

## (1-Alkenyl)malonaldehyd-dianile<sup>1)</sup> aus Formylmalonaldehyd-dianil

Friedrich Ruf, Johann Högerl, Rudolf Knorr\* und Hildegard Bronberger

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

Eingegangen am 4. März 1985

Die (1-Alkenyl)malonaldehyd-dianile **3–6** werden durch Wittig-Olefinierung hergestellt. Bei der Zuordnung ihrer <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Absorptionen erweist sich der  $\pi$ -Donorcharakter der Vinamidin-Gruppe als gering. Der  $\sigma$ -induktive Effekt der Vinamidin- und Vinamidinium-Fragmente ähnelt dem einer Phenylgruppe.

### (1-Alkenyl)malonaldehyde Dianils<sup>1)</sup> from Formylmalonaldehyde Dianil

(1-Alkenyl)malonaldehyde dianils (**3–6**) are prepared by the Wittig olefination reaction. Their <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C NMR spectral assignments reveal a weak  $\pi$ -donor character of the vinamidine group. The  $\sigma$ -inductive effect of the vinamidine and vinamidinium moieties is found to be similar to that of a phenyl group.

Malonaldehydderivate mit 1-Alkenyl-Substituenten in der 2-Stellung sind uns mit Ausnahme eines (1-Cyclohexenyl)vinamidiniumsalzes<sup>2)</sup> nicht bekannt geworden, während 3-(1-Alkenyl)-2,4-pentandione<sup>3)</sup> schon mehrfach beschrieben wurden. Bei dem als Vinamidin-Modell aufgefaßten<sup>4)</sup> Nickelkomplex des *meso*-Formyl-octaethylporphins gelingt die Einführung der Vinylgruppe durch Eliminierung<sup>5)</sup> oder durch Wittig-Olefinierung<sup>6)</sup>. Wir bedienen uns hier der letztgenannten Methode zur Synthese der (1-Alkenyl)malonaldehyd-dianile.

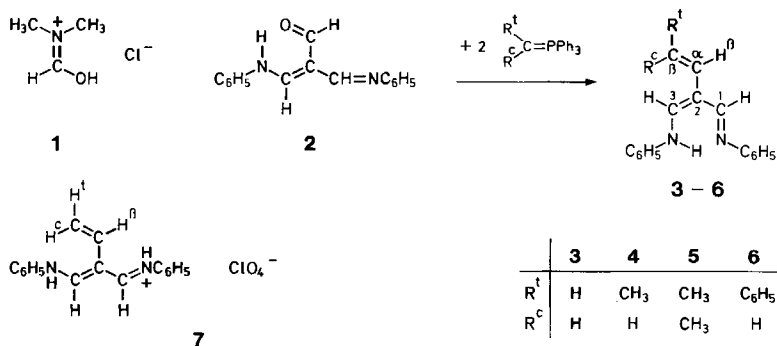
## A. Resultate

Während der Herstellung des Formylmalonaldehyd-dianils<sup>7)</sup> (**2**) aus Bromessigsäure beobachteten wir bei der von Arnold<sup>8)</sup> empfohlenen Vakuumdestillation große Mengen eines noch nicht beschriebenen Sublimats, das durch unabhängige Synthese als das Hydrochlorid **1** des Dimethylformamids<sup>9)</sup> erkannt wurde. Die vorwiegende O-Protonierung in **1** geht aus der NMR-Nichtäquivalenz der Methylgruppen hervor, die nichtkovalente Bindung des Chlorid-Ions aus der <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebung und <sup>1</sup>J<sub>CH</sub>-Kopplung des Formyl-Kohlenstoffatoms. Die gegenüber DMF erniedrigte<sup>10)</sup> Rotationsbarriere von **1** (s. Exp. Teil) ist durch eine geringe Gleichgewichtskonzentration der N-protonierten Form erklärlich.

Die analog zum Literaturvorbild<sup>6)</sup> vorgenommene Umsetzung des Nickelkomplexes<sup>11)</sup> von **2** mit Ethyliden- oder Benzylidetriphenylphosphoran ergibt nur Zersetzungsprodukte. Deswegen setzen wir das Formylmalonaldehyd-dianil<sup>7)</sup> (**2**) selbst ein, obwohl dabei durch Deprotonierung der aciden NH-Funktion ein Äquivalent des Alkyliden-phosphorans verbraucht wird. Das zur Herstellung von **3–5** eingesetzte *n*-Butyllithium muß dabei genau dosiert und im Falle von **5** ca. 12 h mit dem Phospho-

niumsalz gerührt werden, um seine Addition an den anschließend zuzugebenden Aldehyd **2** zu vermeiden.

Zur Reinigung der Rohprodukte **3–6** empfiehlt sich die Bereitung der Hydrogenperchlorate (Ausb. 40–80%). Die daraus zurückerhaltenen freien Basen **3–6** sind zähe, gelbe Öle, von denen nur das weniger lichtempfindliche Phenylderivat **6** als Reinkristallisolat erhalten wurde. Aus **4–6**, nicht aber aus **3**, lassen sich (pseudo)tetraedrische Nickel(II)- und Cobalt(II)-Komplexe herstellen, die später beschrieben werden.



Das vermutlich in der gestreckten Vinamidinium-Konformation **7** vorliegende 3-Hydrogenperchlorat zeigt starke Tieffeldverschiebungen aller <sup>1</sup>H-NMR-Signale relativ zur freien Base, welche sich in Lösung langsam zersetzt. In beiden Fällen ergeben Spektrensimulationen des olefinischen ABM-Subspektrums und Doppelresonanzexperimente gleiches Vorzeichen für alle drei Kopplungskonstanten.

Beim (1-Propenyl)-Derivat **4** ist die <sup>1</sup>H-NMR-Zuordnung wegen der unterschiedlichen Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen mit der Methylgruppe ebenfalls einwandfrei möglich: Das H<sup>β</sup>-Dublett erscheint wegen der nicht aufgelösten Allyl-

Tab. 1. Chemische Verschiebungen  $\delta$  der olefinischen 2-Substituenten und des C-2-Atoms der (1-Alkenyl)malonaldehyd-dianile **3–6**. <sup>13</sup>C-NMR-Halbwertsbreiten  $w$  in Hz bei 23 500 Gauß (Protonen gekoppelt)

3–6	$\delta$ ( <sup>1</sup> H) ppm			
	$\gamma^t$	$\gamma^c$	$\beta$	
<b>3</b>	4.73	5.12	6.32	
<b>4</b>	1.77 <sup>a)</sup>	5.63	6.05	
<b>5</b>	1.82 <sup>a)</sup>	1.73 <sup>a)</sup>	5.90	
<b>6</b>	–	6.75	6.45	

4–6	$\delta$ ( <sup>13</sup> C) ppm				
	C-2 ( $w$ )	C <sup><math>\alpha</math></sup> ( $w$ )	C <sup><math>\beta</math></sup> ( $w$ )	$\gamma^t$ -CH <sub>3</sub> ( $w$ )	$\gamma^c$ -CH <sub>3</sub> ( $w$ )
<b>4</b>	106.4 (15)	120.7 (20)	116.5 (15)	18.7 (1.0)	–
<b>5</b>	106.8 (63)	115.2	134.2	26.2	19.7
<b>6</b>	106.2 (14)	125.9	119.5 (12)	–	–

<sup>a)</sup> Methylprotonen.

Kopplung (ca. 1 Hz) verbreitert. Zur Methyl-Zuordnung in **5** (Tab. 1) wurden das 2-Methyl-1-phenyl-1-propen<sup>12,13</sup>), für die olefinischen Protonen in **6** das *trans*-Stilben als Modell verwendet. Beim Abkühlen der CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösungen von **5** und **6** bleiben die Aldimin-Protonen 1-H und 3-H chemisch äquivalent.

Die Zuordnung der meisten <sup>13</sup>C-NMR-Signale von **4** und **6** ergibt sich aus den protonengekoppelten Spektren. Die im Exp. Teil angegebenen scheinbaren CH-Kopplungskonstanten sind Linienaufspaltungen und somit keine Präzisionswerte. Bei je zwei verbreiterten CH-Dubletts sind die Fernkopplungen nicht aufgelöst; die Zuordnung des etwas breiteren der beiden Signale (Tab. 1) von **4** entspricht der für das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom größeren Zahl der fernkoppelnden Protonen und der Tieffeldverschiebung im (*E*)-1-Phenylpropen<sup>14</sup>). Die C <sup>$\alpha$</sup> - und C <sup>$\beta$</sup> -Absorptionen von **6** werden in Tab. 1 analog denen von **4** zugeordnet, weil der Vergleich mit dem *trans*-Stilben ( $\delta = 128.7$ )<sup>15</sup>) hier weniger schlüssig ist.

Die lagekonstante C-2-Absorption (Tab. 1) von **4** – **6** erscheint erwartungsgemäß um 10 ppm tieffeldverschoben gegenüber einem in der 2-Position unsubstituierten Malonaldehyd-dianil<sup>4</sup>); ihre trotz Protonenentkopplung sehr starke Verbreiterung in **5** übertrifft noch die der Vergleichsverbindung<sup>4</sup>) und kann bei Malonaldehyd-dianilen häufig als ein weiteres Zuordnungskriterium für C-2 neben der charakteristischen Absorptionsfrequenz dienen. Durch die zusätzliche  $\gamma^c$ -Methylgruppe in **5** erwartet man gegenüber **4** eine Hochfeldverschiebung des C <sup>$\alpha$</sup> -Signals, welches bei der berechneten Resonanzfrequenz als CH-Dublett gefunden wird. Die vorauszusehende Tieffeldverschiebung für das bei **5** nur schwer identifizierbare  $\beta$ -Kohlenstoffsignal fällt mit fast 18 ppm viel größer aus als für die  $\gamma^c$ -Methylgruppe und dürfte wohl der in **5** unvermeidlichen sterischen Resonanzhinderung zwischen dem Vinamidinteil und dem Alkenylsubstituenten zuzuschreiben sein. Die mit denen von **5** fast übereinstimmenden chemischen Verschiebungen des  $\beta$ - und der beiden Methyl-Kohlenstoffatome im 2-Methyl-1-phenylpropen<sup>13</sup>) erhöhen die Zuverlässigkeit dieser Zuordnungen.

## B. Diskussion

Mit dem Formylmalonaldehyd-dianil (**2**) reagieren komplexe Hydride zunächst an der Aldimino-Funktion, die sich nicht an der intramolekularen NHO-Wasserstoffbrückenbindung beteiligt<sup>4</sup>). Der planmäßige Verlauf der Wittig-Olefinierung von **2** ist möglicherweise durch die Auflösung dieser Wasserstoffbrückenbindung bei der zwangsläufigen Bildung des 2-Anions bedingt. In den Rohölen **4** und **6** vor der Säurebehandlung oder in den Mutterlaugen ihrer Hydrogenperchlorate läßt sich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch keine Spur der *Z*-Isomeren nachweisen.

In den Hochfeldverschiebungen der <sup>13</sup>C-NMR-Signale ihrer  $\beta$ -Kohlenstoffatome ähneln **4** und **6** (Tab. 1) mehr den Vergleichsverbindungen 1-Phenylpropen ( $\delta = 125.4$ )<sup>14</sup>) bzw. *trans*-Stilben ( $\delta = 128.7$ )<sup>15</sup>) als dem (*E*)-4-(1-Propenyl)morpholin ( $\delta = 95.8$ )<sup>16,17</sup>). Die  $\pi$ -Donorwirkung des Vinamidinfragments auf den in der 2-Position gebundenen 1-Alkenylsubstituenten ist also gering. Sie wird durch sterische Mesomeriehemmung in **5** wie im 4-(2-Methyl-1-propenyl)morpholin ( $\delta = 123.5$ )<sup>16</sup>) teilweise gelöscht, wobei ein Teil der starken Tieffeldverschiebung des C <sup>$\beta$</sup> -Signals in beiden Reihen auf den  $\alpha$ -Effekt der zusätzlichen Methylgruppe ( $\gamma^c$ ) zurückgeht. Die Hochfeld-

verschiebung ( $-6.5$  ppm) dieser *cis*-Methylgruppe relativ zur *trans*-ständigen ( $\gamma'$ ) deuten wir durch den *cis*- $\gamma$ -Effekt des Vinamidinfragments in **5**, der vergleichbar groß auch durch den *cis*-Phenylrest im 2-Methyl-1-phenylpropen hervorgerufen wird<sup>13</sup>).

Da Vinylderivate als Sonden des induktiven Substituenteneinflusses dienen können<sup>18</sup>), bieten die Synthesen von **3** und **7** Gelegenheit, die  $\sigma$ -Donorwirkung der Vinamidin(ium)-Substituenten zu charakterisieren. Aus Größe und Vorzeichen der geminalen H,H-Kopplungskonstanten läßt sich ablesen<sup>18</sup>), daß der  $\sigma$ -induktive Effekt der Vinamidin-Gruppe in **3** mit  $+0.16$  (aus  ${}^2J_{\text{H}^c\text{H}^t} = +1.3$  Hz) etwas negativer, der des Vinamidiniumsystems in **7** mit  $+0.24$  (aus  ${}^2J_{\text{HH}} = +0.8$  Hz) etwas positiver als bei der Phenylgruppe mit  $+0.20$  (aus  ${}^2J_{\text{HH}} = +1.1$  Hz)<sup>18</sup>) ist. Die gegenüber den entsprechenden 1-Phenylalkenen verringerten  $\delta$ -Werte der  $\alpha$ -Kohlenstoffatome von **4**–**6** sind damit vereinbar.

Der *Stiftung Volkswagenwerk*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Förderung dieser Arbeiten.

## Experimenteller Teil

Meßgeräte vgl. Lit.<sup>4</sup>). – Alle NMR-Verschiebungen sind in ppm gegen Tetramethylsilan als internen Standard angegeben. Die Spektrensimulation erfolgte mit dem Programm LAME<sup>19</sup>); zur Vorzeichenbestimmung der  ${}^1\text{H}$ -NMR-Kopplungskonstanten vgl. Lit.<sup>18</sup>). –  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Kopplungskonstanten und -Halbwertsbreiten wurden in „gated-decoupling“-Technik gemessen; Multiplizitätsangaben ohne Kopplungskonstanten beziehen sich auf  ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -teilentkoppelte Spektren.

*Allgemeine Versuchsvorschrift für die (1-Alkenyl)malonaldehyd-dianile 3–5*: In 75 ml absol. Tetrahydrofuran (THF) suspendiertes Alkyltriphenylphosphonium-iodid (50 mmol) löst sich beim Zutropfen von 50 mmol *n*-Butyllithium (1.5 M in 30 ml Hexan) vollständig auf. Nach Rühren bei Raumtemp. und Eintropfen von 40 mmol 3-(Phenylamino)-2-(phenyliminomethyl)-propenal<sup>7</sup>) (**2**) in 30 ml THF wird unter Stickstoffschutz 18–30 h lang zum Rückfluß erhitzt, hydrolysiert und mehrmals ausgeethert. Als Eindampfrückstand der evtl. filtrierten, dann gewaschenen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrockneten Etherextrakte erhält man schwarzbraune Rohöle, die man in der 5fachen Menge Ethanol aufnimmt und unter Eiskühlung mit 70proz. Perchlorsäure (10% in Ethanol) versetzt. Aus den gereinigten Hydrogenperchloraten werden die Basen durch Schüteln mit verd. Natronlauge und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  freigesetzt; sie sind nicht destillierbar.

*N-(Hydroxymethylen)dimethylammoniumchlorid (1)*: Das bei der Darstellung<sup>7</sup>) von **2** aus Bromessigsäure<sup>9</sup>) entstehende oder durch Sättigen von absol. Dimethylformamid mit Chlorwasserstoffgas bereitete DMF-Hydrochlorid (**1**) sublimiert bei  $61$ – $63^\circ\text{C}/20$  Torr und erstarrt zu großen, an der Luft bald zerfließenden Kristallen mit Schmp.  $43.5$ – $46^\circ\text{C}$  (abgeschmolzene Kapillare, Lit.<sup>9</sup>) keine Angabe). –  ${}^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$  bei  $-40$  und  $+25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = \text{ca. } 14.6$  und  $\text{ca. } 8.6$  (2 scharfe s, Lage variabel, OH bzw. CH), 3.37 und 3.13 (2 s, 2  $\text{NCH}_3$ ). –  ${}^1\text{H}$ -NMR-Koaleszenz der  $\text{NCH}_3$ -Gruppen von **1**:  $\Delta\nu = 14$  Hz bei 60 MHz in 1,1,2,2-Tetrachlorethan;  $\Delta G^\ddagger = 16.6$  kcal/mol bei  $+46^\circ\text{C}$  ( $\pm 1^\circ$ ). –  ${}^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 165.0$  (d,  ${}^1J_{\text{CH}} = 203$  Hz, Formyl-C), 40.3 und 34.7 (2 q mit  ${}^1J_{\text{CH}} = \text{ca. } 140$  Hz, 2 Methyl).

$\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}[\text{Cl}]$  (109.6) Ber. N 12.79 Gef. N 12.88

*N-[2-Ethenyl-3-(phenylimino)-1-propen-1-yl]anilin (3) und Hydrogenperchlorat 7*: Aus Methyltriphenylphosphonium-iodid<sup>20a</sup>), 18 h Rückfluß, 80% gelbes 3-Hydrogenperchlorat (**7**) mit Schmp.  $185$ – $186^\circ\text{C}$  (aus viel Ethanol unter teilweiser Zersetzung mit Schwarzgrünfärbung). – IR (KBr): 1625, 1616, 1574, 1308, 1123 und  $1092\text{ cm}^{-1}$ . –  ${}^1\text{H}$ -NMR (DMSO):  $\delta = 8.62$  (verbr. s,

1- und 3-H), 7.48 (mc, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.59 (m, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 18.0 (± 0.2) Hz und <sup>3</sup>J<sub>cis</sub> = 11.5 (± 0.2) Hz, 1 olefin. β-H), 5.82 (<sup>3</sup>J<sub>cis</sub> = 11.5 Hz und <sup>2</sup>J = +0.8 (± 0.08) Hz, olefin. cis-H) und 5.77 (<sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 18.0 Hz und <sup>2</sup>J = +0.8 Hz, olefin. trans-H); rms-Frequenzfehler 0.063.

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (348.8) Ber. C 58.54 H 4.91 N 8.03 Gef. C 58.21 H 4.96 N 7.81

Die freie Base **3** ist ein gelbes, leicht zersetzliches Öl. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 12.3 (s, breites NH), 7.76 (s, 1- und 3-H), 7.0 (mc, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.32 (dd, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 17.7 (± 0.2) Hz und <sup>3</sup>J<sub>cis</sub> = 11.5 (± 0.2) Hz, 1 olefin. β-H), 5.12 (dd, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 17.7 Hz und <sup>2</sup>J = +1.33 Hz, olefin. cis-H) und 4.71 (dd, <sup>3</sup>J<sub>cis</sub> = 11.5 Hz und <sup>2</sup>J = +1.33 (± 0.4) Hz, olefin. trans-H); rms-Frequenzfehler 0.163. Zur Festlegung der genauen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten im Olefinbereich von **3** und **7** dienten INDOR-Experimente<sup>18)</sup>.

*N*-[3-(Phenylimino)-2-(1-propen-1-yl)-1-propen-1-yl]anilin (**4**): Aus Ethyltriphenylphosphonium-iodid<sup>20b)</sup>, 30 min Raumtemp., 30 h Rückfluß, 66% 4-Hydrogenperchlorat in orangegelben Plättchen mit Schmp. 224–226°C (Ethanol oder Methanol). – IR (KBr): 3300 (breites NH), 3045, 2920, 2845, 1614, 1574, 1485, 1312, 1191, 1123, 1087 und 759 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (362.8) Ber. C 59.59 H 5.28 N 7.72 Gef. C 59.60 H 5.23 N 7.72

Die freie Base **4** erstarrt zu orangefelben Kristallen mit Schmp. 86–110°C, zersetzt sich aber beim Umkristallisieren und polymerisiert am Licht. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub> oder CCl<sub>4</sub>): δ = 10.8 (flaches NH), 7.82 (s, 1- und 3-H), 7.09 (mc, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.05 (verbreitertes d, <sup>3</sup>J = 16 Hz, olefin. β-H), 5.63 (dq, <sup>3</sup>J = 16 und 5.8 Hz, olefin. γ-H) und 1.77 (d, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 147.4 (dt, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 160 und <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 6.5 Hz, C-1 und C-3), 146.3 (q, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 8 Hz, 2 *ipso*-C), 129.2 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 160 und <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 8 Hz, 4 *meta*-C), 123.4 (dt, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 161 und <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 7.5 Hz, 2 *para*-C), 120.7 (d, w = 20 Hz, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 158 Hz, α-C), 118.1 (dt, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 158 und <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 6.5 Hz, 4 *ortho*-C), 116.5 (d, w = 15 Hz, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 150 Hz, β-C), 106.4 (s, w = 15 Hz, C-2), 18.7 (qdd, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 125.5, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 7.5 und <sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 4 Hz, CH<sub>3</sub>).

*N*-[2-(2-Methyl-1-propen-1-yl)-3-(phenylimino)-1-propen-1-yl]anilin (**5**): Isopropyltriphenylphosphonium-iodid<sup>20c,21)</sup> löst sich bei der Zugabe des Butyllithiums auf, doch muß die rote Lösung noch mindestens 7 h bei Raumtemp. aufbewahrt werden, bevor man **2** zugibt. Erst während des 7stdg. Rückflußkochens fällt ein roter Niederschlag aus. Nach Aufarbeitung zum 5-Hydrogenperchlorat 65% orangefelbe Plättchen mit Schmp. 227–228°C (Ethanol). – IR (KBr): 3300–2800 (breites NH), 1613, 1604, 1567, 1483, 1315, 1290, 1263, 1182, 1088 (ClO<sub>4</sub>), 755 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (376.8) Ber. C 60.56 H 5.62 N 7.43 Gef. C 60.63 H 5.68 N 7.46

Die freie Base **5** ist ein gelbes Öl. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.63 (s, 1- und 3-H), 7.07 (mc, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.90 (m, olefin. β-H), 1.82 und 1.73 (2 schlecht aufgelöste d, 2 CH<sub>3</sub>); in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bis –75°C keine Änderung. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 149.9 (d, C-1 und C-3), 146.6 (s, 2 *ipso*-C), 134.2 (schwaches s, β-C), 129.2 (d, 4 *meta*-C), 123.2 (d, 2 *para*-C), 118.0 (d, 4 *ortho*-C), 115.2 (d, α-C), 106.8 (sehr breit, w = 60 Hz, C-2), 26.2 (q, *trans*-CH<sub>3</sub>), 19.7 (q, *cis*-CH<sub>3</sub>).

*N*-[2-(2-Phenylethenyl)-3-(phenylimino)-1-propen-1-yl]anilin (**6**): Die klare, gelbe Lösung von 25 mmol Natriumethylat und 25 mmol Benzyltriphenylphosphonium-chlorid<sup>20d,22)</sup> in 50 ml absol. Ethanol wird 30 min bei Raumtemp. gerührt. Beim Zutropfen von 10 mmol 3-(Phenylamino)-2-(phenyliminomethyl)propenal<sup>7)</sup> (**2**), gelöst in 25 ml absol. Ethanol/THF (4:1), schlägt die Farbe nach Rot um. Man rührt unter Stickstoff 2 h, erhitzt noch 6 h zum Rückfluß und hydrolysiert. Die CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Extrakte werden nach vorstehender allgemeiner Vorschrift aufgearbeitet. 42% 6-Hydrogenperchlorat in orangefarbenen Nadeln mit Schmp. 191–193°C (Ethanol). – IR (KBr): 3373 (scharfes NH), 3235 (breites NH), 3045, 1620, 1603, 1568, 1492, 1320, 1290, 1263, 1190, 753, 745 und 691 cm<sup>-1</sup>. – UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 290 (sh 4.50) und 316 nm (4.70).

C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (424.9) Ber. C 65.02 H 4.98 N 6.59 Gef. C 64.77 H 5.18 N 6.47

Die freie Base **6** kristallisiert aus Cyclohexanlösung sehr verzögert als orangefarbenes Pulver mit Schmp. 113–115°C. – IR (KBr): 3045, 3020, 2920, 1640, 1595, 1545, 1505, 1290, 950, 763, 752 und 695 cm<sup>-1</sup>. – UV (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 343 (4.52) und 418 nm (4.27). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 12.4 (flaches NH), 7.93 (s, 1- und 3-H), 7.15 (m, 3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.75 und 6.45 (AB-System mit <sup>3</sup>J = 16 Hz, olefin. *cis*- $\gamma$ - bzw.  $\beta$ -H); in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bis –74°C unverändert. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 148.2 (dt, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 161 und <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 6.5 Hz, C-1 und C-3), 145.9 (q, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 7.5 Hz, 2 *ipso*-C), 138.2 (nicht aufgelöst, *ipso*-C in C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.2 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 160 und <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 8 Hz, 4 *meta*-C), 128.4 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 160 und <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 6 Hz, 2 *meta*-C in C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.2 (verdecktes d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> ca. 160 Hz, *para*-C in C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 125.9 (verbr. d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> ca. 158 Hz,  $\alpha$ -C), 125.2 (dt, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> ca. 155 und <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 6 Hz, 2 *ortho*-C in C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 123.8 (dt, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 162 und <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 7.5 Hz, 2 *para*-C), 119.5 (halb verdecktes d,  $w$  = 12 Hz, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> ca. 151 Hz,  $\beta$ -C), 118.2 (dt, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 159 und <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 6.5 Hz, 4 *ortho*-C), 106.2 (s,  $w$  = 14 Hz, C-2).

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (324.4) Ber. C 85.15 H 6.21 N 8.64 Gef. C 85.04 H 6.34 N 8.19

- 1) Teil XIII der Serie: Paramagnetisch induzierte NMR-Verschiebungen; Teil XII: Lit.<sup>4)</sup>
- 2) C. Jutz und W. Müller, Chem. Ber. **100**, 1536 (1967).
- 3) F. Tiemann und P. Krüger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**, 2115 (1895); M. E. McEntee und A. R. Pinder, J. Chem. Soc. **1957**, 4419; G. B. Payne, J. Org. Chem. **24**, 1830 (1959).
- 4) R. Knorr, F. Ruf, J. Högerl, M. Hilpert und P. Hassel, Chem. Ber. **118**, 4743 (1985), vorstehend.
- 5) D. P. Arnold, A. W. Johnson und M. Mahendran, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1978**, 366.
- 6) H. J. Callot, Bull. Soc. Chim. Fr. **1973**, 3413.
- 7) R. Knorr und A. Weiß, Chem. Ber. **115**, 139 (1982).
- 8) Z. Arnold, Collect. Czech. Chem. Commun. **30**, 2125 (1965).
- 9) S. J. Kuhn und J. S. McIntyre, Can. J. Chem. **43**, 995 (1965).
- 10) J. Paasivirta, I. Ahonen und H. Hakli, Magn. Reson. Relat. Phenom., Proc. Congr. AMPERE **1979**, 478 [Chem. Abstr. **93**, 238 638 j (1980)].
- 11) A. Weiß, Dissertation, Univ. München 1976.
- 12) R. Knorr und E. Lattke, Chem. Ber. **114**, 2116 (1981).
- 13) Publikation der Zuordnung in Vorbereitung.
- 14) A. Nourmamode, R. Lapouyade, B. Barbe und M. Pétraud, Bull. Soc. Chim. Fr. **1981** II, 207.
- 15) T. W. Proulx und W. B. Smith, J. Magn. Reson. **23**, 477 (1976); H. P. Erb und T. Bluhm, Org. Magn. Reson. **14**, 285 (1980).
- 16) G. Ahmed und P. W. Hickmott, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2** **1977**, 838.
- 17) R. Stradi, P. Trimarco und A. Vigevani, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1978**, 1.
- 18) R. Knorr, Tetrahedron **37**, 929 (1981).
- 19) C. W. Haigh und R. B. Mallion, J. Mol. Spectrosc. **29**, 478 (1969).
- 20) A. Michaelis und H. von Soden, Liebigs Ann. Chem. **229**, 295 (1885). – 20a) S. 310. – 20b) S. 311. – 20c) S. 313. – 20d) S. 320.
- 21) G. Wittig und D. Wittenberg, Liebigs Ann. Chem. **606**, 1, dort S. 18 (1957).
- 22) K. Friedrich und H. Henning, Chem. Ber. **92**, 2756 (1959).

[49/85]