

VINYLAMINE—XII¹

UNTERSUCHUNGEN ZUR SUBSTITUENTENABHÄNGIGKEIT DER IMIN-ENAMIN-TAUTOMERIE AN β -ARYL-VINYLAMINEN

H. AHLBRECHT,² H. HANISCH,³ W. FUNK⁴ und R. D. KALAS⁵

Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

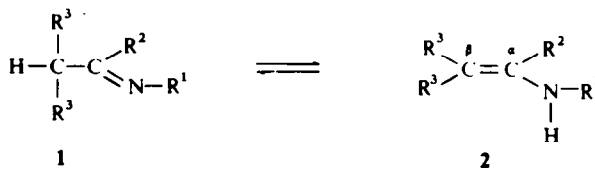
(Received in Germany 29 June 1972; Received in UK for publication 13 July 1972)

Zusammenfassung—Die Gleichgewichtslage der imin-enamin-tautomeren Systeme 3–6 wurde NMR-spektroskopisch bestimmt. Ihre Abhängigkeit vom Substituenten R^2 kann sehr gut durch eine lineare Hammettbeziehung beschrieben werden. Eine Ausnahme bildet die 4-Nitro-Gruppe. Dies gilt auch für die bei 3–5 untersuchte *cis-trans*-Isomerie der Enaminform. Es zeigt sich, dass Elektronenakzeptoren die Enamin-*trans*-Form zunehmend begünstigen. Steigungen und Ordinatenabschnitte der Hammett-Geraden sind stark von den Substituenten am Stickstoff oder am α -Kohlenstoff abhängig. Ein α -ständiger Arylsubstituent begünstigt die Enaminform deutlich.

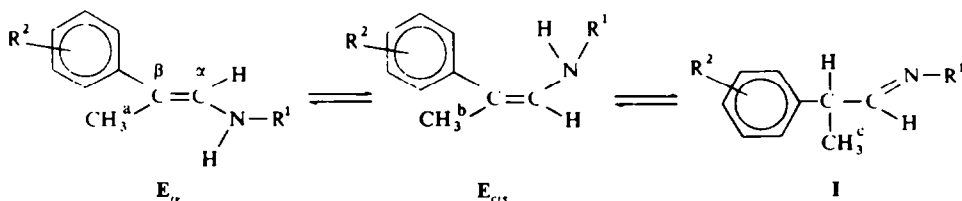
Abstract—The equilibria of imine-enamine tautomeric compounds 3–6 have been determined by NMR spectroscopy. With exception of the 4-nitro group, the influence of the substituents R^2 is represented by the Hammett σ -values. The same is true for the *cis-trans*-isomerism of 3E–5E. It is shown that the *trans*-enamine is stabilized by electron-withdrawing substituents R^2 . Slopes and intercepts of the regression lines depend largely on the substituents on nitrogen or α -carbon. The enamine isomer is favored by an aryl substituent in the α -position.

EINFÜHRUNG

Die Gleichgewichtslage zwischen Imin (1)-Enamin (2)-Tautomeren ist substituentenabhängig.^{6,7}

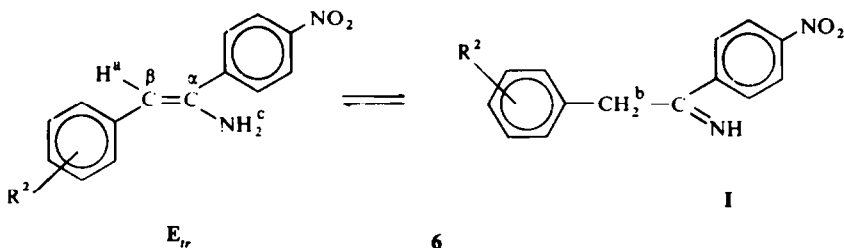


Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Einfluss eines Substituenten am C_β des Enaminsystems (R^3). Dazu wurden die tautomeren Systeme 3–5 hergestellt und NMR-spektroskopisch untersucht.



3: $R^1 = \text{CH}_3$; 4: $R^1 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; 5: $R^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ (4)
Substituenten R^2 s. Tab. 1

Die dabei erhaltenen Ergebnisse wurden an dem tautomeren System **6** überprüft.



Substituenten R^2 s. Tab. 2

In allen Fällen handelt es sich bei dem zu untersuchenden Substituenten um einen Phenylkern, dessen elektronischer Einfluss durch Einführung geeigneter Substituenten in die *m*- oder *p*-Position systematisch verändert wird. Elektronische und sterische Einflüsse des Restsystems sind daher in einer Serie jeweils konstant.

ERGEBNISSE

Die Verbindungen **3–5** wurden durch Kondensation⁸ der entsprechenden Amine mit substituierten Hydratropaaldehyden¹⁰ erhalten. Bei **3** und **4** isoliert man meist die Imine, bei **5** die *trans*-Form des Enamins. In Lösung beobachtet man ein Gleichgewicht zwischen den drei angegebenen Isomeren. Die spektroskopischen Eigenschaften dieses Verbindungstyps sind beschrieben.⁸ Bei den hier untersuchten neuen Verbindungen ergaben sich keine Abweichungen. Die Gleichgewichtsverhältnisse wurden NMR-spektroskopisch bestimmt. Wegen der Lösungsmittelabhängigkeit der Gleichgewichtslage wurden die Messungen in dem relativ schwach polaren Lösungsmittel Brombenzol- d_5 durchgeführt, für **3** und **4** zusätzlich in Nitrobenzol- d_5 . In ersterem sind die Methylsignale der beiden stereoisomeren Enamine hinreichend weit getrennt, so dass auch dieses Gleichgewicht quantitativ erfasst werden kann. Die Messung der relativen Gleichgewichtskonzentrationen erfolgte durch Vergleich der elektronisch bestimmten Flächen* unter den Methylsignalen H^a , H^b und H^c der einzelnen Isomeren. Es wurden jeweils 10–20 Integrationen durchgeführt. Eine statistische Auswertung ergab, dass der zufällige Messfehler, ausgedrückt als prozentuale Standardabweichung des Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten, dann 1–3% beträgt. Die im Gleichgewicht befindliche Probe wurde in einem Abstand von etwa 24 Stunden insgesamt dreimal vermessen. Die in Tabelle 1 angegebenen Werte sind durch Mittelung dieser drei Messungen erhalten worden.

Die Verbindungen **6** wurden durch eine "vinyloge" Zinckespaltung aus N-Vinylpyridiniumsalzen hergestellt.⁹ Sie fallen als Enamine an.^{9b} In Lösung beobachtet man eine partielle Tautomerisierung zum entsprechenden Imin.⁶ Die Enaminform tritt in den beiden möglichen stereoisomeren Formen auf. In dem mit etwa 95%⁵ stark überwiegenden Isomeren sind die Arylkerne *trans*-ständig angeordnet.¹¹

Die Bestimmung der Tautomerenverhältnisse erfolgte durch Vergleich der Flächen unter dem Signal für H^a in **6E** und H^b in **6I**. Da das Signal für H^b in fast allen Fällen von dem stark verbreiterten Signal der NH_2 -Gruppe in **6E** überlagert ist, ein

* Spektrum gedehnt auf 5 Hz/cm oder 2 Hz/cm, Integrationsgeschwindigkeit 5 Hz/sec oder 4 Hz/sec.

TABELLE I. TAUTOMERIE- UND *cis-trans*-GLEICHGEWICHT DER VERBINDUNGEN 3, 4 UND 5^a

Nr.	R ²	%E ^b	K _E	lg K _E	%E _c	K _{E_c}	lg K _{E_c}	%E _c ^d	K _{E_c}	lg K _{E_c}	%tr ^e	K _{tr}	lg K _{tr}
3a	4-OCH ₃	24.8	0.330	-0.482	5.47	0.058	-1.238	21.38	0.272	-0.566	82.46	4.701	0.672
3b	4-CH ₃	29.49	0.418	-0.379	5.86	0.062	-1.206	26.25	0.356	-0.448	85.10	5.726	0.758
3c	H	33.73	0.509	-0.293	6.67	0.072	-1.145	30.45	0.438	-0.359	85.95	6.186	0.791
3d	4-Cl	45.60	0.839	-0.077	8.15	0.089	-1.052	42.85	0.750	-0.125	89.42	8.462	0.928
3e	4-Br	48.59	0.946	-0.024	8.57	0.094	-1.027	45.99	0.852	-0.070	90.10	9.238	0.966
3f	3-NO ₂	67.80	2.108	0.324	9.86	0.109	-0.965	66.63	1.998	0.301	94.84	18.71	1.272
3g	4-NO ₂	88.31	7.596	0.881	15.24	0.189	-0.745	88.06	7.416	0.870	97.62	41.58	1.612
4a	4-OCH ₃	38.4	0.623	-0.206	8.01	0.087	-1.060	31.44	0.459	-0.339	84.05	5.270	0.722
4b	4-CH ₃	38.5	0.626	-0.204	8.82	0.097	-1.015	34.70	0.532	-0.275	84.61	5.498	0.740
4c ^b	H	44.1	0.889	-0.051	8.68	0.095	-1.022	39.96	0.666	-0.177	87.50	6.999	0.845
4d	4-Cl	54.2	1.183	0.073	9.89	0.109	-0.964	51.78	1.074	0.031	90.80	9.874	0.995
4e	4-Br	57.4	1.350	0.130	9.94	0.110	-0.957	55.35	1.240	0.093	91.83	11.308	1.053
4f	3-NO ₂	75.3	3.056	0.342	11.32	0.128	-0.894	67.56	2.083	0.319	94.23	16.316	1.213
4g	4-NO ₂	93.5	14.714	1.168	17.72	0.216	-0.666	93.45	14.714	1.168	98.39	28.15	1.798
5a	4-OCH ₃	69.5	2.282	0.358	27.9	0.386	-0.413	65.5	1.896	0.278	83.1	4.910	0.691
5b	4-CH ₃	72.0	2.569	0.410	29.1	0.411	-0.387	68.3	2.158	0.334	84.0	5.250	0.721
5c ^b	H	73.2	2.730	0.436	23.0	0.299	-0.525	70.9	2.431	0.386	89.0	8.124	0.910
5d	4-Cl	80.2	4.040	0.606	27.5	0.380	-0.421	78.5	3.660	0.564	90.6	9.650	0.985
5e	4-Br	81.1	4.288	0.632	24.5	0.324	-0.489	79.9	3.963	0.598	92.4	12.193	1.086
5f	3-NO ₂	89.1	8.208	0.914	21.8	0.279	-0.555	88.8	7.929	0.899	96.6	28.500	1.455
5g	4-NO ₂	f											

^a in Brombenzol-d₅ bei 60°.^b Gesamtgehalt an Enamin (E_{cis} + E_{tr}) im Vergleich zum Imin^c Gehalt an E_{tr} im Vergleich zum Imin^d Gehalt an E_{tr} im Vergleich zum Imin^e Gehalt an E_{tr} im Vergleich zu E_{cis}^f kein Imin mehr nachweisbar

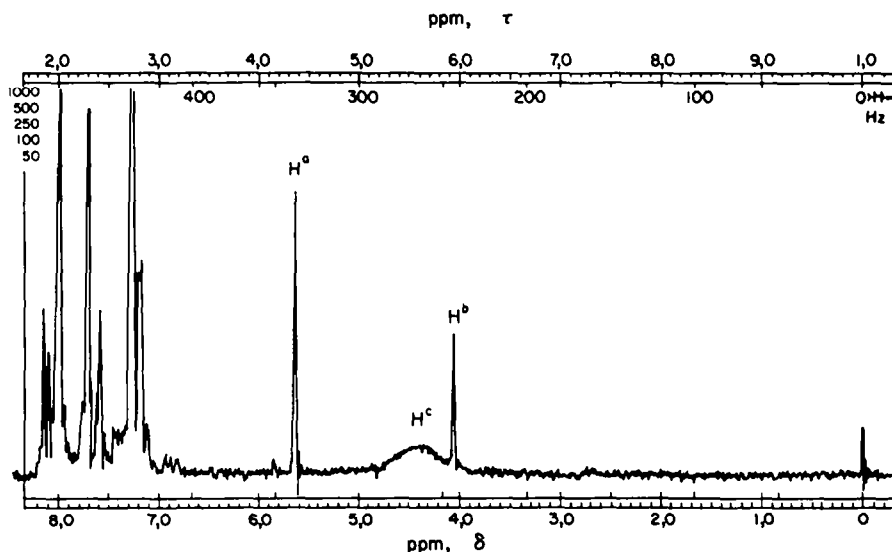


ABB 1. NMR-Spektrum von **6d** in Nitrobenzol- d_5 bei 111° . Kennzeichnung der Protonen s. Formel.

typisches Beispiel zeigt Abb. 1, haben wir die Signalfächen nichtelektronisch sondern nach der "Peakflächen-Methode"¹² bestimmt. Die elektronische Flächenbestimmung der beiden überlagerten Signale war mit einem zu grossen Fehler behaftet.

Die statistische Auswertung ergab, dass bei zehn Einzelmessungen der zufällige Messfehler, ausgedrückt als prozentuale Standardabweichung des Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten, 1% beträgt. Auf eine Bestimmung des Anteils des *cis*-Isomeren wurde wegen seines geringen Gehaltes verzichtet.

Wegen der geringen Löslichkeit von **6E** in unpolaren Lösungsmitteln haben wir alle Messungen in Nitrobenzol- d_5 durchführen müssen. Um **6** mit **3** und **4** vergleichen zu können, haben wir letztere ebenfalls in Nitrobenzol- d_5 vermessen. Da die Signale für H^a und H^b in diesem Lösungsmittel nicht mehr getrennt sind, konnte nur ihre Summe bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

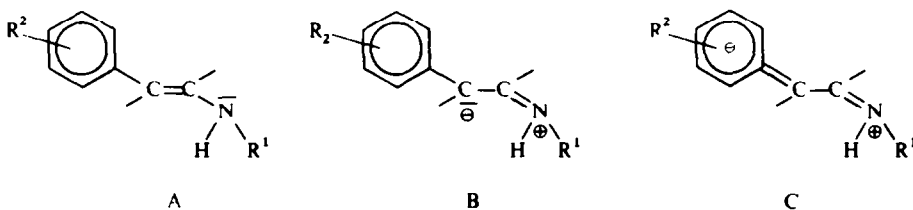
TABELLE 2. TAUTOMERIEGLEICHWICHT DER VERBINDUNGEN **3**, **4** UND **6^c**

Nr.	R ²	%E	3		4		6^c			
			K _E	lg K _E	%E	K _E	lg K _E	%E _{tr}	K _{E, tr}	lg K _{E, tr}
a	4-OCH ₃	30-25	0.434	-0.362	42.3	0.733	-0.135	82.25	4.634	0.666
b	4-CH ₃	36-38	0.572	-0.243	47.1	0.889	-0.051			
c	H	42.57	0.741	-0.130	52.3	1.134	0.055	82.33	4.659	0.668
d	4-Cl	54.45	1.198	0.079	63.5	1.735	0.239	86.66	6.496	0.813
e	4-Br	57.66	1.363	0.135	65.2	1.872	0.272	87.82	7.210	0.858
f	3-NO ₂	78.06	3.562	0.552	80.9	4.226	0.620	91.34	10.547	1.023
g	4-NO ₂	^b	—	—	96.2	24.96	1.397	95.21	19.877	1.298

^a in Nitrobenzol- d_5 bei 60° . ^b kein Imin mehr nachweisbar. ^c die Werte sind aus den in Lit.⁵ angegebenen Regressionsgeraden zur Bestimmung der Enthalpieänderungen berechnet.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die bei der Strukturabhängigkeit der Imin-Enamin-Tautomerie vorwiegend zu berücksichtigenden Effekte haben wir schon kurz diskutiert.⁷ Eine der Stabilisierungsmöglichkeiten der Enaminform relativ zur Iminform besteht in der Wechselwirkung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff mit der Doppelbindung (B).

*Beziehung 1*

Durch Einführung eines Phenylkerns in die β -Stellung wird das Konjugationssystem vergrößert (C), was zu einer weiteren Senkung des Energieinhaltes der Enaminform führt, dessen Ausmass sich durch die elektronischen Eigenschaften des Substituenten R^2 steuern lässt.

Hydratropaaldehydsystem

Die in Tab. 1 aufgeführten Werte bestätigen diese Vorstellung. Betrachtet man zunächst nur den Gesamtgehalt an Enamin, ohne zwischen *cis*- und *trans*-Form zu differenzieren, so zeigt sich, dass elektronegative Substituenten das Enamin stabilisieren. Wie Abb. 2 und die Werte für 1–3 in Tab. 3 zeigen, lässt sich die Substituentenabhängigkeit durch eine ausgezeichnete Hammett-Korrelation mit positiver Steigung beschreiben. Eine Ausnahme bilden die Werte der 4-Nitroderivate **3g** und **4g**. Sie liegen signifikant oberhalb der erhaltenen Regressionsgeraden. Man erhält also mehr Enamin als der σ -Wert erwarten lässt.

Im betrachteten Fall ist das abweichende Verhalten der 4-Nitroverbindungen gut zu verstehen, denn es handelt sich bei **3E** und **4E** um vinyloge Aniline. Gerade bei Anilinen sind aber schon früh direkte Resonanzwechselwirkungen zwischen Akzeptorsubstituenten in 4-Stellung und dem Anilinstickstoff beobachtet worden.^{13,14} Es ist daher auch in **3E** und **4E** mit einer Donator-Akzeptor-Wechselwirkung im Enamin zu rechnen, die zu einer besonders grossen Stabilisierung führt und durch den normalen σ -Wert nicht mehr zu erfassen ist.

Die unterschiedlichen Ordinatenabschnitte und Steigungen der Hammett-Geraden spiegeln den Einfluss der verschiedenen Substituenten am Stickstoff wieder. Deutlich wird vor allem, dass ein Wechsel von N-Alkyl-(3,4) zu N-Aryl (5) die Enaminform begünstigt. Beim Vergleich der beiden Verbindungsreihen mit verschiedenen N-Alkylsubstituenten fällt auf, dass die Steigung der Hammett-Geraden beim Übergang von Methyl (3) zu Benzyl (4) deutlich kleiner wird, die Benzyl-Verbindungen aber im allgemeinen nach höheren Enamingehalten verschoben sind. Ob hierfür der im Vergleich zu einer Methylgruppe positivierende Effekt des Benzylrestes oder sterische Einflüsse verantwortlich sind, kann noch nicht entschieden werden. Untersuchungen zur Klärung dieser Fragen werden derzeit durchgeführt.¹⁵

Bei der bisherigen Diskussion wurde das der Tautomerie überlagerte *cis-trans*-Gleichgewicht der Enaminform nicht berücksichtigt.

Dass dieses Gleichgewicht ebenfalls durch den Substituenten R^2 beeinflusst wird, zeigen die in Tab. 1 angegebenen Werte. Mit zunehmendem Elektronensog von R^2 wird die *trans*-Form begünstigt. Sein Einfluss lässt sich auch in diesem Fall durch die σ -Werte beschreiben.

Man erhält drei Regressionsgeraden, die sich in der Steigung gering und im Ordinatenabschnitt kaum unterscheiden (s. Tab. 3, Nr. 4–6). Das bedeutet, das *cis-trans*-Gleichgewicht ist vom Substituenten am Stickstoff nahezu unabhängig.

Verständlich wird dieser zunächst überraschende Befund bei genauerer Betrachtung der Geometrie der Enamine. Aus der grossen Kopplungskonstante von 10–12 Hz⁸ zwischen dem Proton am Stickstoff und α -Kohlenstoff muss man schliessen, dass beide transoid angeordnet sind.¹⁶ Das bedeutet, dass der Substituent am Stickstoff vom β -Styrylfragment abgewendet ist. Die die Lage des *cis-trans*-Gleichgewichtes bestimmenden sterischen Faktoren sind somit bei den Enaminen **3**, **4** und **5** praktisch gleich, da sie in allen Fällen durch Wechselwirkung des Wasserstoffatoms am Stickstoff mit dem Substituenten am β -Kohlenstoff bedingt sind.

Die positive Hammettabhängigkeit von Imin-Enamin-Gleichgewicht und *cis-trans*-Gleichgewicht führt mit steigendem Elektronensog des Substituenten R^2 zu einer immer stärkeren Stabilisierung der Enamin-*trans*-Form. Daher lässt sich bei den 4-Nitro-Derivaten **3g** und **4g** die *cis*-Form gerade noch nachweisen, **5g** besteht sogar aus praktisch reinem *trans*-Enamin, auch die Iminform wird nicht mehr gefunden.

TABELLE 3. ERGEBNISSE DER KORRELATIONSRECHNUNGEN FÜR $\lg K = \rho\sigma + b^a$

Nr. ^b	Gleichgewicht	ρ	b	r ^c	s ^d
1	3 K_E	0.827	-0.256	0.996	0.029
2	4 K_E	0.594	-0.058	0.988	0.036
3	5 K_E	0.577	+0.490	0.990	0.032
4	3 K_{tr}	0.600	+0.825	0.991	0.032
5	4 K_{tr}	0.537	+0.863	0.981	0.040
6	5 K_{tr}	0.786	+0.878	0.989	0.045
7	3 $K_{E_{tr}}$	0.887	-0.319	0.996	0.032
8	4 $K_{E_{tr}}$	0.701	-0.143	0.986	0.045
9	5 $K_{E_{tr}}$	0.645	+0.431	0.994	0.028
10	3 $K_{E_{cis}}$	0.295	-1.141	0.963	0.032
11	4 $K_{E_{cis}}$	0.163	-1.005	0.975	0.014
12	5 $K_{E_{cis}}$	-0.140	-0.448	-0.725	0.052
13	3 K_E	0.927	-0.108	0.998	0.024
14	4 K_E	0.774	+0.072	0.999	0.015
15	6 $K_{E_{tr}}$	0.433	+0.731	0.986	0.045
16	6 $K_{E_{tr}}$	0.470	+0.703	0.992	0.034
ohne	6a				

^a es wurden die in Lit.¹⁷ angegebenen σ -Werte benutzt. Bei Nr. 15 und 16 wurde für 4-NO₂, $\sigma = 1.27$ eingesetzt. In allen anderen Fällen wurden die 4-NO₂-Derivate in die Korrelation nicht mit einbezogen.

^b 1–12 in Brombenzol-d₃, 13–16 in Nitrobenzol-d₃ bei 60°.

^c Korrelationskoeffizient.

^d Standardabweichung.

Das starke Überwiegen der *trans*-Form im *cis-trans*-Gleichgewicht hat zur Folge, dass die Substituentenabhängigkeit des Imin-Enamin-Gleichgewichtes weitgehend von der des Imin-Enamin-*trans*-Gleichgewichtes bestimmt wird. Dies zeigt deutlich ein Vergleich der Geraden-Gleichungen 1–3 mit 7–9 in Tab. 3. Die Ordinatenabschnitte der Regressionsgeraden sind natürlich etwas geringer, aber die Steigungen bleiben weiter stark positiv. Wichtig ist dabei vor allem, dass die anhand von Abb. 2 diskutierten Abstufungen in Steigung und Ordinatenabschnitt erhalten bleiben, eine

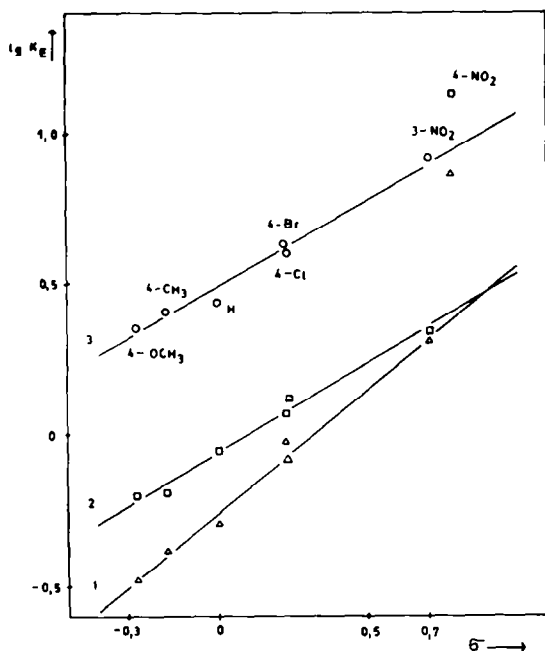


ABB 2. Hammett-Abhängigkeit der Imin-Enamin-Tautomerie in Brom-benzol-*d*₅ bei 60°. Gerade: 1 = 3; 2 = 4; 3 = 5.

Konsequenz der Tatsache, dass die Lage des *cis-trans*-Gleichgewichtes vom Substituenten am Stickstoff kaum abhängt. Dadurch ist gewährleistet, dass bei einer Diskussion der Gleichgewichtslage in Fällen, in denen eine getrennte Bestimmung der *cis*- und *trans*-Isomeren nicht möglich ist und somit nur die Summe beider bekannt ist, keine Verfälschung der Ergebnisse eintritt, obwohl das Imin-Enamin-*cis*-Gleichgewicht in unter Umständen entgegengesetzter Weise durch Substituenten beeinflusst wird. Dies zeigt sich deutlich in Abb. 3. Da mit zunehmendem Elektronensog des Substituenten R² nur die Enamin-*trans*-Form begünstigt wird, nimmt sowohl der Anteil an Enamin-*cis* als auch Imin gleichsinnig ab. Das hat natürlich zur Folge, dass das Gleichgewicht zwischen diesen beiden Isomeren nur noch relativ schwach durch die Eigenschaften des Substituenten R² beeinflusst wird. Daher findet man nur geringe Steigungen der Hammett-Geraden (s. Tab. 3, Nr. 10–12). Bei den Verbindungen vom Typ 3 und 4 ist die Abnahme des *cis*-Isomeren mit zunehmendem Elektronensog

der Substituenten R^2 geringer als die der Imin-Form, man erhält schwach positive ρ -Werte. Bei den Verbindungen vom Typ 5 sind die Verhältnisse umgekehrt, die Hammett-Gerade hat eine negative Steigung.

Dies ist das einzige bisher von uns beobachtete Beispiel, bei dem, wenn auch geringfügig, durch Elektronensog ein Enamin relativ zum Imin destabilisiert wird. Allerdings steht dies nicht zu der von uns aufgestellten Regel² im Widerspruch, wonach ganz allgemein eine Verarmung des Enaminsystems an Elektronen zu seiner Stabilisierung relativ zur Iminform führt.

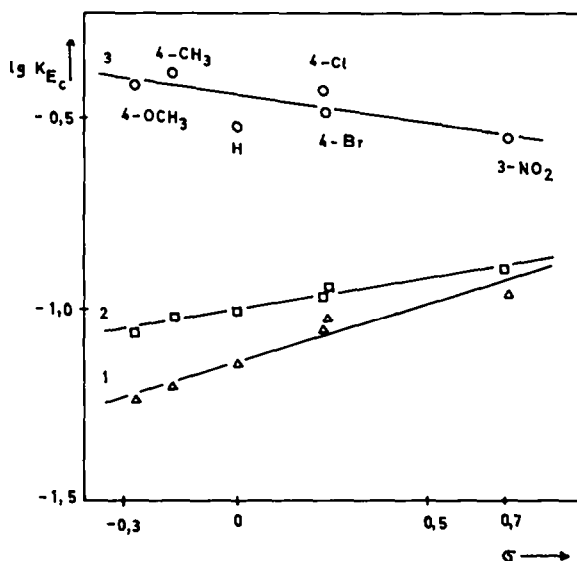


ABB 3. Hammettabhängigkeit des Imin-Enamin-*cis*-Gleichgewichtes in Brombenzol- d_2 , bei 60°.

Gerade: 1 = 3; 2 = 4; 3 = 5.

Die Regel beruht nämlich auf einer Abschätzung der relativen Stabilitäten der Tautomeren auf Grund von Mesomerieüberlegungen. Die dabei betrachteten Effekte beziehen sich daher nur auf Enthalpieänderungen.

Da eine Mesomeriestabilisierung über den Enthalpieterm fast immer einer Mesomeriedestabilisierung über den Entropieterm entspricht,¹⁴ kann die Regel nur dann gelten, wenn die betrachteten Gleichgewichte tatsächlich enthalpiegesteuert sind. Wie wir zeigen konnten³ und an anderer Stelle diskutieren werden, ist diese Voraussetzung hier nicht erfüllt. Das Gleichgewicht zwischen 5I und 5E_{cis} ist im gewählten Temperaturbereich entropiegesteuert. Die gefundenen Enthalpieänderungen entsprechen den Erwartungen.

Desoxibenzoinsystem

Um die allgemeine Gültigkeit der für 3-5 gefundenen Gesetzmässigkeiten zu überprüfen, haben wir 6 untersucht. 6E verfügt zwar wie 3E-5E über das analoge β -Styrylaminsystem, aber die Einführung eines 4-Nitrophenylkerns in die α -Stellung

und die Entfernung des Substituenten am Stickstoff stellen doch recht drastische strukturelle Veränderungen dar. Dennoch zeigen die Werte in Tabelle 2 qualitativ die gleiche Abhängigkeit der Gleichgewichtslage vom Substituenten im β -ständigen Phenylkern wie bei 3–5. Es existiert eine lineare Hammett-Beziehung, der Wert für die 4-Nitro-Verbindung weicht erwartungsgemäss von der Regressionsgeraden ab, lässt sich aber in diesem Fall sehr gut durch den σ^- -Wert beschreiben. Die Unterschiede werden deutlich bei einem Vergleich der Hammett-Beziehungen für 6 mit denen für 3 und 4 (s. Abb. 4 und Tabelle 3, Nr. 13–15). Für letztere wurden die Werte wegen der Lösungsmittelabhängigkeit der Imin-Enamin-Tautomerie ebenfalls in Nitrobenzol- d_5 bestimmt. Steigungen und Ordinatenabschnitte sind stark verschieden. In 6 ist das Gleichgewicht generell zu Gunsten der Enaminform verschoben (positiverer Ordinatenabschnitt), die Abhängigkeit vom β -Substituenten aber deutlich gedämpft (kleinere Steigung).

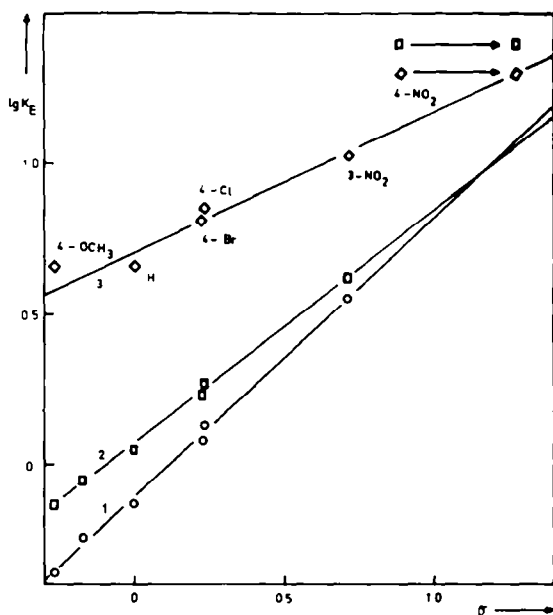


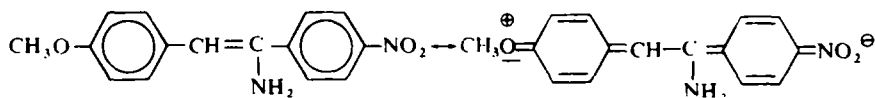
ABB 4. Hammettabhängigkeit des Imin-Enamin-Gleichgewichtes in Nitrobenzol- d_5 bei 60°.

Gerade: 1 = 3; 2 = 4; 3 = 6.

Ersterer Befund ist mit dem Einfluss eines Arylsubstituenten auf die Enamindoppelbindung zu erklären. Er bietet die Möglichkeit einer zweiten Stabilisierung für die Enaminform ohne Einbeziehung des Enaminstickstoffs.⁷

Da der α -ständige 4-Nitrophenylkern als Elektronenakzeptor wirkt, ist mit einer besonders grossen Stabilisierung über das gesamte Stilbensystem dann zu rechnen, wenn der β -ständige Phenylkern Donatoreigenschaften besitzt. Dies kann für Verbindung 6aE durch Mesomeriebeziehung 2 ausgedrückt werden. Damit in Einklang steht die Beobachtung, dass 6a einen etwas zu hohen Enamingehalt aufweist

(s. Abb. 4). Bezieht man **6a** nicht mit ein, verbessert sich die Korrelation deutlich (Nr. 15 und 16 in Tab. 3).



Beziehung 2

Dieser Effekt liesse dann auch die im Vergleich zu den Verbindungen **3** und **4** geringere Substituentenabhängigkeit der Gleichgewichtslage, bei **6** verstehen. Der nach dem ersten Wechselwirkungsmechanismus (Beziehung 1) vergleichsweise nur gering stabilisierende Effekt einer Donatorgruppe im β -ständigen Phenylkern wird durch die zweite Wechselwirkung über das Stilbensystem teilweise kompensiert. Das hat zur Folge, dass man für einen solchen Substituenten mehr Enamin findet als nach Beziehung 1 zu erwarten wäre.² Allerdings zeigt die Bestimmung^{5, 19} der Enthalpie- und Entropie-änderungen, dass dieser Effekt merklich nur bei Verbindung **6a** auftritt. Die bei **3**, **4** und **6** unterschiedlichen ρ -Werte können auch andere Ursachen haben. Es sei nur darauf hingewiesen, dass die Werte für **3**, **4** auf dem Verhältnis der Summe beider stereoisomere Enamine zu Imin beruhen, wobei im überwiegenden Isomeren Enaminstickstoff und Arylkern *trans*-ständig angeordnet sind, während die Werte für **6** nur ein Enaminisomeres berücksichtigen, in dem Arylkern und Enaminstickstoff *cis*-Anordnung besitzen.

Dass die beobachteten Effekte durch die unterschiedlichen Substituenten am Stickstoff hervorgerufen werden, ist wenig wahrscheinlich. Vor allem wäre damit nicht der stark erhöhte Enamingehalt von **6** zu erklären, denn sowohl sterische als auch elektronische Einflüsse sollten beim Übergang von **6** zu **3** die Enaminform begünstigen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die NMR-Messungen wurden mit einem Gerät A 60 der Fa. Varian (Temperaturregelung V 60/40) durchgeführt. Die Substanzen wurden unter Argon in die Proberöhrchen eingefüllt und abgeschmolzen bzw. durch mit Hartparaffin versiegelte Verschlusskappen vor Luftzutritt geschützt.

Die Fehlerrechnung und die Korrelationsrechnungen wurden mit einem nach Lit.¹⁸ geschriebenen Programm auf einer Olivetti Programma P 101 durchgeführt. Die Darstellung der bisher nicht beschriebenen Verbindungen erfolgte mit geringer Abwandlung nach den in Lit.⁸ angegebenen Vorschriften.

Allgemeine Vorschriften für die Kondensation substituierter Hydratropaaldehyde mit gasförmigen (A) bzw. flüssigen und festen (B) primären Aminen:

Methode A. Durch eine Lösung von 20–30 mMol des entsprechenden Hydratropaaldehydes in 50 ml Benzol leitet man in Gegenwart von wenig Trifluoressigsäure für 3–4 h Methylamin. Das entstehende Reaktionswasser wird durch Molekularsieb 3 Å (5 g in einem Säckchen aus Filterpapier) entfernt. Nach eintägigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel bei Normaldruck vorsichtig abdestilliert und der Rückstand destilliert oder umkristallisiert.

Methode B. Zu der Lösung von 0,02 Mol des entsprechenden Hydratropaaldehyds in 60 ml Benzol gibt man 0,02 Mol des primären Amins. Das entstehende Reaktionswasser wird wie bei Methode A durch Molekularsieb (3 Å) entfernt. Nach 6 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur unter Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand destilliert oder umkristallisiert.

Die Darstellung und alle anderen Arbeiten müssen wegen der extremen Oxidationsempfindlichkeit der Kondensationsprodukte unter Schutzgas (Argon) durchgeführt werden. Die Kondensationen verlaufen praktisch quantitativ. Die angegebenen Ausbeuten sind nicht optimiert. Substanzverluste treten vor allem bei der Reinigung durch Umkristallisation auf. Die Schmelzpunkte wurden mittels einer "Kofler-Heizbank" der Fa. Reichert bestimmt. Diese Methode erwies sich als sinnvoll, da wegen der schnellen Durchführung auf eine Handhabung der Substanzen unter Schutzgas verzichtet werden konnte.

Die Ausführung der C—H-Analysen war wegen der grossen Empfindlichkeit der Substanzen gegenüber Sauerstoff mit Schwierigkeiten verbunden. Die teilweise weniger guten Analyseergebnisse sind auf eine zu lange Berührung mit Luft zurückzuführen.

4-Methoxy-hydratropaaldehyd-methylimin (3aI) Methode A. Aus 3.48 g (0.02 Mol) 4-Methoxy-hydratropaaldehyd erhält man das farblose Imin ($Kp_{0.01} = 63^\circ$) in einer Ausbeute von 51% ($C_{11}H_{15}NO$ (177.3) Ber: C, 74.54; H, 8.53; Gef: C, 73.42; H, 8.37%).

4-Methyl-hydratropaaldehyd-methylimin (3bI) Methode A. Aus 4.45 g (0.03 Mol) 4-Methyl-hydratropaaldehyd erhält man das farblose Imin ($Kp_{1.5} = 72^\circ$) in einer Ausbeute von 58% ($C_{11}H_{15}N$ (161.3) Ber: C, 81.94; H, 9.38; Gef: C, 81.38; H, 9.38%).

4-Chlor-hydratropaaldehyd-methylimin (3dI) Methode A. Aus 3.38 g (0.02 Mol) 4-Chlor-hydratropaaldehyd erhält man das hellgelbe Imin ($Kp_{0.1} = 50^\circ$) in einer Ausbeute von 63.5% ($C_{10}H_{12}NCl$ (181.7) Ber: C, 66.11; H, 6.67; Gef: C, 65.78; H, 6.70%).

4-Brom-hydratropaaldehyd-methylimin (3eI) Methode A. Aus 4.26 g (0.02 Mol) 4-Brom-hydratropaaldehyd erhält man das hellgelbe Imin ($Kp_{0.001} = 75^\circ$) in einer Ausbeute von 42% ($C_{10}H_{12}NBr$ (226.1) Ber: C, 53.12; H, 5.35; Gef: C, 53.17; H, 5.39%).

3-Nitro-hydratropaaldehyd-methylimin (3fI), (2-(3-nitrophenyl)-2-methyl-vinyl)-methyl-amin (3fE) Methode A. Aus 4.47 g (0.025 Mol) 3-Nitro-hydratropaaldehyd erhält man bei der Destillation ein rotes Imin/Enamin-Gemisch ($Kp_{0.001} = 87-96^\circ$) in einer Ausbeute von 45% ($C_{10}H_{12}N_2O_2$ (192.2) Ber: C, 62.49; H, 6.29; Gef: C, 61.97; H, 6.40%).

(2-(4-Nitrophenyl)-2-methyl-vinyl)-methylamin (3gE) Methode A. Aus 4.7 g (0.025 Mol) 4-Nitro-hydratropaaldehyd erhält man nach Umkristallisieren aus Äthanol rotviolette Nadeln des Enamins vom Schmp. 110–111° ($C_{10}H_{12}N_2O_2$ (192.2) Ber: C, 62.49; H, 6.29; Gef: C, 61.71; H, 6.41%).

4-Methoxy-hydratropaaldehyd-benzylimin (4aI) Methode B. In einer Ausbeute von 55.5% erhält man das farblose Imin vom $Kp_{0.001} 122-123^\circ$. ($C_{17}H_{19}NO$ (253.3) Ber: C, 80.60; H, 7.60; Gef: C, 80.80; H, 7.08%).

4-Methyl-hydratropaaldehyd-benzylimin (4bI) Methode B. In einer Ausbeute von 91.5% erhält man das farblose Imin vom $Kp_{0.001} 122-128^\circ$. ($C_{17}H_{19}N$ (237.3) Ber: C, 86.03; H, 8.07; Gef: C, 85.79; H, 8.35%).

4-Chlor-hydratropaaldehyd-benzylimin (4dI) Methode B. In einer Ausbeute von 79.5% erhält man das farblose Imin vom $Kp_{0.001} 120-123^\circ$. ($C_{16}H_{16}NCl$ (257.8) Ber: C, 74.55; H, 6.26; Gef: C, 74.43; H, 6.10%).

4-Brom-hydratropaaldehyd-benzylimin (4eI) Methode B. In einer Ausbeute von 79.5% erhält man das farblose Imin vom $Kp_{0.001} 130-133^\circ$. ($C_{16}H_{16}NBr$ (302.2) Ber: C, 63.59; H, 5.34; Gef: C, 64.38; H, 5.29%).

3-Nitro-hydratropaaldehyd-benzylimin (4fI), (2-(3-Nitro-phenyl)-2-methyl-vinyl)-methylamin (4fE) Methode B. In einer Ausbeute von 56.5% erhält man das Imin-Enamin-Gemisch als tiefrotes Öl vom $Kp_{0.0001} 148-151^\circ$. ($C_{16}H_{16}N_2O_2$ (268.2) Ber: C, 71.62; H, 6.01; Gef: C, 72.22; H, 5.81%).

2-(4-Nitro-phenyl)-2-methyl-vinyl-benzylamin (4gE) Methode B. In einer Ausbeute von 90% erhält man das Enamin. Aus Acetonitril oder Äthanol kristallisieren rote Nadeln vom Schmp. 108–109°. ($C_{16}H_{16}N_2O_2$ (268.2) Ber: C, 71.62; H, 6.01; Gef: C, 71.36; H, 5.93%).

(2-(4-Methoxy-phenyl)-2-methyl-vinyl)-(4-methoxy-phenyl)-amin (5aE) Methode B. Der Rückstand wird in 20 ml heissem Benzol gelöst. Nach Zugabe von 60 ml Petroläther (30–50°) zu der noch warmen Lösung fallen farblose, stark glänzende Kristalle aus. Beim zweiten Mal kristallisiert man aus 10 ml Benzol und 30 ml Petroläther um. Schmp. 138°. ($C_{17}H_{19}NO_2$ (269.4) Ber: C, 75.81; H, 7.11; Gef: C, 76.00; H, 7.17%).

(2-(4-Methyl-phenyl)-2-methyl-vinyl)-(4-methoxy-phenyl)-amin (5bE) Methode B. Der Rückstand wird destilliert. Man erhält ein gelbliches Öl vom $Kp_{0.0005} = 128^\circ$, das nach einigen Stunden bei Raumtemperatur vollkommen durchkristallisiert. ($C_{17}H_{19}NO$ (253.4) Ber: C, 80.60; H, 7.56; Gef: C, 80.00; H, 7.87%).

(2-(4-Methyl-phenyl)-2-methyl-vinyl)-(4-methoxy-phenyl)-amin (5bE) Methode B. Der Rückstand wird destilliert. Man erhält ein gelbliches Öl vom $Kp_{0.05} = 165^\circ$, das nach einigen Stunden bei Raumtemperatur vollkommen durchkristallisiert. ($C_{16}H_{16}NOCl$ (273.8) Ber: C, 70.20; H, 5.89; Gef: C, 70.82; H, 6.14%).

(2-(4-Bromphenyl)-2-methyl-vinyl)-(4-methoxy-phenyl)-amin (5eE) Methode B. Reinigung analog **6a**. Man erhält farblose Kristalle vom Schmp. 100°. ($C_{16}H_{16}NOBr$ (318.2) Ber: C, 60.39; H, 5.07; Gef: C, 59.43; H, 5.07%).

(2-(3-Nitro-phenyl)-2-methyl-vinyl)-(4-methoxy-phenyl)-amin (5fE) Methode B. Beim Umkristallisieren aus abs. Äthanol erhält man tiefrote Kristalle vom Schmp. 106°. ($C_{16}H_{16}N_2O_3$ (284.3) Ber: 67.58; H, 5.68; Gef: C, 68.11; H, 5.77%).

(2-(4-Nitro-phenyl)-2-methyl-vinyl)-(4-methoxy-phenyl)-amin (5gE) Methode B. Es fallen bereits während der Reaktion rote Kristalle aus. Zur Reinigung kristallisiert man aus abs. Benzol um. Schmp. 131°. ($C_{16}H_{16}N_2O_3$ (284.3) Ber: C, 67.58; H, 5.68; Gef: C, 67.16; H, 5.66%).

Frau M. Th. Reiner danken wir für ihre wertvolle präparative Hilfe, ihr und Herrn Kreiling für die sorgfältige Durchführung eines Teils der NMR-Messungen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- ¹ Vinylamine XI, H. Ahlbrecht und M. Th. Reiner, *Tetrahedron Letters* 4897 (1971)
- ² Aus der Habilitationsschrift H. Ahlbrecht, Universität Giessen (1970)
- ³ Aus der Diplomarbeit H. Hanisch, Universität Giessen (1971)
- ⁴ Aus der Diplomarbeit W. Funk, Universität Giessen (1971)
- ⁵ Aus der Diplomarbeit R. D. Kalas, Universität Giessen (1970)
- ⁶ H. Ahlbrecht, *Tetrahedron Letters* 4421 (1968)
- ⁷ H. Ahlbrecht und S. Fischer, *Tetrahedron* **26**, 2837 (1970)
- ⁸ H. Ahlbrecht, J. Blecher und F. Kröhnke, *Tetrahedron Letters* 439 (1969); *Tetrahedron* **27**, 2169 (1971)
- ⁹ ^a F. Kröhnke und I. Vogt, *Liebigs Ann.* **589**, 26 (1954)
^b H. Ahlbrecht und F. Kröhnke, *Ibid.* **701**, 126 (1967)
- ¹⁰ ^a F. Nerdel und H. Fröhlich, *Chem. Ber.* **85**, 171 (1952)
^b F. Nerdel und H. Winter, *J. prakt. Chem.* (**4**), **12**, 110 (1960)
- ¹¹ H. Ahlbrecht, *Tetrahedron* **26**, 4783 (1970)
- ¹² R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase* Bd. 1 und 4, Bibliographisches Institut, Mannheim (1965)
- ¹³ L. P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*. McGraw-Hill (1940)
- ¹⁴ J. E. Leffler und E. Grunwald, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, Wiley, New York (1963)
- ¹⁵ W. Funk, Dissertation Universität Giessen, in Vorbereitung
- ¹⁶ W. Bottomley, J. N. Phillips und J. G. Wilson, *Tetrahedron Letters* 2957 (1967)
- ¹⁷ D. H. McDaniel und H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **23**, 420 (1958)
- ¹⁸ K. Doerffel, *Z. Analyt. Chem.* **185**, 1 (1962)
- ¹⁹ H. Ahlbrecht, W. Funk und R. D. Kalas, in Vorbereitung