

ZUM PROBLEM DER IMIN-ENAMIN-TAUTOMERIE (1)

H. Ahlbrecht, J. Blecher (2) und F. Kröhnke

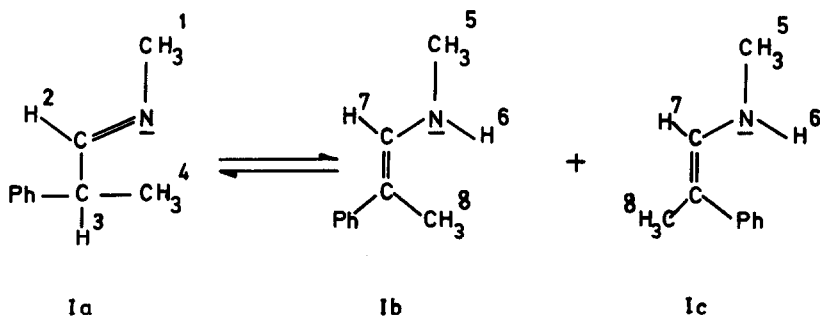
Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

(Received in Germany 17 December 1968; received in UK for publication 24 December 1968)

Primäre und sekundäre Vinylamine sind tautomeriefähig. Nur in vereinzelt Fällen ist es gelungen, eine Imin-Enamin-Tautomerie zu beobachten (3). Kürzlich konnte an verschiedenen substituierten Stilbylaminen ein der Keto-Enol-Tautomerie entsprechendes Imin-Enamin-Gleichgewicht festgestellt werden (4).

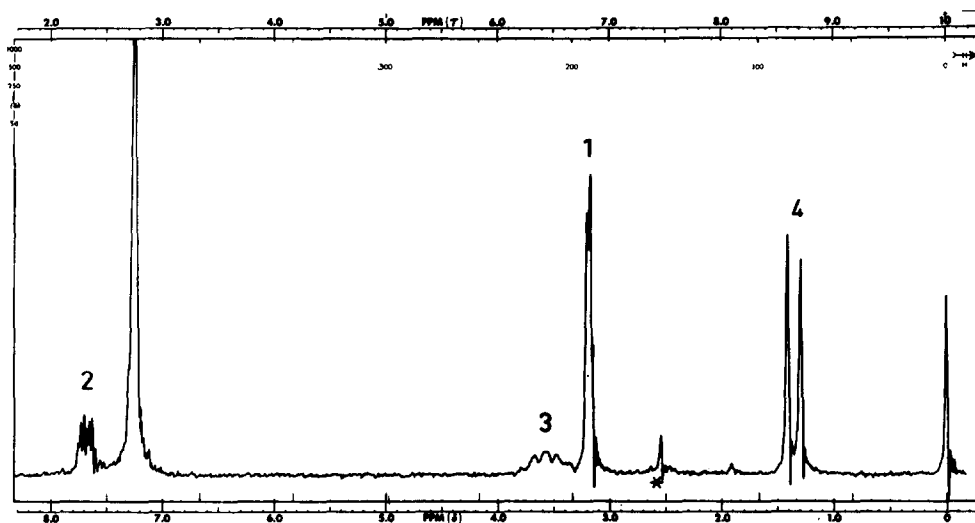
Von den nun von uns dargestellten Verbindungen aus Hydratropa-aldehyd und Diphenyl-acetaldehyd mit Aminen seien vorläufig nur die Ergebnisse der Untersuchungen an I wiedergegeben. Aus frisch destilliertem Hydratropa-aldehyd und Methylamin in benzolischer Lösung entsteht bei Raumtemperatur fast ausschließlich Ia. Das Reaktionswasser wird durch Molekularsieb (3Å) entfernt.

Bei 0,5 mm Hg destilliert nahezu reines Imin bei 46-48°C als farblose Flüssigkeit. Alle Operationen mit I müssen unter Argon ausgeführt werden. Wie die spektroskopischen Untersuchungen zeigen, beginnt schon bei Raumtemperatur eine langsame Isomerisierung, die je nach Lösungsmittel unterschiedlich schnell zu einem Gleichgewicht zwischen Ia und Ib+c führt. Die Gleichgewichtskonstante ist sowohl von der Temperatur als auch vom Lösungsmittel abhängig. So findet man zum Beispiel in Chloroform-d<sub>1</sub> bei 50°C ein Gleichgewicht mit dem Verhältnis Imin-Enamin 72:28, in DMSO-d<sub>6</sub> 32:68 (bei 100°C 41:59, bei Raumtemperatur 28:72), in Benzol-d<sub>6</sub> 66:34, und ohne Lösungsmittel 61:39 (5).



Die Zusammensetzung und Konstitution von I ergibt sich aus den spektroskopischen Eigenschaften. Das IR-Spektrum von Ia zeigt keine Absorption im Bereich der NH-Schwingung bei etwa  $3400\text{ cm}^{-1}$ , dafür aber eine starke Doppelbande im C=N-Doppelbindungsbereich bei  $1685$  und  $1670\text{ cm}^{-1}$ . Im Spektrum des Tautomerengemisches erscheint ausserdem bei  $3420\text{ cm}^{-1}$  die NH-Bande und bei  $1640\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$  die Absorption der Styryl-Doppelbindung (6).

Abbild 1 (7)

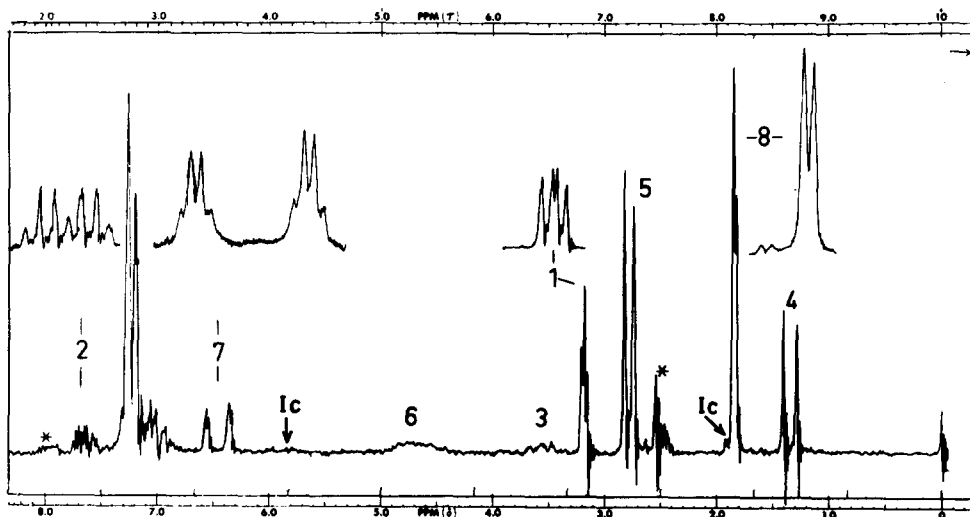


Im NMR-Spektrum von Ia (Abbild 1) findet man neben dem Signal für die aromatischen Protonen 4 Signalgruppen mit einem Integrationsverhältnis 3:1:1:3, die nach ihrer chemischen Verschiebung und den auftretenden Kopplungen den Protonen  $H^1$  bis  $H^4$  in Ia zuzuordnen sind (Tabelle 1). Vor allem die chemische Verschiebung der N-Methylgruppe  $CH_3^1$  und des Protons  $H^2$  sind für Imine typisch (8), wie auch die Fernkopplung von 1 Hz zwischen  $H^3$  und  $CH_3^1$  (8).

Tabelle 1 Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von Ia (7)

$CH_3^1$	(d;d)	3,2 ppm	$J_{12} = 1,3\text{ Hz}$	$J_{13} = 1,0\text{ Hz}$	
$H^2$	(d;q)	7,7 ppm	$J_{21} = 1,3\text{ Hz}$	$J_{23} = 4,4\text{ Hz}$	
$H^3$	(breit)	3,6 ppm	$J_{34} = 7,0\text{ Hz}$	$J_{32} = 4,4\text{ Hz}$	$J_{31} = 1,0\text{ Hz}$
$CH_3^4$	( d )	1,3 ppm	$J_{43} = 7,0\text{ Hz}$		

Abbild 2 (7)



Im NMR-Spektrum der im Tautomerie-Gleichgewicht befindlichen Substanzen Ia/Ib+c (Abbild 2) finden sich neben den Signalen des Imins die des Enamins Ib+c (Tabelle 2).

Tabelle 2 Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von Ib+c (7)

$\text{CH}_3^5$	( d )	2,8 ppm	$J_{56} = 4,8 \text{ Hz}$
$\text{H}^6$	(breit)	4,7 ppm	
$\text{H}^7$	(Ib) (d;q)	6,5 ppm	$J_{78} = 1,1 \text{ Hz}$ $J_{76} = 12,2 \text{ Hz}$
$\text{H}^7$	(Ic) (d;q, nicht aufgelöst)	5,8 ppm	$J_{76} = 13,3 \text{ Hz}$
$\text{CH}_3^8$	(Ib) ( d )	1,8 ppm	$J_{87} = 1,1 \text{ Hz}$
$\text{CH}_3^8$	(Ic) ( d )	1,9 ppm	$J_{87} = 1,2 \text{ Hz}$
$\text{CH}_3^5$	(Ic) ( d )	2,6 ppm	

Wir ordnen dem überwiegend vorliegenden Isomeren (bei  $50^\circ\text{C}$  in  $\text{DMSO-d}_6$  b:c = 94:6) die sterisch günstigere trans-Konfiguration Ib zu. Im Einklang damit steht die Tatsache, daß im  $\alpha$ -Methyl-styrol das zum Phenylkern cis-ständige Proton bei tieferem Feld absorbiert (9). Ferner ist zu bemerken, daß in frisch bereitetem Ia, das immer geringe Mengen Enamin enthält, der Anteil von Ic größer als der von Ib ist.

Die Zuordnung aller auftretenden Kopplungen, bis auf die von  $\text{H}^3$  in Ia, wurden durch Doppelresonanz-Experimente (10) bestätigt, vor allem die Kopplung zwischen  $\text{H}^7$  und  $\text{CH}_3^8$  in Ic. In Methanol- $\text{d}_4$  wird  $\text{H}^6$  schnell,  $\text{H}^3$  langsam ausgetauscht. Das Quartett für  $\text{CH}_3^1$  fällt zu einem Dublett zusammen. Gleich-

zeitig wird das Dublett für  $\text{CH}_3^4$  ein Singulett. Die Kopplung zwischen  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^3$  verschwindet, wie auch die Kopplung von  $\text{H}^6$  mit  $\text{CH}_3^5$  und  $\text{H}^7$ . Der Austausch in Ia ist, da er nur über das Enamin Ib+c erfolgen kann, ein zusätzlicher Beweis für ein Gleichgewicht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für Sachbeihilfen dankbar.

Literaturverzeichnis und Hinweise:

- 1) Vinylamine IV; III. Mitteilung H. Ahlbrecht, Tetrahedron Letters, im Druck.
- 2) Aus der Dissertation J. Blecher, Universität Giessen, in Vorbereitung.
- 3) a) J. Harley-Mason und T. J. Leeney, Proceedings Chem. Soc. (London), 1964, 368.  
 b) M. Israel, L. C. Jones und E. J. Modest, J. Heterocyclic Chem. 4, 659 (1967).  
 c) H. Brederick, G. Simchen, R. Wahl und F. Effenberger, Chem. Ber. 101, 512 (1968).
- 4) H. Ahlbrecht, Tetrahedron Letters, 1968, 4421.
- 5) bestimmt an den Signalen für  $\text{H}^4$  und  $\text{H}^8$  (Fehler  $\pm 3\%$ ) bei  $35^\circ\text{C}$ . Die Gleichgewichtseinstellung erstreckt sich bei Raumtemperatur auf mehrere Tage. Bei  $35^\circ\text{C}$  wurde während der Messung keine Veränderung des Spektrums beobachtet.
- 6) J. Blecher, Diplomarbeit, Universität Giessen (1966).
- 7) Die NMR Spektren wurden mit einem Varian A 60- Spektrometer in  $\text{DMSO-d}_6$  mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen (TMS = 0 ppm). Die Signale bei 2,5 und 8 ppm (im Abbild 2 mit \* bezeichnet) stammen von Verunreinigungen des Aldehyds, die durch Destillation nicht zu entfernen waren.
- 8) G. J. Karabatsos und S. S. Lande, Tetrahedron 24, 3907 (1968).
- 9) D. R. Davis und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2252 (1962).
- 10) Die Doppelresonanz-Experimente wurden mit dem Spinentkoppler 6058 A der Firma Varian durchgeführt.