

VINYLAMINE—V¹

NEUE BEISPIELE AUF DEM GEBIET DER IMIN-ENAMIN-TAUTOMERIE

H. AHLBRECHT² und S. FISCHER³

Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

(Received in Germany 17 February 1970; Received in the UK for publication 12 March 1970)

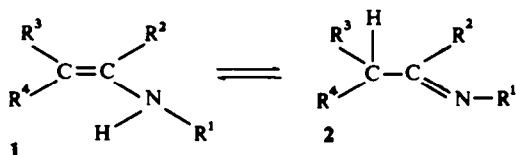
Zusammenfassung—Die Kondensation von Desoxybenzoin, Phenylacetone, Dibenzylketone und Propiophenone mit primären aromatischen Aminen ergibt Iminen, die in Lösung partiell mit messbarer Geschwindigkeit zu den entsprechenden Enaminen tautomerisieren. Die Kondensation mit Methylamin ergibt sofort Isomerengemische. In einigen Fällen wird bei den Iminen *syn-anti*-Isomerie beobachtet. Die Strukturabhängigkeit des Imin-Enamin-Gleichgewichts wird diskutiert.

Abstract—The condensation of deoxybenzoin, phenylacetone, dibenzyl ketone and ethyl phenyl ketone with primary aromatic amines results in imines, which tautomerize partially in solution with measurable rate to the corresponding enamines. The condensation with methylamine produces instantly the isomer composition. In several cases the imines show *syn-anti*-isomerism. The structural dependence of the imine-enamine-equilibrium is discussed.

EINFÜHRUNG

ENAMINE des Typs 1 können zu den entsprechenden Iminen 2 tautomerisieren.

Für die Enamine substituierter Desoxybenzoinen (1: R¹ = H, Alkyl, Aryl, R² = R³ = Aryl, R⁴ = H)⁴, sowie für die Enamine des Hydratropa-aldehyds



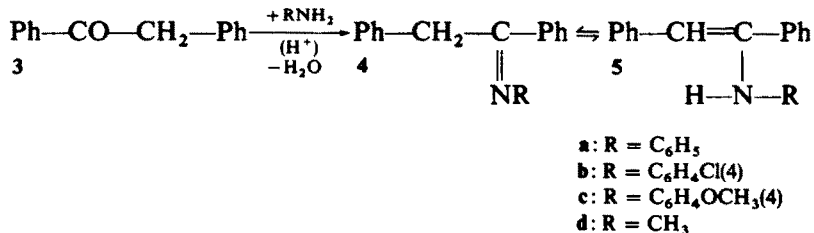
(1: R¹ = Alkyl, R² = H, R³ = Phenyl, R⁴ = Methyl)¹ ist eine Tautomerie kürzlich nachgewiesen worden. Durch Variation der Substituenten R² und R³ in 1 ist es uns gelungen, weitere tautomere Enamin- bzw. Imin-Systeme darzustellen.

ERGEBNISSE

Kondensation von Desoxybenzoin mit primären Aminen

Im Gegensatz zu den Enaminen kernsubstituierter Desoxybenzoinen⁴ sind die des unsubstituierten Desoxybenzoinen bisher noch nicht auf ihre Tautomeriefähigkeit hin untersucht worden. Bei der Kondensation von Desoxybenzoin (3) mit primären

aromatischen Aminen entstanden schwach gelbe, kristalline Verbindungen, die sich als die Imine **4a-c** erwiesen.



Im IR-Spektrum trat keine NH-Absorption zwischen 3300 und 3500 cm⁻¹ auf, wie sie für die Enamine des Typs **5** charakteristisch ist.^{5,6} Dagegen fand sich eine starke Bande zwischen 1615 und 1625 cm⁻¹, die wir der C=N-Doppelbindung in **4** zuordnen. Die entsprechenden Derivate einiger kernsubstituierter Desoxybenzoinen liegen dagegen im festen Zustand in der Enaminform vor.⁷ Löst man **4a-c** in Pyridin-d₅, so findet man zuerst im NMR-Spektrum nur die Signale des Imins. Typisch ist ein breites Singulett für die CH₂-Gruppe bei 4.1–4.2 ppm.⁴ Nach einiger Zeit erfolgt eine teilweise Isomerisierung und es tritt das für die Enamine **5a-c** charakteristische Signal des Vinylprotons zwischen 6.4 und 6.9 ppm auf. Das Gleichgewicht ist nach etwa zwei Tagen erreicht.

Das Kondensationsprodukt zwischen Methylamin und Desoxybenzoin ist ein gelbes Öl und besteht aus einem Gemisch von **4d** und **5d**. Im IR-Spektrum findet sich neben der C=N-Bande bei 1632 cm⁻¹ eine NH-Bande bei 3410 cm⁻¹, im NMR-Spektrum ist nach dem Lösen sofort das Enamin neben dem Imin nachweisbar. Eine Übersicht über die spektroskopischen Daten von **4** und **5** gibt Tabelle 1.

TABELLE 1. IR- UND NMR-DATEN VON **4** UND **5**

IR-Daten (cm ⁻¹)			NMR-Daten (ppm, TMS = 0) in Pyridin-d ₅ bei 55°				
4	5		4			5	
C=N	N—H	CH ₂	N—CH ₃	C=C—H	N—H	N—CH ₃	
a 1615	—	4.11(s)	—	6.39(s)	^a	—	
b 1625	—	4.20(s)	—	6.85(s)	^a	—	
c 1621	—	4.22(s)	—	6.76(s)	^a	—	
d 1632	3410	4.04(s) ^b	3.34(s) ^b	5.50(s) ^c	5.09	2.76(d) ^f	
		3.95 ^b	3.07(t) ^b	5.30(s) ^c	(s, breit)	2.56(d) ^f	
		(s, breit)	J = 1 Hz				

^a Das Signal für das NH-Proton liegt vermutlich unter den Signalen der aromatischen Protonen

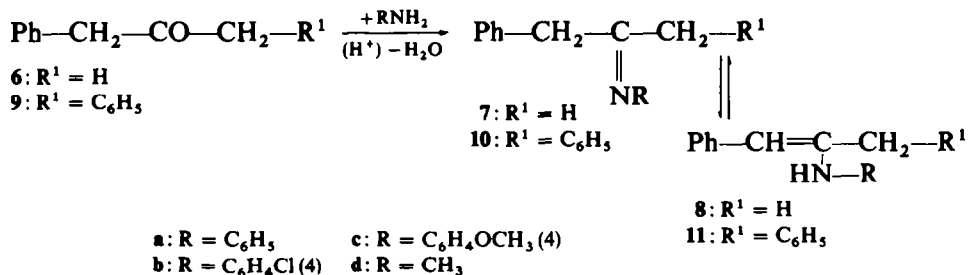
^b *syn-anti*-Isomere

^c *cis-trans*-Isomere. Zur *cis-trans*-Isomerie bei Vinylaminen werden wir uns demnächst äussern

Kondensation von Phenylaceton und Dibenzylketon mit primären Aminen

Der Ersatz der α-Phenylgruppe in **5** durch einen Methyl- oder Benzyl-Rest hat nur einen geringen Einfluss auf die Tautomeriefähigkeit des Enaminsystems. Daher

sind die Verhältnisse bei Phenylaceton (6) und Dibenzylketon (9) denen des Desoxybenzoin (3) sehr ähnlich.



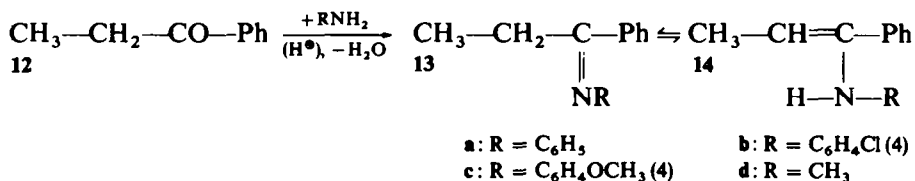
Durch Kondensation mit primären aromatischen Aminen erhält man die Imine 7a–c und 10a–c. Im IR-Spektrum findet sich keine Absorption im NH-Bereich. Die C=N-Bande liegt bei 1650–1660 cm⁻¹. Die Verschiebung nach grösseren Wellenzahlen im Vergleich zu 4 ist verständlich, da in 7 und 10 beide Substituenten am Imino-Kohlenstoff aliphatisch sind und dadurch der Doppelbindungscharakter der C=N-Bindung erhöht wird. So absorbiert Benzalanilin⁸ bei 1630 cm⁻¹, Aceton-anil⁹ oder Cyclohexanon-anil¹⁰ bei 1660 und 1658 cm⁻¹.

Im NMR-Spektrum findet man kurz nach dem Lösen nur die Signale der Imine 7a–c und 10a–c. Die Basen 7a–c bestehen aus einem Gemisch der syn-anti-Isomeren. Demzufolge treten in 7 je zwei Signale für die Methyl- und die Methylenprotonen auf. In 10 sind syn- und anti-Form identisch. Daher findet man für die beiden Methylengruppen zwei Signale *gleicher* Intensität. Die Enamine 8a–c und 11a–c lassen sich erst nach einiger Zeit nachweisen (Singulett im Vinylbereich).

Die Kondensationsprodukte mit Methylamin bestehen aus einem Gemisch der beiden Tautomeren 7d und 8d bzw. 10d und 11d. Im IR-Spektrum findet man neben der C=N-Bande bei 1660 cm⁻¹ eine NH-Bande bei 3300 cm⁻¹. Auch im NMR-Spektrum sind sofort nach dem Lösen beide Isomeren nachweisbar. Eine Zusammenfassung der spektroskopischen Daten von 7, 8, 10 und 11 gibt Tabelle 2.

Kondensation von Propiophenon mit primären Aminen

Ersetzt man in 5 den β-Phenylkern durch eine Methylgruppe, so gelangt man zu den Enaminen (14) des Propiophenons (12).



Mit aromatischen Aminen kondensiert 12 zu den Iminen 13. Im IR-Spektrum tritt keine NH-Bande auf. Die C=N-Doppelbindung absorbiert bei 1620–1630 cm⁻¹. Im NMR-Spektrum findet man kurz nach dem Lösen neben den aromatischen Protonen nur die Signale für die Äthylgruppe in 13a–c. Später treten die Signale für die Enamine 14a–c auf, und zwar ein Dublett für die Methylgruppe, ein Quartett für

TABELLE 2. IR- UND NMR-DATEN VON 7, 8, 10 UND 11

	IR-Daten (cm ⁻¹)		NMR-Daten (ppm, TMS = 0), in Pyridin-d ₅ bei 55°										
	7	8	7					8					
	C=N	NH	CH ₂	C=C	syn NCH ₃	CH ₃	CH ₂	anti NCH ₃	CH ₃	C=CH	NH	NCH ₃	CH ₃
a	1660	—	3-46(s)	—	—	2-01(s)	3-70(s)	—	1-63(s)	*	*	—	2-09(s)
b	1660	—	3-46(s)	—	—	2-01(s)	3-73(s)	—	1-65(s)	* ^c	*	—	2-14(s)
c	1655	—	3-56(s)	—	—	2-04(s)	3-76(s)	—	1-70(s)	*	*	—	2-23(s)
d	1660	3300 3415	3-47(s)	1635	3-19(m)	1-90(q)	3-57(m)	3-04 (sext)	1-58(q)	5-30(s)	4-57(s) (breit)	2-67(d)	2-00(s)
	10	11	10					11					
a	1652	—	3-45(s)	—	—	—	3-67(s)	—	—	5-99(s)	*	—	CH ₂ 3-89(s)
b	1645	—	3-50(s)	—	—	—	3-73(s)	—	—	6-10(s)	*	—	3-93(s)
c	1655	—	3-62(s)	—	—	—	3-77(s)	—	—	6-44(s)	*	—	4-00(s)
d	1658	3300 3430	3-48(s) (breit)	1625	3-21(m)	—	3-60(q)	3-21(m)	—	5-55(s) ^a 5-24(s) ^b	4-33(s) (breit)	2-58(d) ^a (ca. 2-5) ^b	3-81(s)

^a Diese Signale konnten wegen des geringen Enamingehaltes nicht identifiziert werden

^b *cis-trans*- Isomere

^c In Dimethylsulfoxid-d₆ konnte das Vinylproton bei 5-98 ppm identifiziert werden

das Vinylproton und ein breites Singulett für das NH-Proton. Die beiden letzten Signale werden bei niedrigen Enamin-Gehalten nicht gefunden.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Systemen isoliert man bei der Kondensation von Propiophenon (12) mit Methylamin kein Imin-Enamin-Gemisch, sondern das reine Imin 13d. Selbst in Lösungsmitteln, die die Enaminform erfahrungsgemäss stark begünstigen,⁴ lässt sich kein 14d nachweisen. 13d liegt entgegen früheren Angaben¹¹ ebenfalls als *syn-anti*-Gemisch vor.

TABELLE 3. IR- UND NMR-DATEN VON 13 UND 14

	IR-Daten (cm ⁻¹)		NMR-Daten (ppm, TMS = 0) in Pyridin-d ₅ bei 55°			
	13	13	13	13	14	14
	C=N	CH ₃	CH ₂	N—CH ₃	CH ₃	C=C—H
a	1630	0.93(t)	2.65(q)	—	1.63(d)	5.58(q)
b	1622	0.98(t)	2.63(q)	—	1.75(d)	5.62(q)
c	1619	1.01(t)	2.70(q)	—	1.70(d)	—
d	1631	0.96(t)	2.60(q)	3.33(s)	—	—
		1.11(t)	2.73(q; q)	3.08(t)		
				J = 1.4 Hz		

DISKUSSION

Syn-Anti-Isomerie

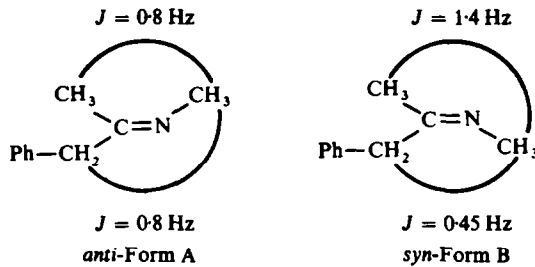
Wie schon erwähnt, bestehen einige der untersuchten Imine aus einem Gemisch der *syn-anti*-Isomeren. Diese Isomerie wurde schon an einer Reihe von Iminen untersucht.^{9, 10, 12-14} Man beobachtet sie nur, wenn die Substituenten am Imino-Kohlenstoff von gleicher oder ähnlicher Raumerfüllung sind.¹³ So konnte bei Aldehydiminen die *syn*-Form noch nicht nachgewiesen werden.¹² Die sterischen Verhältnisse lassen sich mittels der NMR-Spektroskopie klären. Nach bisherigen Arbeiten¹²⁻¹⁴ gibt es zwei Kriterien: die Signale *syn*-ständiger Protonen von Alkylgruppen liegen bei höherem Feld als die *anti*-ständiger.^{12, 13} Die Fernkopplung über die C=N-Doppelbindung ist in der *syn*-Form kleiner als in der *anti*-Form.^{12, 14} Unsere Ergebnisse stehen mit diesen Befunden zum Teil in Einklang.

Für das Imin 7d findet man in Pyridin-d₅ bei 55° zwei Isomere im Verhältnis 24:76.

In dem überwiegenden Isomeren liegt das Signal der C-Methylgruppe bei höherem Feld (*syn*-ständig zur N-Methylgruppe) und das der Methylengruppe bei tieferem Feld (*anti*-ständig zur N-Methylgruppe) als in dem zweiten Isomeren. Ihm muss daher die *anti*-Konfiguration A zugeschrieben werden. In Einklang mit dieser Zuordnung sind die Kopplungskonstanten. In der Form A ist die Kopplung zwischen den beiden Methylgruppen kleiner als in dem Isomeren B, da sie *syn*-ständig angeordnet sind, die Kopplung zwischen N-Methylgruppe und Methylengruppe dagegen grösser. Die Kopplungskonstanten wurden an den Methylsignalen bestimmt. Die Linienbreite von Methylengruppen in Iminen ist nach unseren Erfahrungen relativ gross. Kleine Kopplungen werden daher nur schlecht aufgelöst (s. Tabelle 2).

Analog 7d wurden die Konfigurationen der übrigen *syn-anti*-Isomeren bestimmt. Dabei stellte sich heraus, dass eine Zuordnung mit Hilfe der chemischen Verschiebung unsicher ist. So findet man zwar auch bei 10d, dass die CH₂-Gruppe mit der grösseren

Kopplung bei tieferem Feld liegt, bei **4d** und **13d** treten dagegen die Signale der CH_2 -Gruppe mit der grösseren Kopplung bei höherem Feld auf.



Nach Modellbetrachtungen sollte in diesen Fällen die *syn*-Form stabiler sein, da in ihr die sterische Hinderung geringer ist. Bei **4d** (Isomerenverhältnis 84:16) und **13d** (Isomerenverhältnis 70:30) hat das im Gleichgewicht überwiegende Isomere die kleinere Kopplung. Die sterische Zuordnung von *syn-anti*-Isomeren mit Hilfe der Kopplungskonstanten ist daher offenbar sicherer.

Strukturabhängigkeit der Imin-Enamin-Tautomerie

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, durch die ein tautomeriefähiges Enamin gegenüber dem entsprechenden Imin stabilisiert werden kann. Eine dieser Möglichkeiten besteht in der Delokalisierung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff in das Doppelbindungs-System.

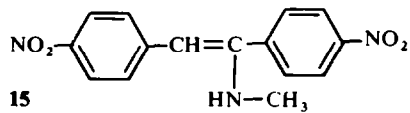


Alle Substituenten am β -Kohlenstoffatom der Doppelbindung, die eine negative Ladung übernehmen können, vergrössern das Konjugations-System und stabilisieren das Enamin.

Handelt es sich bei dem β -Substituenten um eine Carbonyl-,¹⁵ Cyano-¹⁶ oder Nitro-Gruppe,¹⁷ so ist die erwähnte Stabilisierung so gross, dass im Gleichgewicht kein Imin gefunden wird. Um geeignete Modellsystem zum Studium der Imin-Enamin-Tautomerie zu finden, muss man die Enamin-Form dadurch destabilisieren, dass man die Konjugationsfähigkeit des β -Substituenten herabsetzt. Wie wir fanden, ist der Phenylkern ein für diesen Zweck besonders geeigneter Substituent.^{1,4} Vergleicht man die verschiedenen N-Methyl-Enamine **5d**, **8d** und **11d** auf ihre Tautomeriefähigkeit hin, so findet man in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel ähnliche Werte für die Gleichgewichtskonstanten (s. Tabelle 4). Gemeinsam ist diesen Verbindungen das N-Methyl- β -styryl-amin-System. Der das Enamin stabilisierende Substituent ist in allen Fällen der Phenylkern. Der α -ständige Substituent, der von Phenyl über Benzyl und Methyl verändert wurde, hat keinen starken Einfluss auf die Gleichgewichtslage.* Dass vor allem der β -Phenylkern entscheidend ist, zeigt der Vergleich von **5d** mit **14d**. Ersatz von Phenyl durch Methyl bewirkt ein Absinken des Enamin-Gehaltes von

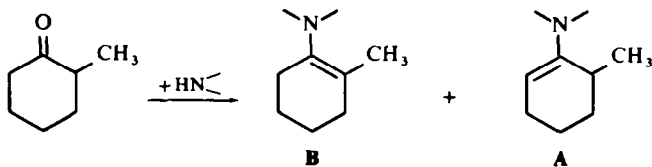
* Dass der α -Substituent unter Umständen eine wichtige Rolle spielt, werden wir später zeigen

27% auf 0%. Selbst in Pyridin oder Dimethylsulfoxid ist keine Tendenz zur Enaminierung von **14d** mehr festzustellen, β -ständige Alkylgruppen reichen also nicht aus, um N-Alkyl-Enamine hinreichend zu stabilisieren. Die Verbindungen liegen als Imine vor.* Erhöht man dagegen die Konjugationsfähigkeit des β -Substituenten in **5d** durch Einführung einer 4-Nitrogruppe (**15**), so steigt der Enamin-Gehalt an.⁴ Bei der Imin-Enamin-Tautomerie lässt sich im Gegensatz zur Keto-Enol-Tautomerie auch die Abhängigkeit des Gleichgewichtes vom Substituenten am Heteroatom untersuchen. Die Stabilisierung des Enamins hängt ja nicht nur von der Fähigkeit des β -Substituenten ab, Elektronen anzuziehen, sondern auch von der Fähigkeit des Enamin-Stickstoffes, Elektronen zur Verfügung zu stellen. Dieser Effekt ist bei tertiären Enaminen diskutiert worden.¹⁹



80% Enamin in Chloroform-d₁
bei Raumtemperatur⁴

Bei der Umsetzung von 2-Methyl-cyclohexanon mit sekundären Aminen entstehen die beiden Isomeren A und B. In B können aus sterischen Gründen Enamin-Stickstoff und Doppelbindung nicht planar sein. Dadurch wird die Delokalisierung des Enamin-Systems gestört. In Enaminen mit grosser Delokalisierungstendenz des Enamin-Stickstoffes bildet sich daher bevorzugt das Isomere A (Pyrrolidin-Enamin). Sinkt diese Tendenz (Morpholin-Enamin), so steigt der Anteil des Isomeren B, da in ihm die Doppelbindung durch die Methylgruppe stabilisiert wird. Für das Methylanilin-Enamin findet man nur noch das Isomere B.¹⁹



In N-Aryl-Enaminen ist also die Delokalisierung in das Enamin-System besonders klein. Daher sinkt der Enamingehalt ab, wenn man eine Methylgruppe durch eine Arylgruppe ersetzt (Vergleich **8d** mit **8a–c** und **11d** mit **11a–c** in Tabelle 4). Überraschend ist, dass Substituenten im N-Phenylkern mit negativen σ -Werten, die also den Enaminstickstoff basischer machen, das Enamin im Vergleich zu solchen mit positiven σ -Werten destabilisieren (Vergleich: (4)-Methoxyphenyl-Derivate **c** mit (4)-Chlorphenyl-Derivaten **b** in Tab. 4). Nach Beziehung 1 ist das Gegenteil zu erwarten. In den Enaminen **14** steigt beim Übergang von N-Äthyl zu N-Aryl sogar der Enamingehalt. Während für das N-Methyl-Derivat **14d** kein Enamin gefunden wird, erhält man für die N-Aryl-Verbindungen beträchtliche Enaminanteile.

* Die Enaminform lässt sich mit spektroskopischen Methoden nicht nachweisen. Mit chemischen Methoden ist auch für solche Verbindungen das Enamin nachgewiesen worden¹⁸

TABELLE 4. ENAMINGEHALTE^a UND GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN

Verbindung Nr.	Dimethylsulfoxid-d ₆ bei 55°		Pyridin-d ₅ bei 55°		Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur	
	% Enamin	K _E	% Enamin	K _E	% Enamin	K _E
5a ^b	67.0	2.030	47.5	0.904	31.1	0.451
5b ^b	79.5	3.878	56.2	1.283	33.5	0.503
5c ^b	43.0	0.754	25.9	0.349	15.5	0.183
5d ^c	44.4	0.798	36.5	0.574	27.0	0.369
8a ^c	11.2 ^d	0.126	^d		<i>f</i>	—
8b ^c	20.6 ^e	0.259	14.0 ^e	0.162	<i>f</i>	—
8c ^c	10.5 ^e	0.117	9.1 ^e	0.100	<i>f</i>	—
8d ^c	30.4	0.436	19.2	0.237	20.0 ^e	0.250
11a ^b	17.8	0.216	7.4	0.080	<i>f</i>	—
11b ^b	31.2	0.453	9.6	0.106	<i>f</i>	—
11c ^b	11.4	0.128	4.0	0.042	<i>f</i>	—
11d ^c	58.8	1.427	37.4	0.597	30.4	0.436
14a ^c	13.2	0.152	6.4	0.068	3.1	0.032
14b ^c	24.2	0.319	9.8	0.109	3.9	0.041
14c ^c	5.9	0.063	3.6	0.037	<i>f</i>	—
14d	<i>f</i>		<i>f</i>		<i>f</i>	—

^a Die Enamingehalte wurden durch Integration der unten aufgeführten Signale bestimmt. Es wurden je zehn Integrationen durchgeführt. Der mittlere Fehler beträgt etwa ±1%.

^b Bestimmt an Vinyl- und Methylensignal

^c Bestimmt an den Methylensignalen

^d Aus messtechnischen Gründen sind diese Werte sehr ungenau

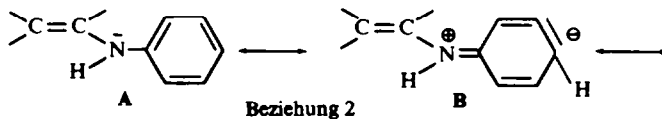
^e Die Verbindung zersetzt sich in Tetrachlorkohlenstoff. Dadurch wird der Enamin-Wert verfälscht

^f NMR-spektroskopisch ist kein Enamin nachweisbar

Für Imine aus aliphatischen Carbonyl-Verbindungen und aromatischen Aminen muss also immer mit einer partiellen Isomerisierung zum Enamin gerechnet werden. Für das Verhalten der N-Aryl-Enamine muss eine neue Stabilisierungsmöglichkeit verantwortlich sein. Es bieten sich zwei Erklärungen an:

Enamine werden durch Wasserstoffbrückenbindung des NH-Protons mit geeigneten Akzeptoren stabilisiert.^{20, 21} Der energetische Effekt ist umso grösser, je acider das NH-Proton ist.^{20, 21} N-Aryl-Enamine sind acider als N-Alkyl-Enamine. Je positiver die σ -Werte der Substituenten im Phenylkern sind, desto grösser ist die Acidität der entsprechenden Aniline.²² Die beobachteten Effekte könnten also damit erklärt werden, dass der Verlust an Delokalisierungsenergie gemäss Beziehung 1 durch einen Gewinn an Wasserstoffbrückenenergie kompensiert wird. Dadurch wäre auch erklärt, dass für **8a**, **11a–c** und **14c*** in Tetrachlorkohlenstoff kein Enamin gefunden wird, denn dieses Lösungsmittel ist ein äusserst schwacher Wasserstoffbrückenakzeptor.²² Ein Vergleich der Enamine **5a–c** zeigt, dass diese Vorstellung nur einen Teilaspekt des Geschehens widerspiegelt. Zwar steigt der Enamingehalt von **5a** im Vergleich zu **5d** beim Übergang von Tetrachlorkohlenstoff zu Dimethylsulfoxid wie erwartet schneller an (Tab. 4). Aber auch in Tetrachlorkohlenstoff zeigen **5a–c** eine ähnliche Abstufung der Gleichgewichtskonstanten wie in Dimethylsulfoxid. Würde der Substituent nur über die Acidität des NH-Protons auf die Gleichgewichtslage einwirken, sollte Tetrachlorkohlenstoff einen nivellierenden Effekt ausüben, da wegen der geringen Akzeptoreigenschaften die Wasserstoffbrücken-Energie sehr klein wird. Das ist nicht der Fall.

In den N-Aryl-Enaminen konkurriert der Phenylkern mit der Doppelbindung um das einsame Elektronenpaar am Stickstoff. Die Untersuchungen am Methyl-cyclohexanon haben gezeigt, dass die Delokalisation in den Phenylkern (Beziehung 2) überwiegt.¹⁹ Der Energiegewinn ist um so grösser, je positiver der σ -Wert des Substituenten im Phenylkern ist. Damit ist ebenso wie nach Beziehung 1 eine Stabilisierung des Enamins gegenüber dem Imin verbunden. In den entsprechenden Iminen besetzt das einsame Elektronenpaar am Stickstoff ein sp^2 Orbital,¹⁰ dessen Wechselwirkung mit den p -Orbitalen des Phenylkerns geringer ist.† Die Stabilisierung nach Beziehung 2 ist nur eine Funktion der σ -Werte der Substituenten am Phenylkern.‡



Für einen bestimmten Substituenten ist daher immer der gleiche Stabilisierungsbeitrag zu erwarten. Die unterschiedliche Gleichgewichtslage der N-Aryl-Enamine vom Typ **5**, **8**, **11** und **14** ist eine Funktion der Fähigkeit der übrigen Substituenten, eine Doppelbindung zu stabilisieren. Ein Phenylkern ist in dieser Beziehung wirksamer als eine Methyl oder Benzyl-Gruppe. Daher liegen die Enamingehalte von **5a–c** deutlicher höher, als die der übrigen untersuchten Enamine.

* Auch für **14a** und **14b** konnte nur ein geringer Enamingehalt festgestellt werden.

† Dass eine Wechselwirkung besteht, konnte kürzlich gezeigt werden.^{24–26}

‡ Tatsächlich besteht eine lineare Beziehung zwischen den σ -Werten und $\lg K$, wie für eine Reihe von N-Aryl-Enaminen des Hydratropa-aldehyds gezeigt wurde²⁰

Die N-Aryl-Enamine bestehen also aus zwei getrennten Konjugationssystemen: der substituierte Anilinrest und das substituierte Vinylsystem. Diese Verbindungen sind also statt als Enamine besser als Vinyl-aniline aufzufassen.*

Wir haben allerdings auch Anzeichen dafür, dass in besonderen Fällen die Enamin-Doppelbindung über den Enamin-Stickstoff in die Konjugation des Anilinsystems einbezogen wird. Darüber werden wir an anderer Stelle berichten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Gerät 225 der Fa. Perkin-Elmer, die NMR-Spektren mit einem Gerät A60 der Fa. Varian aufgenommen.

Allgemeine Vorschrift für die Kondensation von Ketonen mit primären Aminen:

Methode A. 25 mMol Keton und 50 mMol Amin (bei festen Aminen 25 mMol) wurden in 100 ml abs. Toluol gelöst und mit etwa 30 mg *p*-Toluolsulfonsäure als saurem Katalysator am Rückfluss gekocht. Das entstehende Wasser wurde durch azeotrope Destillation am Wasserabscheider entfernt. Nach beendeter Reaktion wurde das Toluol im Wasserstrahlvakuum am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand aus abs. Methanol umkristallisiert. Nicht kristallisierende Substanzen wurden im Hochvakuum destilliert.

Die Ausbeute ist auf die Reinprodukte bezogen.

Die Darstellung und alle anderen Operationen wurden unter Argon durchgeführt, da die entstehenden Imine hydrolyse- und die Enamine oxydationsempfindlich sind.

Methode B. 25 mMol Keton, 10 g Methylamin, 10 g Molekularsieb 3Å wurden mit etwa 30 mg *p*-Toluolsulfonsäure als saurem Katalysator im Glasautoklaven in 100 ml abs. Benzol auf 80° erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Vakuum abdestilliert, und der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert.

*Desoxybenzoin-phenylimin (4a).*²⁷ Methode A, Reaktionszeit 9 Std., Ausbeute 23%, Smp. 84–86°, gelbe Nadeln. (C₂₀H₁₇N (271.4) Ber: C, 88.52; H, 6.31; N, 5.16. Gef: C, 88.26; H, 6.35; N, 5.17%).

Desoxybenzoin-4-chlorphenylimin (4b). Methode A, Reaktionszeit 16 Std., Ausbeute 54.9%, Smp. 105–108°, gelbe Rhomben. (C₂₀H₁₆NCl (305.8) Ber: C, 78.55; H, 5.27; N, 4.58. Gef: C, 78.80; H, 5.29; N, 4.60%).

Desoxybenzoin-4-methoxyphenylimin (4c). Methode A, Reaktionszeit 18 Std., Ausbeute 74%, Smp. 108–110°, gelbe Rhomben. (C₂₁H₁₉NO (301.4) Ber: C, 83.67; H, 6.36; N, 4.65. Gef: C, 83.21; H, 6.70; N, 4.64%).

Desoxybenzoin-methylimin (4d), (1,2-Diphenyl-vinyl)-methylamin (5d). Methode B, Reaktionszeit 48 Std., Ausbeute 48.2%, Sdp. 89–91° (0.1 torr), gelbes Öl. (C₁₅H₁₅N (209.3) Ber: C, 86.08; H, 7.22; N, 6.69. Gef: C, 85.92; H, 7.23; N, 6.58%).

Phenylaceton-phenylimin (7a). Methode A, Reaktionszeit 16 Std., Ausbeute 44%, Sdp. 112–114° (0.1 torr) gelbes Öl. (C₁₅H₁₃N (209.3) Ber: C, 86.08; H, 7.22; N, 6.69. Gef: C, 86.05; H, 7.25; N, 6.70%).

Phenylaceton-4-chlorphenylimin (7b). Methode A, Reaktionszeit 10 Std., Ausbeute 36%, Sdp. 140–146° (5·10⁻² torr) gelbes Öl. (C₁₅H₁₄NCl (243.7) Ber: C, 73.93; H, 5.79. Gef: C, 73.94; H, 5.71%).

Phenylaceton-4-methoxyphenylimin (7c). Methode A, Reaktionszeit 10 Std., Ausbeute 52.6%, Sdp. 151–160° (5·10⁻² torr), gelbes Öl. C₁₆H₁₇NO (239.3) Ber: C, 80.32; H, 7.17. Gef: C, 79.65; H, 7.09.

Phenylaceton-methylimin (7d), (1-Methyl-2-phenyl-vinyl)-methylamin (8d). Methode B, Reaktionszeit 9 Std., Ausbeute 94.7% (bei Zimmertemperatur) Sdp. 42–43°, (0.1 torr), schwach gelbes Öl. (C₁₀H₁₃N (147.2) Ber: C, 81.59; H, 8.90; N, 9.51. Gef: C, 81.36; H, 8.89; N, 9.47%).

Dibenzylketon-phenylimin (10a). Methode A, Reaktionszeit 15 Std., Ausbeute 49.4%, Smp. 35–38° Sdp. 115–118° (0.1 torr), gelbe Substanz, keine einheitliche Kristallform erkennbar. (C₂₁H₁₉N (285.4) Ber: C, 88.38; H, 6.71; N, 4.90. Gef: C, 88.20; H, 6.08; N, 4.98%).

Dibenzylketon-4-chlorphenylimin (10b). Methode A, Reaktionszeit 13 Std., Ausbeute 58.1%, Smp. 63–66°, weisse Nadeln. (C₂₁H₁₈NCl (319.8) Ber: C, 78.86; H, 5.67; N, 4.38. Gef: C, 78.98; H, 5.68; N, 4.45%).

* Das zeigt sich auch in der unterschiedlichen Reaktivität gegenüber einem elektrophilen Angriff am β-Kohlenstoff. Während die primären oder sekundären N-Alkyl-Enamine substituierter Desoxybenzoine leicht am β-Kohlenstoff bromiert werden, gelingt dies bei entsprechenden N-Aryl-Enaminen nicht²³

Dibenzylketon-4-methoxyphenylimin (10c). Methode A, Reaktionszeit 18 Std., Ausbeute 84.7%, Smp. 90–91°, weisse Nadeln. (C₂₂H₂₁NO (315.4) Ber: C, 83.77; H, 6.71; N, 4.44. Gef: C, 83.81; H, 6.69; N, 4.38%).

Dibenzylketon-methylimin (10d), (1-Benzyl-2-phenyl-vinyl)-methylamin (11d). Methode B, Reaktionszeit 24 Std., Ausbeute 73.6%, Sdp. 127–130° (0.3 torr), gelbes Öl. (C₁₆H₁₇N (223.3) Ber: C, 86.07; H, 7.67; N, 6.27. Gef: C, 85.95; H, 7.66; N, 6.36%).

Propiophenon-phenylimin (13a).²⁸ Methode A, Reaktionszeit 17 Std., Ausbeute 40%, Smp. 45–47°, schwach gelb. (C₁₅H₁₃N (209.3) Ber: C, 86.08; H, 7.22; N, 6.69. Gef: C, 86.00; H, 7.23; N, 6.66%).

Propiophenon-4-chlorphenylimin (13b). Methode A, Reaktionszeit 19 Std., Ausbeute 43%, Smp. 81–83° farblose Rhomben. (C₁₅H₁₄NCl (243.7) Ber: C, 73.94; H, 5.79; N, 5.75. Gef: C, 74.06; H, 5.81; N, 5.80%).

Propiophenon-4-methoxyphenylimin (13c).²⁸ Methode A, Reaktionszeit 17 Std., Ausbeute 68.2%, Smp. 101–103°, gelbe Nadeln. (C₁₆H₁₇NO (239.3) Ber: C, 80.32; H, 7.17; N, 5.85. Gef: C, 80.24; H, 7.17; N, 5.89%).

Propiophenon-methylimin (13d).¹¹ Methode B, Reaktionszeit 24 Std., Ausbeute 70.1%, Sdp. 45–50°, 0.2 torr. (C₁₀H₁₃N (147.2) Ber: C, 81.59; H, 8.90; N, 9.51. Gef: C, 81.49; H, 8.90; N, 9.63%).

Zusammenfassung—Man erhält nach dem bisher Gesagten für ein Enamin vier Stabilisierungsbeiträge:

1. Konjugation des Enaminstickstoffs mit dem substituierten Vinylsystem (Beziehung 1).
2. Konjugation des Enaminstickstoffs mit einem Arylkern (Beziehung 2).
3. Konjugation des substituierten Vinylsystems ohne Einbeziehung des Enaminstickstoffs.
4. Bildung intermolekularer Wasserstoffbrücken zum Lösungsmittel.

Die Punkte 1 und 4 gelten für primäre oder sekundäre N-Alkyl-Enamine, die Punkte 2, 3 und 4 für die N-Aryl-Enamine. Der Beitrag durch Punkt 4 ist für N-Aryl-Enamine bei gleichem Lösungsmittel grösser.

Für das Verhalten eines bestimmten Enaminsystems ist die relative Grösse der einzelnen Stabilisierungsbeiträge entscheidend. Liegt ein "gutes" Enaminsystem vor (β -Styryl-Enamine), ist 1 grösser als 2. Beim Übergang von N-Methyl zu N-Phenyl sinkt der Enamingehalt (Enamine 8 und 11). Dieser Effekt kann durch Beitrag 3 ausgeglichen werden (Enamine 5). Liegt ein "schlechtes" Enaminsystem vor (β -Propenyl-Enamine), ist 2 grösser als 1. In diesem Fall steigt der Enamingehalt beim Übergang von N-Methyl zu N-Phenyl.

Danksagung—Fräulein M.Th. Heib danken wir für ihre wertvolle Unterstützung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für Sachbeihilfen dankbar.

LITERATUR

- ¹ IV. Mitteilung: H. Ahlbrecht, J. Blecher und F. Kröhnke, *Tetrahedron Letters* 439 (1969)
- ² Teilweise vorgetragen auf dem *International Symposium on Enamine Chemistry*. Salford, England (1969)
- ³ Aus der Diplomarbeit Sibylle Fischer, Universität Giessen (1969)
- ⁴ H. Ahlbrecht, *Tetrahedron Letters* 4421 (1968); dort weitere Lit
- ⁵ H. Zimmer und J. P. Bercz, *Liebigs Ann.* 686, 107 (1965)
- ⁶ H. Ahlbrecht und F. Kröhnke, *Ibid.* 701, 126 (1967)
- ⁷ H. Ahlbrecht, *Tetrahedron Letters* 211 (1969)
- ⁸ W. Krauss und C. Wagner-Bartak, *Ibid.* 4799 (1968)
- ⁹ D. Y. Curtin, E. J. Grubbs und C. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 2775 (1966)
- ¹⁰ H. Saito und K. Nukada, *Tetrahedron* 22, 3313 (1966)
- ¹¹ J. B. Lambert, W. L. Oliver und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 5085 (1965)
- ¹² H. A. Staab, F. Vögtle und A. Mannschreck, *Tetrahedron Letters* 697 (1965)
- ¹³ D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck und H. A. Staab, *Liebigs Ann.* 708, 36 (1967)
- ¹⁴ G. J. Karabatsos und S. S. Lande, *Tetrahedron* 24, 3907 (1968)
- ¹⁵ G. O. Dudek et al., *J. Am. Chem. Soc.* 83, 2099 (1961); 84, 2691 (1962); 85, 2697 (1963); 86, 4283 (1964)
J. Terpinski und J. Dabrowski, *Tetrahedron Letters* 1363 (1965)
N. M. D. Brown und D. C. Nonhebel, *Tetrahedron* 24, 5655 (1968)
- ¹⁶ S. Baldwin, *J. Org. Chem.* 26, 3288 (1961)

- ¹⁷ J. P. Freeman und W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3405 (1956); H. Dabrowska-Urbanska, A. R. Katritzky und T. Urbanski, *Tetrahedron* **25**, 1617 (1969)
- ¹⁸ G. Bianchetti, P. D'Ala Croce und D. Pocar, *Tetrahedron Letters* 2043 (1965)
- ¹⁹ W. D. Gurowitz und M. A. Joseph, *J. Org. Chem.* **32**, 3289 (1967)
- ²⁰ Dissertation J. Blecher, Universität Giessen, in Vorbereitung.
- ²¹ Diplomarbeit R. D. Kalas, Universität Giessen, in Vorbereitung.
- ²² H. Suhr, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **71**, 1104 (1967)
- ²³ H. Ahlbrecht, in Vorbereitung
- ²⁴ V. I. Minkin und E. A. Medyantzeva, *Zh. Obsch. Khim.* **35**, 1956 (1965); *Chem. Abstr.* **64**, 6468e (1966)
- ²⁵ V. I. Minkin, Yu. A. Zhdanov, E. A. Medyantzeva und Yu. A. Ostroumov, *Tetrahedron* **23**, 3651 (1967)
- ²⁶ E. Haselbach und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **51**, 16 (1968)
- ²⁷ M. Busch und F. Falco, *Chem. Ber.* **43**, 2557 (1910)
- ²⁸ G. Reddelien, *Ibid.* **47**, 1364 (1914)