *V. Caló*, *F. Ciminale*, *G. Lopez* und *P. E. Todesco*, Int. J. Sulfur Chem. **1**, 130 (1971).
95) *B. Lindberg*, Acta Chem. Scand. **17**, 377 (1963).
96) *R. Otto* und *W. Otto*, J. prakt. Chem. (2) **36**, 401 (1887).
97) *D. Y. Curtin*, *E. J. Crubbs* und *C. G. McCarty*, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2775 (1966); *D. Wurmb-Gerlich*, *F. Vögtle*, *A. Mannschreck* und *H. A. Staab*, Liebigs Ann. Chem. **708**, 36 (1967).
98) *G. Reddelien*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**, 2476 (1910).
99) *P. Ramart-Lucas* und *J. Hoch*, Bull. Soc. Chim. Fr. (5) **3**, 918 (1936).
100) Reinheitskriterien und Literaturangaben s. Lit.²⁾.
101) *J. Boeseken* und *F. Tellegen*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **57**, 133 (1938); *U. Schmidt* und *P. Grafen*, Liebigs Ann. Chem. **656**, 97 (1962).
102) *H. Saito* und *K. Nukada*, Tetrahedron **22**, 3313 (1966).
103) *K. Alder*, *G. Stein* und *W. Friedrichsen*, Liebigs Ann. Chem. **501**, 1 (1933).
104) *G. Reddelien* und *O. Meyn*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**, 345 (1920), und zwar S. 353.
105) *E. Ziegler*, *G. Kleineberg* und *K. Beleggratis*, Monatsh. Chem. **98**, 77 (1967).
106) *M. D. Soffer*, *M. P. Bellis*, *H. E. Gellerson* und *R. A. Stewart*, Org. Synth. **32**, 97 (1952).
107) *J. E. Horan* und *R. W. Schiebler*, Org. Synth. **41**, 53 (1961).
108) *W. E. Parham* und *C. D. Wright*, J. Org. Chem. **22**, 1473 (1957).