

VINYLAMINE III (1)

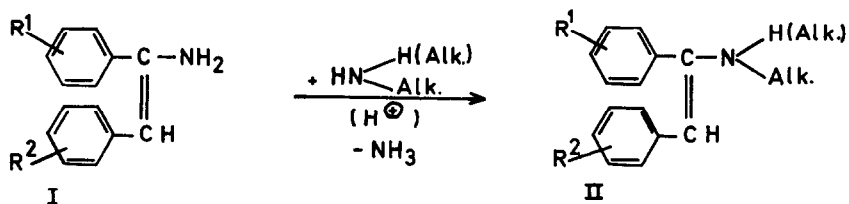
ÜBER DIE DARSTELLUNG VON N-ARYL-N-(1,2-DIARYL-VINYL)-AMINEN

H. Ahlbrecht

Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

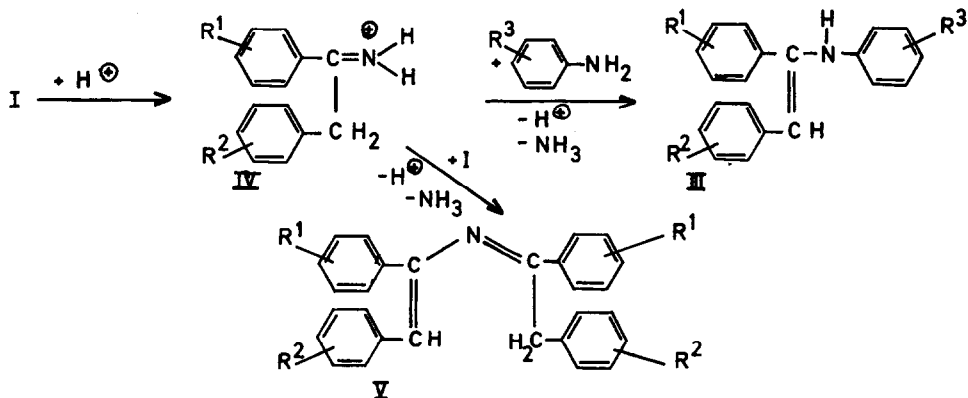
(Received in Germany 4 December 1968; received in UK for publication 11 December 1968)

Die primären Vinylamine I reagieren in Gegenwart von Säure mit primären oder sekundären aliphatischen Aminen unter Ammoniakabspaltung zu den Vinylaminen II (2).



R¹ u. R² siehe Tabelle 1

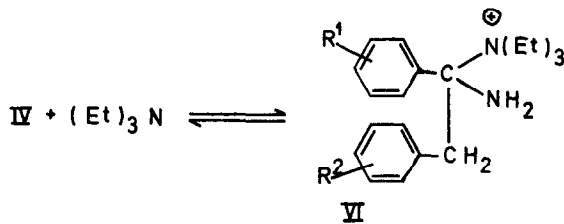
Diese Reaktion lässt sich auf aromatische Amine übertragen. Man erhält die Vinylamine III (3). Die Umsetzung verläuft über das auch isolierbare Immoniumsalz IV, aus dem unter Rückbildung des Enaminsystems durch nukleophilen Angriff des aromatischen Amins Ammoniak verdrängt wird. Dabei kann das Vinylamin I selbst mit dem aromatischen Amin um IV konkurrieren. Es kommt dann zur Bildung des "Dimeren" V (4).



Diese Konkurrenzreaktion tritt immer dann auf, wenn die Reaktionsfähigkeit des aromatischenamins durch Verringerung der Nucleophilie oder durch sterische Hinderung herabgesetzt ist. So reagiert 4- und 3-Nitroanilin noch, obwohl auch in diesen Fällen V als Nebenprodukt anfällt. 2-Nitranilin und 2,4-Dinitranilin reagieren dagegen nicht mehr, man isoliert nur V. N-Methylanilin lässt sich, wenn auch erheblich langsamer als Anilin, mit I umsetzen. Diphenylamin reagiert nicht mehr.

Durch die "Dimerisierung" als Konkurrenzreaktion ist daher die Darstellung der N-Aryl-vinylamine III auf diesem Wege auf relativ reaktionsfähige aromatische Amine beschränkt.

Amin austausch und Dimerisierung lassen sich unterdrücken, wenn man ein tertiäres aliphatisches Amin im Überschuss zusetzt. Es konkurriert mit dem weniger reaktiven aromatischen Amin um das Immoniumsalz IV. Es bildet sich vermutlich das Addukt VI, aus dem kein Ammoniak abgespalten wird, sondern das wieder in die Ausgangskomponenten zerfällt.



Die Struktur der Vinylamine III ergibt sich aus ihren spektroskopischen Eigenschaften (4). In festem Zustand liegen sie in der Enaminform vor, in Lösung gehen sie in ein Gemisch aus Enamin und Imin über (1). Zur Darstellung der N-Aryl-vinylamine III suspendiert man 10 mMol des primären Vinylamins I und 15 mMol aromatisches Amin in 50 ccm absolutem Benzol, fügt 0,4 ccm Trifluoressigsäure zu und erhitzt 1/2 - 1 Stunde unter häufigem Umschütteln zum Sieden (bei der Umsetzung mit Nitranilinen 2 Stunden). Anschliessend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Eine Übersicht über die bisher dargestellten Verbindungen findet sich in Tabelle 1.

Herrn Prof. Dr. F. Kröhnke gilt mein Dank für die Förderung dieser Arbeit. Frl. H. Bergmann und Frau Joh. Hebecker danke ich für ihre geschickte Mitarbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für Sachbeihilfen dankbar.

Tabelle 1

Dargestellte N-Aryl-N-(1,2-diaryl-vinyl)-amine III

R ¹	R ²	R ³	Ausbeute (%)	Schmp. °C	Analysen	C	H	N
(4)-NO ₂	(4)-NO ₂	H	75	165-166 rot	C ₂₀ H ₁₅ N ₃ O ₄ (361.4)	Ber. 66.47 Gef. 66.55	4.18 4.35	11.63 11.61
(4)-NO ₂	(4)-NO ₂	(4)-NO ₂	68	192-194 gelbrot	C ₂₀ H ₁₄ N ₄ O ₆ (406.4)	Ber. 59.11 Gef. 59.32	3.47 3.52	13.79 13.81
(4)-NO ₂	(4)-NO ₂	(4)-Cl	66	157-159 rot	C ₂₀ H ₁₄ ClN ₃ O ₄ (395.8)	Ber. 60.69 Gef. 60.61	3.57 3.60	10.62 10.85
(4)-NO ₂	(4)-NO ₂	(3)-NO ₂	53	224-226 gelb	C ₂₀ H ₁₄ N ₄ O ₆ (406.4)	Ber. 59.11 Gef. 59.52	3.47 3.55	13.79 13.88
(3)-NO ₂	(4)-NO ₂	H	78	168-169 gelb	C ₂₀ H ₁₅ N ₃ O ₄ (361.4)	Ber. 66.47 Gef. 66.54	4.18 4.37	11.63 11.78
(3)-NO ₂	(4)-NO ₂	(4)-Cl	72	150-151 gelbrot	C ₂₀ H ₁₄ ClN ₃ O ₄ (395.8)	Ber. 60.69 Gef. 60.89	3.57 3.71	10.62 10.68
(4)-NO ₂	(2)-NO ₂	(4)-NO ₂	51	181-182 gelb	C ₂₀ H ₁₄ N ₄ O ₆ (406.4)	Ber. 59.11 Gef. 59.41	3.47 3.57	13.79 13.91
(4)-NO ₂	(3)-NO ₂	(4)-NO ₂	42	212-215 gelb	C ₂₀ H ₁₄ N ₄ O ₆ (406.4)	Ber. 59.11 Gef. 59.37	3.47 3.61	13.79 13.93

Literaturverzeichnis:

- 1) II. Mitteilung : H. Ahlbrecht, Tetrahedron Letters 1968, 4421.
- 2) H. Ahlbrecht u. F. Kröhnke, Liebigs Ann. Chem. 701, 126 (1967).
- 3) Vertreter dieses Vinylamintyps sind kürzlich auf anderem Wege dargestellt worden : H. Zimmer u. J.P. Bercz, Liebigs Ann. Chem. 686, 107 (1965).
- 4) H. Ahlbrecht, in Vorbereitung.