

VINYLAMINE—VIII¹

DIE KONDENSATION VON HYDRATROPAALDEHYD MIT PRIMÄREN AMINEN

H. AHLBRECHT, J. BLECHER² und F. KRÖHNKE

Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

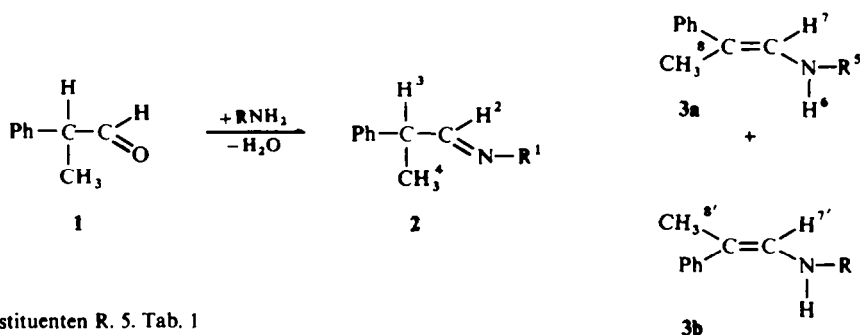
(Received in Germany 20 October 1970; Received in the UK for publication 5 November 1970)

Zusammenfassung—Die Kondensation von Hydratropaaldehyd mit primären aliphatischen Aminen ergibt Imine, mit primären aromatischen Aminen entstehen dagegen Enamine. Sowohl die Enamine als auch die Imine tautomerisieren in Lösung zu einem Imin-Enamin-Gleichgewicht, dessen Lage von der Art des Substituenten am Stickstoff abhängt. Die Enamine bestehen aus einem Gemisch der *cis-trans*-Isomeren.

Abstract—The condensation of hydratropaaldehyde with primary aliphatic amines yields imines and with primary aromatic amines yields enamines. The enamines as well as the imines tautomerize in solution to an imine-enamine-equilibrium, which depends on the nature of the substituent on the nitrogen. The enamines consist of a mixture of the *cis-trans*-isomers.

EINFÜHRUNG

VERSUCHE³ zur Kondensation von Hydratropaaldehyd **1** mit primären aromatischen Aminen scheiterten bisher an der Oxidationsempfindlichkeit der Reaktionsprodukte, die als die Imine **2** formuliert wurden.³ Als Oxidationsprodukte erhält man das entsprechende Formylanilin und Acetophenon.³



Wie wir in einer vorläufigen Mitteilung gezeigt haben,⁴ gelingt die Kondensation zwischen **1** und Methylamin glatt, wenn man unter Luftausschluss arbeitet.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Darstellung und spektroskopische Charakterisierung einiger Kondensationsprodukte zwischen **1** und primären aliphatischen und aromatischen Aminen, die wir für eine vergleichende Untersuchung der Strukturabhängigkeit der Imin-Enamin-Tautomerie benötigen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Kondensation zwischen Hydratropaaldehyd **1** und primären Aminen erfolgt schon beim Zusammengeben der Komponenten.

Für die Entfernung des Reaktionswassers haben sich zwei Methoden als besonders günstig erwiesen. Handelt es sich um ein festes oder flüssiges, aber schwer flüchtiges Amin, so gibt man die Reaktionspartner ohne Lösungsmittel zusammen und pumpt das Reaktionswasser im Vakuum ab (s. Methode B im experimentellen Teil). Die Reaktion mit flüchtigen Aminen dagegen erfolgt in Benzol. Das Reaktionswasser wird mit Molekularsieb entfernt (s. Methode A im experimentellen Teil).

Säurekatalyse ist nur bei der Umsetzung mit den schwach basischen Nitrilaninen oder bei sterisch gehinderten Aminen erforderlich. Die Reinigung der entstehenden Verbindungen erfolgt durch Destillation oder Umkristallisieren unter Argon. Die Kondensation mit primären aliphatischen Aminen liefert vorwiegend die flüssigen Imine **2** (R = Alkyl).

Auch mit primären aromatischen Aminen entstehen zuerst die öligen Imine **2** (R = Aryl, s. Abb. 4). Diese lagern sich aber unter den Reaktionsbedingungen schnell in die festen Enamine **3** (R = Aryl) um. Sowohl die Imine **2** als auch die Enamine **3** tautomerisieren in Lösung zu einem vom Substituenten am Stickstoff abhängigen Imin-Enamin-Gleichgewicht.² Über die Strukturabhängigkeit der Gleichgewichtslage werden wir demnächst berichten.

NMR-Spektren

N-Alkylverbindungen. Im NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes zwischen **1** und Methylamin als Vertreter der N-Alkylderivate (Spektrum s. Abb. 1 in Lit.⁴) findet man neben dem Multipllett für die aromatischen Protonen vier Signalgruppen im Verhältnis 1:1:3:3, die nach ihrer chemischen Verschiebung und den beobachteten Kopplungen den Protonen H¹–H⁴ in dem Imin **2.1** (R = CH₃) zuzuordnen sind. Das Aldiminproton H² wird durch Kopplung mit H³ und der N-Methylgruppe (H¹) zu einem Dublett von Quartetts aufgespalten. In der N-Äthyl- oder der N-Benzyl-Verbindung (**2.2**, **2.19**) findet man ein Dublett von Triplets (Kopplung mit einer Methylengruppe); in der t-Butylverbindung **2.4** ein Dublett (keine Kopplung mit dem Substituenten am Stickstoff). Die Kopplungskonstante J₂₃ beträgt 4.2–4.5 Hz. Die N-Methylgruppe in **2.1** (H¹) koppelt ausserdem noch mit H³, daher ist das Signal ein Dublett von Dubletts.

Das Signal der C-Methylgruppe (H⁴) wird durch Kopplung mit H³ zu einem Dublett aufgespalten. Die Kopplungskonstante J₃₄ beträgt in allen Verbindungen 7 Hz.

H³ schliesslich koppelt mit den Protonen H¹, H² und H⁴. Das Signal besteht aus theoretisch 32 Linien, die nicht mehr alle aufgelöst werden. Man erhält ein breites Multipllett. Nur im Falle der t-Butylverbindung **2.4** beobachtet man ein sauber aufgelöstes Dublett von Quartetts, da hier die Kopplung mit dem Substituenten am Stickstoff entfällt. Vor allem die chemische Verschiebung des Aldiminprotons H² wie auch die Fernkopplung von 1 Hz zwischen H¹ und H³ ist für Imine typisch.⁵ Syn-anti-Isomerie wird nicht beobachtet.

Nach einiger Zeit* findet man neben den Signalen des Imins **2.1** die des entsprechen-

* Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt relativ langsam. Sie ist säurekatalysiert und somit besonders in halogenierten Kohlenwasserstoffen stark vom Reinheitsgrad des Lösungsmittels abhängig. Bei 60° ist das Gleichgewicht nach etwa vier Tagen erreicht.

den Enamins 3.1 (Spektrum s. Abb. 2 in Lit.⁴). Ein breites, mit Methanol- d_4 austauschbares Signal ordnen wir dem Proton am Enaminstickstoff (H^6) zu. H^6 koppelt mit der N-Methylgruppe (H^5) und dem Vinylproton (H^7), wie das Verschwinden der Aufspaltungen der diesen Protonen entsprechenden Signale beim H/D-Austausch zeigt. Die Kopplungskonstante $J_{6,7}$ beträgt etwa 11 Hz. In Lösungsmitteln, die keine Wasserstoffbrücken auszubilden vermögen und dadurch H^6 nicht am Stickstoff fixieren können, sind diese Kopplungen meist nicht oder nur andeutungsweise beobachtbar.

Weiter beweisend für die Enaminstruktur ist die Allylkopplung von 1.1–1.3 Hz zwischen H^7 und der C-Methylgruppe (H^8). Diese Kopplung wird am Signal der Methylgruppe immer beobachtet, während sie am Signal des Vinylprotons in einigen Fällen nicht mehr aufgelöst wird.

Ausserdem zeigt ein dem Signal für H^8 vorgelagertes Dublett ($H^{8'}$) die Existenz einer stereoisomeren Enaminform an. Bei hoher Verstärkung lässt sich auch das Signal des Vinylprotons dieses Isomeren identifizieren. Da die relative Lage der beiden Vinylsignale für die Aufklärung der sterischen Verhältnisse von Bedeutung ist (s. unten), wurde die Richtigkeit dieser Zuordnung durch ein Doppelresonanzexperiment bestätigt (s. Abb. 1).

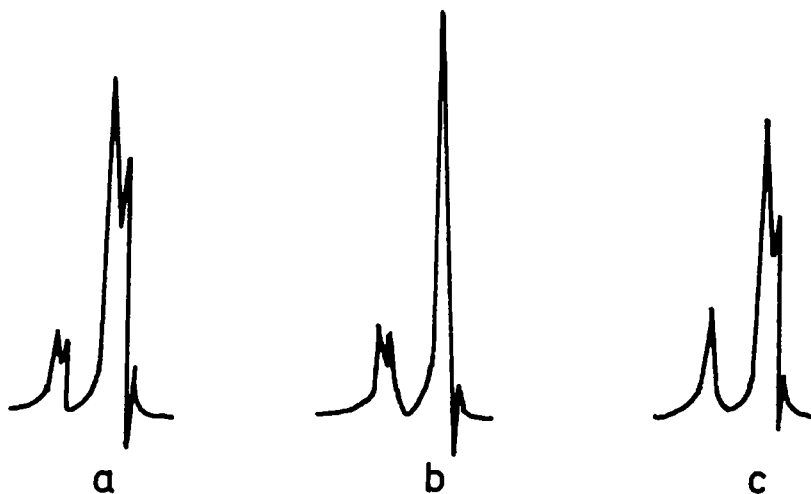


ABB 1. Doppelresonanzexperiment an Verbindung 3.1 (ohne Lösungsmittel).

- a: Signale der C-Methylgruppen H^8 und H^{21}
- b: Signale bei Bestrahlung von H^7 (-270 Hz)
- c: Signale bei Bestrahlung von H^7 (-240 Hz)

N-Arylverbindungen. Im Gegensatz zu den N-Alkylverbindungen lässt sich in einer frisch bereiteten Lösung des umkristallisierten Kondensationsproduktes zwischen 1 und 4-Methoxyanilin als Vertreter der N-Arylderivate nur das reine *trans*-Enamin 3.6a nachweisen (s. Abb. 2).

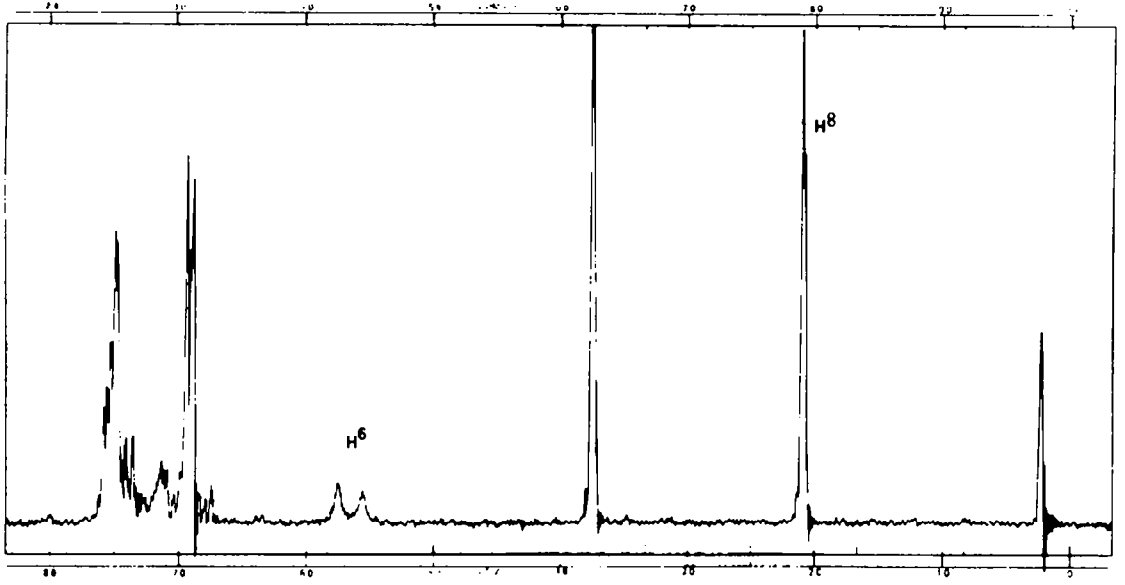


Abb 2. NMR-Spektrum des Enamins 3.6a in Brombenzol- d_5 .

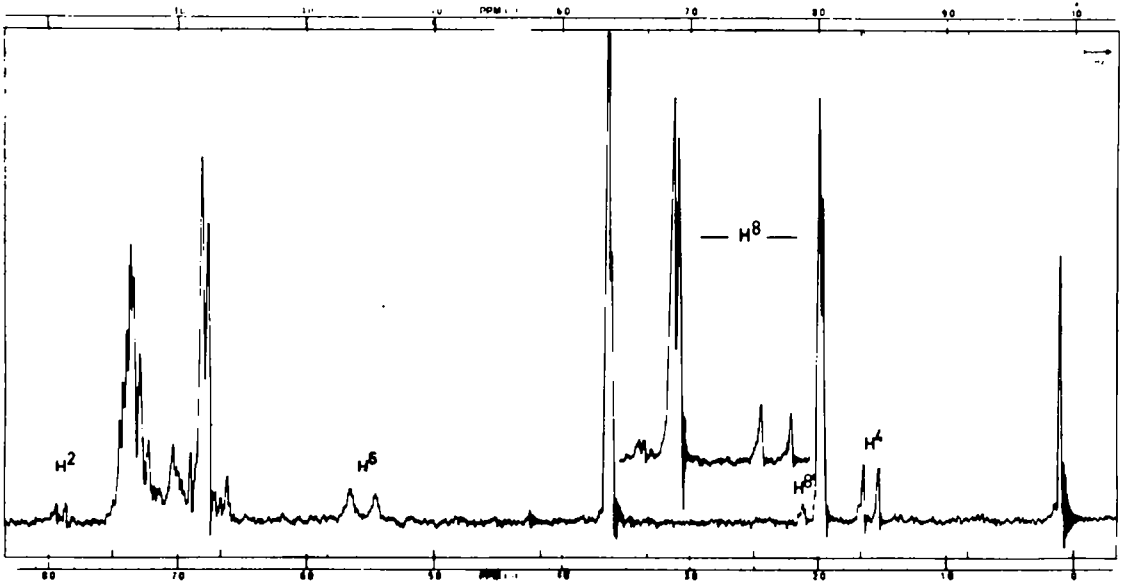


Abb 3. NMR-Spektrum der in Abb. 2 dargestellten Probe nach Erreichen des Gleichgewichtes.

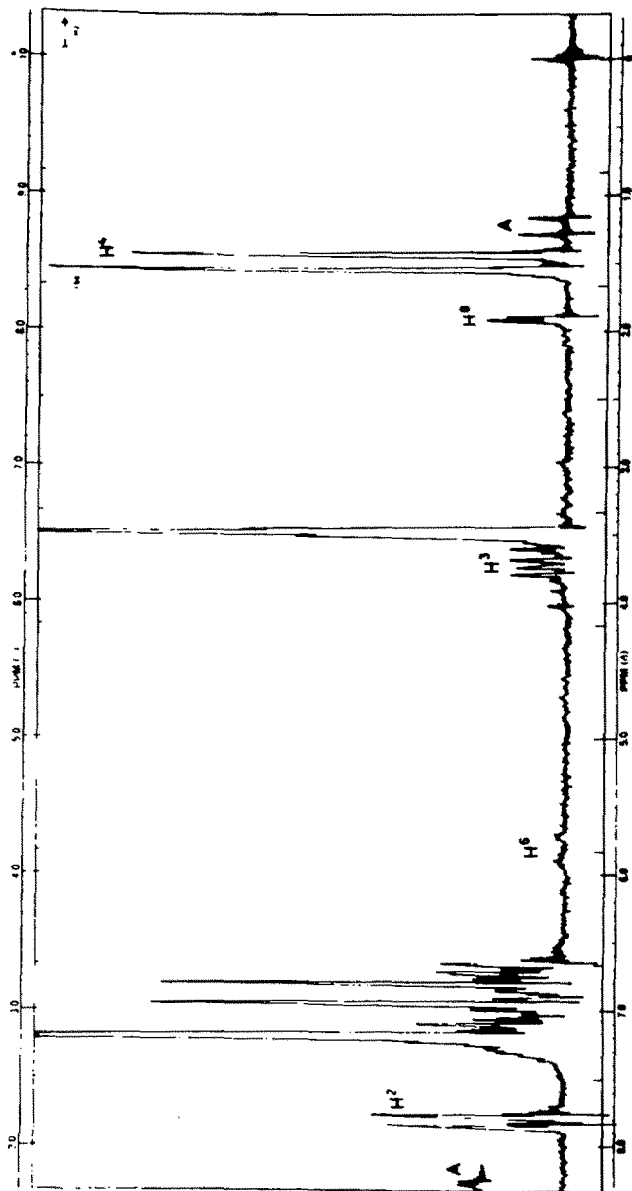


Abb 4. NMR-Spektrum des bei der Kondensation von Hydratropaaldehyd und 4-Methoxyaminin entstehenden Rohproduktes in Brombenzol- d_5 . Mit A sind die Signale von Hydratropaaldehyd bezeichnet (Methylgruppe 1.23 ppm, d.; Aldehydproton 9.52 ppm, d.)

Im Methylbereich findet man nur ein Signal, das durch Allylkopplung mit dem Vinylproton H^7 wie bei den N-Alkylderivaten zu einem Dublett aufgespalten ist und daher der Methylgruppe H^8 zugeschrieben werden muss. Ausserdem beobachtet man ein breites Dublett, das auf Zusatz von Methanol- d_4 verschwindet und daher dem Proton am Stickstoff (H^6) entspricht. Die Aufspaltung wird durch das Vinylproton H^7 verursacht, das selbst oft wie auch hier von den Signalen der aromatischen Protonen verdeckt ist. In einigen Fällen lässt es sich allerdings identifizieren und ist dann erwartungsgemäss ein Dublett von Quartetts (s. Tab. 1).

Im NMR-Spektrum der im Gleichgewicht befindlichen Lösung (s. Abb. 3) lässt sich die stereoisomere Enaminform **3.6b** an dem Dublett für die Methylgruppe (H^8) nachweisen.

Ferner findet man die Signale der Iminform **2.6**. Das Signal der C-Methylgruppe (H^4) ist wie bei **2.1** durch Kopplung mit H^3 zu einem Dublett aufgespalten. Das

TABELLE 1. NMR-DATEN^a DER IMINE **2** UND DER ENAMINE **3**

Nr.	R	Imine 2				Enamine 3		
		H^{2e}	$H^{3e,f}$	H^{4f}	H^{6g}	$H^{7g,h}$	H^{8h}	H^{8i}
1	Methyl	7.47(d,q)	3.47(m)	1.47(d)	— ^b	6.20(d)	1.74(d)	1.95(d)
2	Äthyl	7.52(d,t)	3.48(m) ^b	1.40(d)	2.7	6.29(s,br.)	1.76(d)	1.96(d)
3	iso-Propyl	7.50(d,br.)	— ^b	1.38(d)	— ^b	6.38(d,br.)	1.79(d)	1.99(d)
4	t-Butyl	7.57(d)	3.51(d,q)	1.38(d)	3.05(s,br.)	6.55(s,br.)	1.80(d)	2.00(d)
5	4-Dimethyl-aminophenyl	7.90(d)	3.70(d,q)	1.52(d)	5.30(d,br)	— ^d	1.82(d)	2.01(d)
6	4-Methoxyphenyl	7.78(d)	— ^c	1.48(d)	5.25(d,br.)	— ^d	1.79(d)	1.99(d)
7	4-Methylphenyl	7.75(d)	— ^c	1.46(d)	5.41(d,br.)	— ^d	1.76(d)	1.97(d) ^e
8	4-Fluorphenyl	7.57(d)	3.56(d,q)	1.40(d)	5.28(d,br.)	— ^d	1.74(d)	1.94(d)
9	Phenyl	7.66(d)	— ^c	1.44(d)	5.25(d,br.)	— ^d	1.73(d)	1.95(d)
10	4-Chlorphenyl	— ^c	— ^c	1.40(d)	5.10(d,br.)	6.55(d,q)	1.69(d)	1.91(d)
11	4-Bromphenyl	— ^c	— ^c	1.40(d)	5.15(d,br.)	6.42(d,q)	1.68(d)	1.92(d)
12	4-Jodphenyl	— ^c	— ^c	1.41(d)	5.10(d,br.)	6.55(d,q)	1.70(d)	1.91(d)
13	3-Bromphenyl	— ^c	— ^c	1.37(d)	5.12(d,br.)	— ^d	1.69(d)	1.89(d)
14	3-Methoxyphenyl	— ^c	— ^c	1.45(d)	5.40(d,br.)	— ^d	1.74(d)	1.95(d)
15	4-Cyanphenyl	— ^c	— ^c	— ^c	5.88(d,br.)	6.52(d,q)	1.83(d)	—
16	3-Nitrophenyl	— ^c	— ^c	— ^c	5.20(d,br.)	6.34(d,br.)	1.87(d)	—
17	4-Nitrophenyl	— ^c	— ^c	— ^c	5.90(d,br.)	6.53(d,br.)	1.76(d)	—
18	2,6-Dimethylphenyl	7.29(d)	3.60(d,q)	1.45(d)	4.67(d,br.)	6.45(d,q)	1.87(d)	— ^b
19	Benzyl	7.58(d,t)	— ^b	1.39(d)	— ^b	6.35(d,br.)	1.73(d)	1.92(d)

^a die NMR-Spektren wurden in Benzol- d_6 bei 55° mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm (TMS = 0) angegeben. Kennzeichnung der Protonen s. Formeln **2** und **3**

^b das Signal ist von anderen Signalen teilweise verdeckt

^c das Signal wurde wegen des geringen Imingehaltes nicht gefunden

^d das Signal ist durch die Signale der aromatischen Protonen überlagert

^e die Kopplungskonstante $J_{2,3}$ beträgt für **2.1**, **2.3**, **2.4**, **2.9** und **2.19** 4.2 Hz, sonst 4.5 Hz

^f die Kopplungskonstante $J_{3,4}$ beträgt 7 Hz. Sie konnte für **2.15**–**2.17** nicht bestimmt werden

^g die Kopplungskonstante $J_{6,7}$ beträgt etwa 11 Hz. Sie wurde am Signal für H^7 gemessen

^h die Kopplungskonstante $J_{7,8}$ beträgt für **3.2**, **3.8** und **3.19** 1.2 Hz, für **3.6**, **3.7** und **3.9** 1.3 Hz, sonst 1.1 Hz

ⁱ die Kopplungskonstante $J_{7,8}$ beträgt für **3.1**, **3.2**, **3.4**, **3.5** und **3.19** 1.2 Hz, sonst 1.1 Hz. Sie konnte für **3.7** und **3.15**–**3.18** nicht bestimmt werden

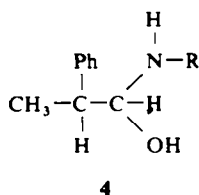
wieder bei charakteristisch tiefem Feld auftretende Signal für das Aldiminproton (H^2) ist ein Dublett wegen der Kopplung mit H^3 .

Das Signal für H^3 ist erwartungsgemäss ein Dublett von Quartetts. Dieses Signal wird allerdings wegen des geringen Imingehaltes der N-Arylverbindungen meist nicht gefunden (s. Tab. 1).

Die NMR-Spektren aller anderen untersuchten Verbindungen sind den hier ausführlich diskutierten analog. Eine Zusammenstellung der NMR-Daten findet sich in Tab. 1.

ZUM REAKTIONSMEECHANISMUS—Abb 4 zeigt das NMR-Spektrum des während der Darstellung von **3.6** zuerst entstehenden Oeles. Neben wenig noch nicht umgesetztem Hydratropaaldehyd **1** findet man überwiegend das Imin **2.6** (Signale bei 1.50 (d), 3.71 (d, q) und 7.82 ppm (d)). Allerdings hat die Umlagerung zum trans-Enamin **3.6a** schon begonnen (Dublett bei 1.92 ppm).

Bei der Kondensation von Aldehyden mit primären Aminen entstehen in einem ersten schnellen und reversiblen Schritt die Carbinolamine vom Typ **4**.¹⁰ In **4** kann



die Wasserabspaltung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff (Bildung des Imins) oder Kohlenstoff und Kohlenstoff (Bildung des Enamins) erfolgen. Wie unsere Ergebnisse zeigen, ist erstere erwartungsgemäss eindeutig schneller.

Die Kondensationsreaktion ist somit kinetisch kontrolliert, denn das zuerst entstehende Imin **2.6** ist das thermodynamisch instabilere Produkt. Die Gleichgewichtskonzentration an **2.6** beträgt in Brombenzol bei 55° 22.1%.²

cis-trans-ISOMERIE DER ENAMINE—*cis-trans*-Zuordnungen an trisubstituierten Doppelbindungen sind schwierig.¹ Die in den isomeren Enaminen **3a** und **3b** auftretende Allylkopplung kann zur Unterscheidung nicht herangezogen werden, da bekanntlich⁶ die Kopplungskonstanten der *cis*- und der *trans*-Allylkopplung, wie auch die hier beschriebenen Beispiele zeigen (s. Tab. 1), von der gleichen Grössenordnung sind. Auch der Einfluss des anisotropen Stickstoffatoms auf die chemische Verschiebung einer Methylgruppe in der β -Stellung ist gering, wie sich aus der Untersuchung der isomeren Propenylamine⁷ und der Enamine **3a** und **3b** ergibt. So beträgt der Unterschied der chemischen Verschiebung der Methylsignale in **3a** und **3b** in Benzol- d_6 im Mittel nur 0.2 ppm, in anderen Lösungsmitteln ist er meist noch kleiner. Somit bleibt als Kriterium für die Konfigurationsbestimmung die chemische Verschiebung des Vinylprotons in den beiden Isomeren (H^7 und $H^{7'}$).

Ein Arylkern verschiebt ein zu ihm *cis*-ständiges Vinylproton um etwa 0.4–0.6 ppm nach tieferem Feld, wie sich aus den Spektren substituierter Styrole⁸ und Stilbene⁹ abschätzen lässt.

Bei einigen N-Alkylderivaten von Typ **3** gelang es auch, das Vinylsignal des im Unterschuss vorliegenden Isomeren* sicher zu identifizieren. Man findet, dass es

* Sein Anteil ist kaum vom Substituenten am Stickstoff abhängig und beträgt zwischen 13 und 20%.²

gegenüber dem Vinylsignal des überwiegenden Isomeren um 0.6–0.7 ppm nach höherem Feld verschoben ist.

Wir schliessen daraus, dass in dem Hauptisomeren der Phenylkern und das Vinylproton *cis*-ständig angeordnet sind und ihm daher die auch nach Modellbetrachtungen sterisch günstigere *trans*-Konfiguration **3a** zuzuschreiben ist.

Diese Zuordnung lässt sich auch auf die Derivate übertragen, bei denen das Signal für $H^{7'}$ nicht auffindbar ist. In allen Verbindungen haben nämlich die Methylsignale H^8 und H^9 die gleiche relative chemische Verschiebung (s. Tab. 1). Bei einer Änderung der sterischen Verhältnisse sollte das nicht der Fall sein.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die NMR-Spektren wurden mit einem Gerät A 60 der Fa. Varian aufgenommen. Dazu wurden die Substanzen unter Argon in die Proberöhrchen eingefüllt und die Verschlusskappen mit Paraffin versiegelt.

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte wurden die Substanzen unter Argon eingefüllt und die Röhrchen abgeschmolzen. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Die Ausführung der Analysen ist wegen der Empfindlichkeit der Substanzen gegenüber Sauerstoff schwierig. Das erklärt die in einigen Fällen weniger guten Analyseergebnisse. Da während der Destillation die anfallenden Imine teilweise tautomerisieren, hängt der Siedepunkt stark von den Destillationsbedingungen ab. Allgemeine Vorschriften für die Kondensation von Hydratropaaldehyd mit primären Aminen:

Methode A. Zu der benzolischen Lösung von frisch destilliertem Hydratropaaldehyd gibt man molare Mengen der in Benzol gelösten Amine. Das entstehende Reaktionswasser wird durch Molekularsieb (3 Å), das sich vorteilhaft in einem Säckchen aus feinem Batist befindet, entfernt. Nach eintägiger Reaktionszeit bei Raumtemperatur unter Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand destilliert oder umkristallisiert. Die Darstellung und alle anderen Arbeiten wurden wegen der extremen Empfindlichkeit der Substanzen gegenüber Sauerstoff unter Argon durchgeführt.

Methode B. Man gibt frisch destillierten Hydratropaaldehyd zu den fein pulverisierten Aminen und legt sofort Vakuum an. Die *in situ* entstehenden kleinen Wassertröpfchen lassen sich wegen ihres höheren Dampfdruckes leicht abpumpen, was sich im heftigen Aufschäumen des Reaktionsgutes bemerkbar macht. Nach wenigen Minuten hört das Schäumen auf, und man erhält ein klares zähes Öl, das unter Auskristallisieren des Enamins erstarrt. Die sich anschliessende Reinigung durch Umkristallisieren wird ebenfalls unter strengem Sauerstoffausschluss (Argon) durchgeführt.

Hydratropaaldehyd-methylimin (2.1)

Methode A. Aus 13.4 g (0.1 Mol) Hydratropaaldehyd in 30 ml Benzol und 7 g Methylamin in 50 ml Benzol (10 g Molekularsieb) erhält man das farblose Imin mit einem Sdp. von 45–48° (0.5 · 10⁻³ torr). Die Ausbeute ist quantitativ. (C₁₀H₁₃N (147.2) Ber: C, 81.58; H, 8.89; Gef: C, 81.10; H, 8.76%.

Hydratropaaldehyd-äthylimin (2.2)

Methode A. Aus 13.4 g Hydratropaaldehyd in 20 ml Benzol und 10 g Äthylamin in 50 ml Benzol (12 g Molekularsieb) erhält man das leicht gelbliche Imin mit einem Sdp. von 52–53° (0.5 · 10⁻³ torr). Die Ausbeute ist quantitativ. (C₁₁H₁₅N (161.2) Ber: C, 81.93; H, 9.37; Gef: C, 82.53; H, 9.48%.

(2-Phenyl-2-methyl-vinyl)-i-propylamin (3.3), Hydratropaaldehyd-i-propylimin (2.3)

Methode A. Aus 13.4 g (0.1 Mol) Hydratropaaldehyd in 80 ml Benzol und 7.1 g (0.12 Mol) i-Propylamin (10 g Molekularsieb) erhält man bei der Destillation ein Enamin/Imin-Gemisch vom Sdp. 68–70° (1 · 10⁻³ torr). Die Ausbeute liegt über 90%. (C₁₂H₁₇N (175.3) Ber: C, 82.23; H, 9.77; Gef: C, 82.47; H, 10.02%.

Hydratropaaldehyd-t-butylimin (2.4), (2-Phenyl-2-methyl-vinyl)-t-butylamin (3.4)

Methode A. Aus 13.4 g (0.1 Mol) Hydratropaaldehyd in 80 ml Benzol und 8.78 g (0.12 Mol) t-Butylamin erhält man bei der Destillation ein Enamin/Imin-Gemisch Sdp. vom 65–67° (0.5 · 10⁻³ torr). Die Ausbeute liegt über 90%. (C₁₃H₁₉N (182.3) Ber: C, 82.48; H, 10.11; Gef: C, 83.02; H, 10.22%.

(2-Phenyl-2-methyl-vinyl)-(4-dimethyl-amino-phenyl)-amin (3.5)

Methode B. Aus 6.8 g (50 mMol) fein pulverisiertem 4-Dimethylamino-anilin und 7.0 g Hydratropaldehyd erhält man nach mehrstündiger Reaktionszeit bei Raumtemperatur fast farblose Kristalle. Diese werden dann möglichst schnell in 30 ml Benzol gelöst. Nach Zugabe von 120 ml niedrig siedendem Petroläther fallen langsam fast farblose Kristallnadeln aus.* Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther erhält man ein fast farbloses Produkt mit einem Schmp. von 62–66°. Die Ausbeute liegt bei 1.5–2 g (11–15%). ($C_{17}H_{20}N_2$ (252.4) Ber.: C, 80.90; H, 7.98; Gef.: C, 79.19; H, 8.06%).

(2-Phenyl-2-methyl-vinyl)-(4-methoxy-phenyl)-amin (3.6)

Methode B. Aus 2.46 g (20 mMol) fein pulverisiertem *p*-Anisidin und 2.95 g (24 mMol) Hydratropaldehyd entsteht ein farbloses Öl, das nach einer Std. kristallin wird. Nach dem Waschen mit niedrig siedendem Petroläther (30–50°) lässt sich das entstandene Enamin in 40 ml heissem Benzol lösen. Nach Zugabe von 90 ml Petroläther (30–50°) zur noch warmen Lösung fallen nach dem Abkühlen farblose Nadeln aus. Schmp. 97–100°. Die Ausbeute liegt über 90%. ($C_{16}H_{17}NO$ (239.3) Ber.: C, 80.30; H, 7.15; Gef.: C, 80.72; H, 7.35%).

(2-Phenyl-2-methyl-vinyl)-(4-methyl-phenyl)-amin (3.7)

Methode B. Aus 3.12 g (30 mMol) *p*-Toluidin und 4.02 g (30 mMol) Hydratropaldehyd. Die nach 1.5 Stdn. Reaktionsdauer entstehende Kristallmasse wird möglichst schnell in 50 ml Benzol heiss gelöst. Dazu fügt man dann 50 ml Petroläther (30–50°) und erhält fast farblose Nadeln, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol (1 g in 5 ml) bei 84–88° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 20–30%, da der Verlust beim Umkristallisieren sehr hoch ist. ($C_{16}H_{17}N$ (223.3) Ber.: C, 86.05; H, 7.67; Gef.: C, 86.55; H, 7.85%).

(2-Phenyl-2-methyl-vinyl)-(4-fluor-phenyl)-amin (3.8)

Methode A. Aus 8.0 g *p*-Fluoranilin in 80 ml Benzol und 10.7 g Hydratropaldehyd (8 g Molekularsieb). Bei der Destillation des anfallenden Öles geht bei 156–158° die Hauptmenge des Produktes als farblose Flüssigkeit über. Bei mehrtägigem Stehen bei –14° kristallisiert das gesamte Destillat durch. Es hat einen Schmp. von 50°. ($C_{15}H_{14}NF$ (227.3) Ber.: C, 79.27; H, 6.20; Gef.: C, 78.82; H, 6.17%).

(2-Phenyl-2-methyl-vinyl)-phenylamin (3.9)

Methode A. Aus 9.3 g (0.1 Mol) Anilin und 13.4 g Hydratropaldehyd in 50 ml Benzol (10 g Molekularsieb) erhält man ein Öl, dessen Hauptmenge bei 142–144° ($0.5 \cdot 10^{-3}$ torr) übergeht und nach mehreren Tagen bei –14° vollkommen durchkristallisiert. Man löst in wenig heissem Benzol, setzt beim Abkühlen etwa 80 ml niedrig siedenden Petroläther hinzu und erhält nach längerem Stehen bei –14° farblose Nadeln, die bei 52–56° schmelzen. Das Umkristallisieren ist mit grösseren Substanzverlusten verbunden. Daher wird eine zweite Destillation empfohlen. ($C_{15}H_{15}N$ (209.3) Ber.: C, 86.08; H, 7.22; Gef.: C, 86.26; H, 6.92%).

(2-Phenyl-2-methyl-vinyl)-(4-chlor-phenyl)-amin (3.10)

Methode A. Aus 2.55 g (20 mMol) *p*-Chloranilin und 2.7 g Hydratropaldehyd. Nach einer Std. kristallisiert das Öl vollkommen durch. Man löst möglichst schnell in 30 ml heissem Benzol und setzt 100 ml Petroläther (30–50°) hinzu. Es fallen feine farblose Nadeln aus, die bei 84–88° schmelzen. Der Sdp. der Substanz liegt bei 162–165° (10^{-3} torr). Die Rohausbeute ist quantitativ. ($C_{15}H_{14}NCl$ (243.7) Ber.: C, 73.91; H, 5.78; Gef.: C, 73.71; H, 5.78%).

(2-Phenyl-2-methyl-vinyl)-(4-brom-phenyl)-amin (3.11)

Methode B. Aus 3.42 g (20 mMol) *p*-Bromanilin und 2.95 g (22 mMol) Hydratropaldehyd. Der festgewordene Reaktionsrückstand wird heiss in 110 ml abs. Äthanol gelöst. Nach dem Abkühlen erhält man nach Zugabe von 50 ml Petroläther (30–50°) farblose Nadeln mit einem Schmp. von 107–108°. Die Ausbeute ist quantitativ. ($C_{15}H_{14}NBr$ (288.2) Ber.: C, 62.51; H, 4.89; Gef.: C, 63.53; H, 4.80%).

(2-Phenyl-2-methyl-vinyl)-(4-jod-phenyl)-amin (3.12)

Methode B. Aus 4.39 g (20 mMol) fein pulverisiertem *p*-Jodanilin und 3.22 g (24 mMol) Hydratropaldehyd. Der entstehende farblose Kristallkuchen wird noch im Reaktionskolben mit Petroläther (30–50°)

* Sollte Sauerstoff an die Substanz gelangt sein, so unterbleibt oft die Kristallisation

gewaschen. Nach dem Abdekantieren löst man möglichst schnell in 100 ml Äthanol, lässt bis auf etwa 45° abkühlen und versetzt mit 100 ml Petroläther. Aus der langsam sich abkühlenden Lösung scheiden sich farblose Nadeln ab, die nach dem Waschen mit Petroläther (30–50°) bei 95–99° schmelzen. Die Ausbeute liegt über 90%. (C₁₅H₁₄NJ (335.5) Ber: C, 53.75; H, 4.21; Gef: C, 54.45; H, 4.34%).

(2-Phenyl-2-methyl-vinyl)-(3-brom-phenyl)-amin (3.13)

Methode B. Aus 3.42 g (20 mMol) frisch dest. *m*-Bromanilin und 2.68 g Hydratropaaldehyd. Es entsteht ein Kristallkuchen, der heiss in 80 ml abs. Äthanol gelöst wird. Nach dem Abkühlen fügt man noch 70 ml Petroläther (30–50°) hinzu. Es fallen farblose Nadeln vom Schmp. 70–72° an. Die Ausbeute liegt über 90%. (C₁₅H₁₄NBr (288.2) Ber: C, 62.51; H, 4.89; Gef: C, 63.26; H, 5.12%).

(2-Phenyl-2-methyl-vinyl)-(3-methoxy-phenyl)-amin (3.14)

Methode B. Aus 2.64 g (20 mMol) *m*-Anisidin und 2.95 g (24 mMol) Hydratropaaldehyd. Der durchkristallisierte Reaktionsrückstand wird heiss in 70 ml Äthanol gelöst und beim Abkühlen mit 70 ml Petroläther (30–50°) versetzt. Man erhält farblose Kristalle, die nochmals aus Äthanol/Petroläther umkristallisiert werden. Der Schmp. der farblosen Nadeln liegt bei 100–102°. Die Rohausbeute ist quantitativ. (C₁₅H₁₄NBr (288.2) Ber: C, 62.51; H, 4.89; Gef: C, 63.26; H, 5.12%).

(2-Phenyl-2-methyl-vinyl)-(4-cyano-phenyl)-amin (3.15)

Methode B. Aus 2.36 g (20 mMol) fein pulverisiertem *p*-Amino-benzonitril und 4.02 g Hydratropaaldehyd. Während des Abpumpens wird der Reaktionskolben kurzzeitig etwas erwärmt, so dass ein völlig klares Harz entsteht. Nach wenigen Minuten erstarrt das ganze Reaktionsgut, das aus 150 ml abs. Äthanol umkristallisiert werden kann. Nach einmaligem Umkristallisieren erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 124–125°. Die Ausbeute liegt über 90%. (C₁₆H₁₄N₂ (234.3) Ber: C, 82.02; H, 6.01; Gef: C, 81.89; H, 6.32%).

(2-Phenyl-2-methyl-vinyl)-(3-nitro-phenyl)-amin (3.16)

Zu einer Suspension von 2.76 g (20 mMol) *m*-Nitranilin in 50 ml Äthanol gibt man 2.68 g (20 mMol) frisch destillierten Hydratropaaldehyd. Die gelbe Lösung wird durch Zusatz zweier Tropfen Trifluoressigsäure rot gefärbt. Unter Rühren lässt man 24 Stdn. bei Raumtemperatur reagieren. Bei manchen Ansätzen kristallisierte das reine *trans*-Enamin dabei aus. Ist dies nicht der Fall, so kann man etwas Äthanol unter vorsichtigem Erwärmen abdestillieren. Es kristallisieren in der Durchsicht dunkelrote Rhomboeder aus, die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol (1 g in 12 ml) einen Schmp. von 131° aufweisen. Die Rohausbeute liegt bei etwa 90%. (C₁₅H₁₄N₂O₂ (254.3) Ber: C, 70.84; H, 5.54; N, 12.58; Gef: C, 71.03; H, 5.61; N, 12.67%).

(2-Phenyl-2-methyl-vinyl)-(4-nitro-phenyl)-amin (3.17)

Die Darstellung gelingt mit *p*-Nitranilin analog 3.16. Aus Äthanol kristallisieren hellrote derbe Kristalle vom Schmp. 125°. Die Rohausbeute liegt bei etwa 90%. (C₁₅H₁₄N₂O₂ (254.3) Ber: C, 70.84; H, 5.54; N, 12.58; Gef: C, 70.60; H, 5.43; N, 12.70%).

(2-Phenyl-2-methyl-vinyl)-(2,6-dimethyl-phenyl)-amin (3.18), Hydratropaaldehyd-2,6-dimethylphenyl-imin (2.18)

Methode A. Aus 13.1 g (0.1 Mol) 2,6-Dimethyl-anilin in 70 ml abs. Benzol und 13.4 g Hydratropaaldehyd (10 g Molekularsieb). Man lässt das Reaktionsgut zwei Tage lang bei etwa 50° reagieren. Bei der Destillation geht bei 140–141 (0.5 · 10⁻³ torr) eine farblose Flüssigkeit über. Es handelt sich dabei im wesentlichen um das entsprechende Imin. Der Siedepunkt steigt dann langsam an (Enamin + Imin). Bei einer zweiten Destillation der Hauptfraktion blieb der Siedepunkt beim gleichen Druck unverändert. Die Ausbeute liegt über 90%. (C₁₂H₁₉N (237.3) Ber: C, 86.02; H, 8.06; Gef: C, 86.53; H, 8.08%).

Hydratropaaldehyd-benzylimin (2.19)

Methode A. Aus 6.7 g Hydratropaaldehyd in 50 ml Benzol und 5.35 g (50 mMol) frisch destilliertem Benzylamin (8 g Molekularsieb). Bei der Destillation geht eine leicht gelbliche Flüssigkeit bei 72–73° (1 · 10⁻³ torr) über. Die Ausbeute liegt über 90%. (C₁₆H₁₇N (223.3) Ber: C, 86.05; H, 7.67; Gef: C, 86.49; H, 7.93%).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- ¹ VII. Mitteilung H. Ahlbrecht, *Tetrahedron* **26** 4783 (1970)
- ² J. Blecher, Dissertation Universität Giessen (1970)
- ³ B. Witkop, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2873 (1956)
- ⁴ H. Ahlbrecht, J. Blecher und F. Kröhnke, *Tetrahedron Letters* 439 (1969)
- ⁵ G. J. Karabatsos und S. S. Lande, *Tetrahedron* **24**, 3907 (1968)
- ⁶ J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* S. 735. Pergamon Press, Oxford (1967)
- ⁷ J. Sauer und H. Prahll, *Chem. Ber.* **102**, 1917 (1969)
- ⁸ F. W. Wehrli, E. Pretsch und W. Simon, *Helv. Chim. Acta* **50**, 2189 (1967)
- ⁹ H. Güsten und M. Salzwedel, *Tetrahedron* **23**, 173 (1967), *Ibid.* **23**, 187 (1967)
- ¹⁰ S. Patai, *The chemistry of the Carbonyl group* S. 611, Interscience Publishers, London (1966)