

VINYLAMINE XI¹
ÜBER DIE DARSTELLUNG PRIMÄRER ENAMINE

H. Ahlbrecht und G. Rauchschalbe²

Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

(Received in Germany 11 October 1971; received in UK for publication 23 November 1971)

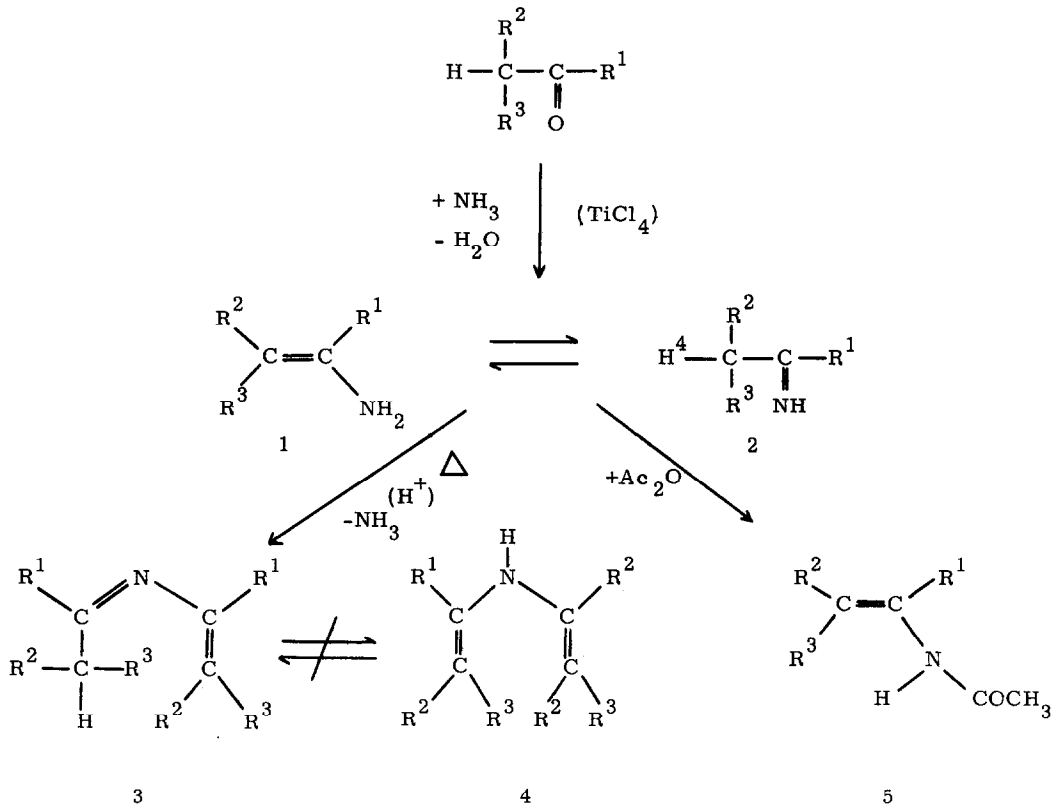
Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Imin-Enamin-Tautomerie benötigten wir eine breit anwendbare Methode zur Darstellung der primären Enamine 1 beziehungsweise der tautomeren Imine 2. Der von uns bisher zur Darstellung solcher Verbindungen benutzte Weg der Spaltung von N-Vinyl-pyridiniumsalzen mit sekundären Aminen³ sowie die direkte Kondensation von Ammoniak mit Carbonylverbindungen⁴ ist nur zur Darstellung spezieller primärer Enamine anwendbar.

Versuche, analog der Darstellung von Benzophenonimin⁵ die Iminogruppe von Triphenylphosphinimin auf Carbonylgruppen zu übertragen, lieferten nur mäßige Ergebnisse².

Erfolgreich erwies sich dagegen die "Titan-tetrachlorid-Methode" von Weingarten und White. Daß sie nicht nur zur Kondensation von Carbonylverbindungen mit primären oder sekundären Aminen^{6,7}, sondern auch mit Ammoniak anwendbar ist, zeigt Tabelle 1.

Die Verbindungen sind recht zersetzlich. Daher ist die Reinigung schwierig. Dies erklärt die zum Teil relativ niedrigen Ausbeuten. Die Umsetzungen selbst verlaufen quantitativ, wie die IR-spektroskopische Kontrolle zeigt. Am Ende der Reaktion war die Carbonylbande des Ausgangsketons stets verschwunden.

Zur Darstellung der Verbindungen a-f löst oder suspendiert man 50 mMol des entsprechenden Ketons in 250 ml Äther/Benzol (2:1). Bei einer Temperatur von 0-5° wird unter Rühren und Durchleiten von trockenem Ammoniak im Laufe von 1-2 Stunden eine Lösung von 60 - 65 mMol Titan-tetrachlorid in Äther/Benzol (2:1) zugetropft. Unter weiterem Durchleiten von Ammoniak wird bei Raumtemperatur gerührt, bis die gelbe Farbe des Titan-tetrachlorid-Äther-Komplexes verschwunden ist. Dies erfordert bei der Kondensation mit den Phenylketonen a-d ein bis zwei Tage, bei den Benzylketonen e und f drei bis vier



Substituenten R^1 bis R^3 siehe Tabelle 1.

Stunden. Dann wird unter Luftausschluß abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und der Rückstand umkristallisiert oder nach Zugabe von etwas Triphenylphosphinimin destilliert.

In Lösung tautomerisieren alle dargestellten Derivate. Die Gleichgewichtslage ist erwartungsgemäß^{8,9} lösungsmittel- und strukturabhängig (s. Tabelle 1).

Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte IR- und vor allem NMR-spektroskopisch (s. Tabelle 2).

Das Tautomerenpaar a ist schon ausführlich diskutiert⁸. Die tautomeren Systeme b bis f sind ebenfalls beschrieben⁹, allerdings mit einem Substituenten am Stickstoff. Auf eine detaillierte Diskussion der spektroskopischen Daten kann daher verzichtet werden.

Tabelle 1: Dargestellte Kondensationsprodukte ^a und Tautomerenverteilung ^b

1, 2	R ¹	R ³	R ²	Ausbeute (%)	Schmelz-oder Siedepunkt	Gehalt an 1 (%)
a	C ₆ H ₄ NO ₂ (4)	C ₆ H ₄ Cl (2)	H	60 (79) ^{3a}	127-132 ^o (125-126 ^o) ^{3a} (aus Acetonitril)	59 ^{8, c}
b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	75 (50) ¹³	74-75 ^o (57 ^o) ¹³ (aus Benzol/Petroläther)	28 ^c , 66 ^d , 75 ^e
c	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	43(37) ¹⁴	Kp ₁₄ 98-99 ^o	6.6 ^d , 10 ^e
d	C ₆ H ₅	CH ₃	H	45(51) ¹⁴	Kp ₁₅ 101-102 ^o	12.5 ^e , 8 ^f
e	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅	H	30	Kp _{0.1} 126 ^o	80 ^e , 58 ^f
f	CH ₃	C ₆ H ₅	H	30	Kp _{0.1} 50 ^o	80 ^e

Alle Verbindungen ergaben zufriedenstellende Analysenwerte. b) Die Gleichgewichtslage wurde NMR-spektroskopisch bei Raumtemperatur (im Fall c bei 70^o) bestimmt. Die angegebenen Werte sollen nur ein ungefähres Bild über die Isomerenverhältnisse geben. Genauere Messungen stehen noch aus. c) In Chloroform-d₁. d) In Nitrobenzol-d₅. e) In Dimethylsulfoxid-d₆. f) In Tetrachlorkohlenstoff.

Tabelle 2: IR^a- und NMR^b-Daten von 1 und 2

	IR-Spektrum (cm ⁻¹)				NMR-Spektrum (ppm)		
	1 NH ₂	2 NH	2 C=N	2 R ²	1 R ³	2 R ^{3c}	2 H ⁴
a				s. Lit. ⁸			
b	3470, 3370	3250	1625	5.40(s)	-	-	4.11(s)
c	3440, 3340	3240	1615	1.76(s)	1.63̇(s)	1.10(d)	3.19(sept.)
d	-	3230	1615	4.7(q)	1.72(d)	1.10(t)	2.65(q)
e	3450, 3340	3210	1645	5.21(s)	-	-	3.38(s)
f	3450, 3340	3200	1645	4.90(s)	-	-	3.48(s)

a) Die IR-Spektren wurden mit einem M 225 Gitterspektrometer der Fa. Perkin-Elmer in CCl₄ (Festkörper) oder zwischen NaCl-Scheiben aufgenommen. b) Die NMR-Spektren wurden mit einem Gerät A 60 der Fa. Varian in Dimethylsulfoxid-d₆ aufgenommen. TMS (innerer Standard) = 0 ppm. c) R² in den Iminen 2 bei c = R³, sonst = H⁴.

Beim Erwärmen, besonders in Gegenwart von Säurespuren¹⁰, entstehen die N-Vinylimine 3, wie für b und d schon früher gezeigt wurde^{11, 14}. Eine Tautomerie zu den symmetrischen Bis-vinylaminen 4, die man erhält¹², wenn R¹ Wasserstoff ist, konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Verbindungen werden in der in Tabelle 1 angegebenen Reihenfolge zunehmend unbeständiger. Verbindung f kann nur noch bei -80° einige Zeit unverändert aufbewahrt werden. In Gegenwart von Wasser erfolgt rasch Hydrolyse zu den Ausgangsketonen. Beim Erwärmen mit Acetanhydrid entstehen die N-Acetyl-enamine 5, die nicht mehr tautomerisieren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Sachbeihilfen.

Literaturangaben:

- 1) Vinylamine X: H. Ahlbrecht u. M. Th. Heib, Tetrahedron Letters 1971, 549.
- 2) Auszugsweise aus der Diplomarbeit G. Rauchschalbe, Universität Gießen, 1971.
- 3) a) F. Kröhnke u. I. Vogt, Liebigs Ann.Chem. 589, 26 (1954).
b) H. Ahlbrecht u. F. Kröhnke, Liebigs Ann.Chem. 701, 126 (1967).
- 4) Lit. siehe K.v.Auwers und W. Susemihl, Ber.dtsch.chem.Ges. 63, 1072 (1930);
K.v.Auwers u. H. Wunderling, Ber.dtsch.chem.Ges. 64, 2748 (1931).
- 5) R. Appel u. A. Hauss, Chem.Ber. 93, 405 (1960) und Zeitschr.Anorg.Chem. 311, 291 (1961).
- 6) W.A. White u. H. Weingarten, J.Org.Chem. 32, 213 (1967).
- 7) H. Weingarten, J.P. Chupp u. W.A. White, J.Org.Chem. 32, 3246 (1967).
- 8) H. Ahlbrecht, Tetrahedron Letters 1968, 4421.
- 9) H. Ahlbrecht u. S. Fischer, Tetrahedron 26, 2837 (1970).
- 10) H. Ahlbrecht, Tetrahedron Letters 1969, 211.
- 11) C. Moureu u. G. Mignonac, Compt.rend. 158, 1395 (1914).
- 12) B. Witkop, J.Am.Chem.Soc. 78, 2873 (1956); F. Eiden u. J. Iwan, Arch.Pharmaz. 304, 628 (1971).
- 13) K. Campbell, J.Am.Chem.Soc. 59, 2058 (1937).
- 14) C. Moureu u. G. Mignonac, Ann.Chem. (9) 14, 322 (1920).