

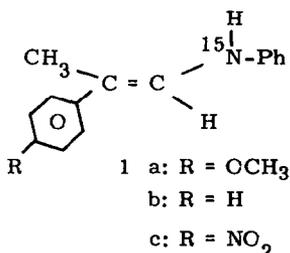
VINYLAMINE XIII ¹
ÜBER DIE HYBRIDISIERUNG DES STICKSTOFFS IN ENAMINEN

H. Ahlbrecht und G. Papke

Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

(Received in Germany 18 September 1972; received in UK for publication 25 September 1972)

In substituierten Anilinen besetzt das einsame Elektronenpaar am Stickstoff ein sp^3 -Orbital,² das je nach Substituent mehr oder weniger p-Charakter annimmt.^{3,4} Im Rahmen unserer Untersuchung der Imin-Enamin-Tautomerie interessierte uns die Hybridisierung am Stickstoff in den β -Styryl-anilinen 1. Sie läßt sich über die ^{15}N -H-Kopplung näherungsweise bestimmen.⁵



Wir haben daher die ^{15}N -markierten Enamine 1 hergestellt⁶ und die ^{15}N -H-Kopplung in DMSO- d_6 gemessen.⁷ Man erhält für 1 a 91.1 Hz, 1 b 90.8 Hz und 1 c 91.2 Hz. Verglichen mit Anilin (82.6 Hz³) steigt die Kopplungskonstante also stark an und liegt in der für Harnstoffe,⁸ Säureamide⁵ und vinyloge Säureamide⁹ gefundenen Größenordnung. Nach der in⁵ angegebenen empirischen Beziehung bedeutet dies um 33% s-Charakter für das Stickstofforbital der N-H-Bindung.

Danach ist anzunehmen, daß der Stickstoff in 1 unabhängig vom Substituenten R nahezu planar ist, und das einsame Elektronenpaar ein Orbital besetzt, das weitgehend p-Charakter aufweist. Der Grund für die Einebnung verglichen mit Anilin liegt sicher in der Vergrößerung des Konjugationssystems in 1. Ein N- β -Styrylsubstituent, selbst wenn er eine Donatorgruppe enthält wie in 1 a, hat nach den Meßwerten somit einen noch größeren Effekt als die Nitrogruppe in 4-Nitroanilin ($J_{^{15}\text{N-H}} = 89.4 \text{ Hz}^3$).

Literaturangaben und Bemerkungen

- 1 Vinylamine XII: H. Ahlbrecht, H. Hanisch, W. Funk und R. D. Kalas, Tetrahedron, im Druck.
- 2 M. J. S. Dewar, The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, Mc Graw-Hill, New York 1969, 406.
- 3 T. Axenrod, P. S. Pregosin, M. J. Wieder, E. D. Becker, R. B. Bradley und G. W. A. Milne, J. Am. Chem. Soc. 93, 6536 (1971).
- 4 J. W. Eastes, M. H. Aldridge, R. R. Minesinger und M. J. Kamlet, J. Org. Chem. 36, 3847 (1971).
- 5 G. Binsch, J. B. Lambert, B. W. Roberts und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 86, 5564 (1964).
- 6 Dazu wurden genau äquimolekulare Mengen (0.33 mMol) ^{15}N -Anilin (Amersham Buchler, 95 atom %) und entsprechender Hydratropaaldehyd in einem NMR-Röhrchen bei 70° zur Reaktion gebracht und das entstehende Reaktionswasser bei etwa 10^{-2} torr abgepumpt. Nach 4 Stunden wurde das spektroskopisch einheitliche Reaktionsprodukt ohne Reinigung in DMSO-d_6 (über Calciumhydrid getrocknet) gelöst und vermessen. Die Darstellung und alle Operationen wurden unter Argon ausgeführt.
- 7 Das ^{15}N -H-Signal ist durch zusätzliche Kopplung mit dem Vinylproton (J : 1 a = 10.9 Hz; 1 b = 11.3 Hz; 1 c = 12 Hz) ein Dublett von Dubletts, dessen Hochfeldteil von den Signalen der aromatischen Protonen verdeckt ist. Durch Temperaturerhöhung wurde seine chemische Verschiebung so eingestellt, daß zumindest die Lage eines der beiden Hochfeldsignale sicher identifiziert werden konnte. $J_{^{15}\text{N-H}}$ ist nicht signifikant von der Meßtemperatur abhängig. Die Meßwerte waren: 1 a = 91.2 Hz (39°); 91.05 Hz (59°); 91.2 Hz (61°); 90.95 Hz (69°); 1 b = 90.6 u. 91.1 Hz (32°); 90.6 Hz (46°); 90.9 Hz (79°); 1 c = 90.9 Hz (32°); 91.3 Hz (50°); 91.3 Hz (66°).
Angegeben sind die Mittelwerte, gemessen wurde mit einem JNM-MH 100 der Fa. Geol.
- 8 A. K. Bose und J. Kugajevsky, Tetrahedron 23, 1489 (1967).
- 9 G. O. Dudek und E. P. Dudek, J. Am. Chem. Soc. 86, 4283 (1964).