

## VINYLAMINE – XIV<sup>1</sup>

### UNTERSUCHUNGEN ZUR SUBSTITUENTENABHÄNGIGKEIT DER IMIN-ENAMIN-TAUTOMERIE AN N-ARYL-VINYLAMINEN

H. AHLBRECHT und S. FISCHER<sup>2</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

(Received in Germany 9 October 1972; Received in the UK for publication 31 October 1972)

**Zusammenfassung**—Die Abhängigkeit der Gleichgewichtslage der imin-enamin-tautomeren Verbindungen 1 und 2 von R<sup>1</sup> wurde NMR-spektroskopisch in Nitrobenzol-d<sub>5</sub> untersucht. Sie wird durch den Einfluss von R<sup>1</sup> auf die Enaminform bestimmt. Eine Hammettabhängigkeit besteht nur für *m*-Substituenten. Für *p*-Substituenten treten durch mesomere Wechselwirkungen zusätzliche Stabilisierungs- und Destabilisierungseffekte auf, die durch die  $\sigma$ -Werte nicht erfasst werden.

Zwischen 1 und 2 besteht eine lineare freie Enthalpiebeziehung. II ist unter den Messbedingungen um 1.6 kcal/Mol gegenüber 2I begünstigt.

**Abstract**—The dependence of the equilibrium on R<sup>1</sup> in imine-enamine tautomeric compounds 1 and 2 has been investigated by NMR measurements in nitrobenzene-d<sub>5</sub>. The equilibrium was determined by the influence of R<sup>1</sup> on the enamine. A Hammett correlation was observed only in case of *m*-substitution. The *p*-substituted compounds show supplement stabilization and destabilization effects which cannot be described by  $\sigma$ -values. A linear free enthalpy relationship exists between 1 and 2. Under the conditions of measurement, II is more favored than 2I by 1.6 kcal/mole.

#### EINFÜHRUNG

Die Anile des Propiophenons II stehen in Lösung in einem von Substituenten R<sup>1</sup> abhängigen Gleichgewicht mit den Enaminen 1E.<sup>3</sup>

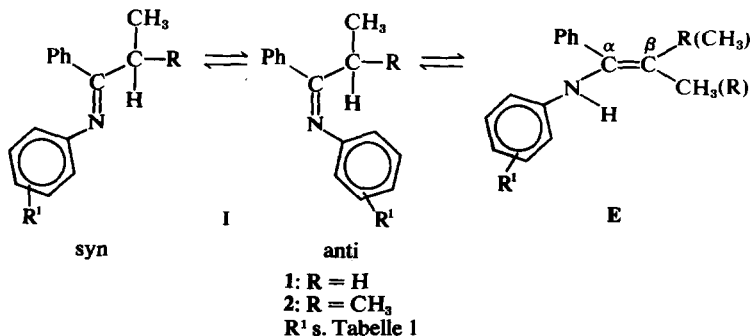
Um den Einfluss eines Substituenten am Stickstoff auf die Gleichgewichtslage imin-enamin-tautomerer Systeme zu erfassen, haben wir eine Reihe substituierter Verbindungen vom Typ 1 hergestellt und NMR-spektroskopisch vermessen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse haben wir an den ebenfalls tautomerisierenden Verbindungen 2 überprüft.

#### ERGEBNISSE

Die Verbindungen 1 und 2 wurden durch sauer katalysierte Kondensation aus Keton- und Anilin-

komponente erhalten. Die Kondensation mit Propiophenon führt dabei meist zu den Schiff'schen Basen II, kenntlich an den Signalen der Äthylgruppe (CH<sub>3</sub>: 1.00–1.15 ppm (t); CH<sub>2</sub>: 2.5–2.9 ppm (q)).\* Neben diesen Hauptsignalen beobachtet man in allen Fällen das Triplet einer zweiten CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-Gruppe geringer Intensität bei tieferem Feld (relative chemische Verschiebung für 1gI bei 30° 0.26 ppm). Es wird nicht durch noch vorhandenes Propiophenon hervorgerufen, sondern es liegt syn-anti-Isomerie vor, denn bei Temperaturerhöhung erfolgt Koaleszenz. Das stark überwiegende Isomere hat anti-Konfiguration.<sup>4</sup> Die Enamine 1E lassen sich an dem Dublett der CH<sub>3</sub>-Gruppe zwischen 1.6 und 1.9 ppm (*J* = 5 Hz) nachweisen. Das Signal des Vinylprotons, ein Quartett zwischen 5.5 und 6 ppm lässt sich nur bei relativ hohen Enaminanteilen identifizieren. Hinweise auf

\*In Nitrobenzol-d<sub>5</sub>.



*cis-trans*-Isomerie der Enaminform wurden nicht gefunden, die Konfiguration an der Doppelbindung ist unbekannt.\*

Die Kondensationsprodukte mit iso-Butyrophenon waren gelbe bis rote Öle, die aus einem Gemisch von 2I und 2E bestanden.

Für 2I findet man das Signal einer iso-Propylgruppe ( $\text{CH}_3$ : 1.2–1.3 ppm) (d), CH: 3–3.15 ppm (sept). Ein sehr stark verbreitertes Dublett geringer Intensität bei höherem Feld (relative chemische Verschiebung für 1gI bei 2.5° 0.1 ppm), das sich beim Abkühlen verschärft, zeigt ebenfalls *syn-anti*-Isomerie an. Das stark überwiegende Isomere besitzt im Gegensatz zu 1I *syn*-Konfiguration.<sup>4</sup>

Die beiden Methylgruppen von 2E erscheinen in Nitrobenzol als breites Singulett zwischen 1.75 und 2 ppm. Im Brombenzol und Benzol findet man zwei Signale gleicher Intensität. Das Signal des NH-Protons ist nur bei hohen Enamingehalten als breites Singulett zwischen 5.5 und 6.3 ppm nachweisbar.

Daneben tritt manchmal noch das Signal einer Verunreinigung unbekannter Konstitution auf (Singulett bei 1.6 ppm), deren Konzentration bei längerem Stehen in Nitrobenzol- $d_5$  zunimmt. Es wurde sichergestellt, dass die Lage des Imin-Enamin-Gleichgewichtes von der Konzentration der Verunreinigung unabhängig ist.

Die Isomerenverhältnisse für 1 wurden durch Vergleich der elektronisch bestimmten Flächen unter den Signalen der  $\text{CH}_3$ -Gruppe in 1E und der  $\text{CH}_2$ -Gruppe in 1I bestimmt. War letztere durch andere Signale überlagert, wurde das Signal der  $\text{CH}_3$ -Gruppe in 1I herangezogen. Bei 2 wurden die Signale der  $\text{CH}_3$ -Gruppen in den Tautomeren benutzt. Eine Bestimmung des Verhältnisses der *syn-anti*-Isomeren von 1I und 2I war nicht möglich, da bei der gewählten Messtemperatur Koaleszenz erfolgte. Es wurden 10–20 Integrationen<sup>†</sup> durchgeführt. Der zufällige Messfehler, ausgedrückt als prozentuale Standardabweichung des Logarithmus

der Gleichgewichtskonstanten, beträgt dann maximal 1%. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

#### DISKUSSION

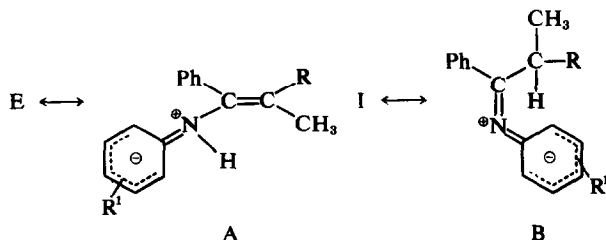
Die Lage eines Tautomeriegleichgewichtes wird durch die relativen Energieinhalte beider Tautomerer bestimmt. Änderungen eines mesomer wirkenden Substituenten R am  $\beta$ -Kohlenstoff in E beeinflussen vorwiegend den Energieinhalt der Enaminform, da in I die Konjugation unterbrochen ist.<sup>16</sup> Bei mesomeren Substituenten am Stickstoff ist dagegen eine Wechselwirkung in beiden Tautomeren möglich.

1E und 2E sind N-Vinyl-aniline.<sup>3</sup> Für solche Verbindungen ist eine starke Wechselwirkung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff mit dem N-Arylkern nachgewiesen (A).<sup>5,6</sup>

Andererseits sind 1I und 2I alkylierte Benzalaniline. Für Benzalanilin ist in jüngster Zeit eine Delokalisierung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff in den Anilining (B) bei Berechnungen angenommen,<sup>7–10</sup> aber auch durch experimentelle Ergebnisse wahrscheinlich gemacht worden.<sup>11</sup> Voraussetzung ist hierfür, dass der Anilining aus der C=N-Doppelbindungsebene herausgedreht wird. Der Verdrillungswinkel in Benzalanilin beträgt im festen Zustand und vermutlich auch in Lösung 55°,<sup>12</sup> im Gaszustand wird ein Wert von 90° diskutiert.<sup>13</sup>

Beteiligung der Grenzformen A bzw. B am Grundzustand bedeutet gleichsinnige Stabilisierung beider Tautomerer durch R<sup>1</sup>. Allerdings ist anzunehmen, dass  $\delta_{\text{N}}$ <sup>14</sup> im Enamin größer ist als im Imin. In ersterem besetzt das Elektronenpaar am Stickstoff vermutlich<sup>‡</sup> wie in den entsprechenden Anilinen<sup>15</sup> ein  $\text{sp}^3$ -Orbital, das je nach Substituent R<sup>1</sup> mehr oder weniger *p*-Charakter annimmt,<sup>16,17</sup> in den Iminen dagegen ein  $\text{sp}^2$ -Orbital.

Die Werte in Tabelle 1 bestätigen diese Vorstel-



\*Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen durchgeführte Untersuchungen an <sup>15</sup>N-markiertem 1gE in DMSO- $d_6$  ergaben eine Kopplung zwischen <sup>15</sup>N und Vinylproton von 5.1 Hz, die eine *trans*-Stellung anzeigt.

†Spektrum gedehnt auf 5 (2) Hz/cm, Integrationsgeschwindigkeit 10 (4) Hz/sec.

‡Erste Messungen der <sup>15</sup>NH-Kopplung haben gezeigt, daß sein *p*-Charakter in N-Vinylanilinen erheblich grösser als in Anilin selbst ist.<sup>14</sup>

lung. Sowohl in 1 als auch in 2 beobachtet man eine Zunahme des Enamingehaltes mit steigender Elektronegativität von R<sup>1</sup>. Die durch A ausgedrückte Wechselwirkung von R<sup>1</sup> ist also dominierend. Daher ist es zulässig, den Einfluss von R<sup>1</sup> auf das Gleichgewicht nur in Form der Beeinflussung des Energieinhaltes der Enaminform zu diskutieren. Dann aber ist es naheliegend, eine lineare freie Enthalpiebeziehung zwischen  $\lg K_E$ - und  $\text{p}K_A$ -

Tabelle 1. Tautomeriegleichgewicht der Verbindungen 1 und 2<sup>a</sup>

Nr.	R	1			2		
		%E <sup>b</sup>	K <sub>E</sub>	lgK <sub>E</sub>	%E <sup>b</sup>	K <sub>E</sub>	lgK <sub>E</sub>
a	4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	— <sup>c</sup>	—	—	8·97	0·099	—1·006
b	4-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2·17	0·022	—1·650	19·66	0·245	—0·612
c	4-OCH <sub>3</sub>	1·60	0·016	—1·790	12·18	0·139	—0·858
d	4-CH <sub>3</sub>	2·99	0·031	—1·512	21·47	0·273	—0·563
e	4-F	2·41	0·025	—1·607	21·00	0·242	—0·575
f	3-CH <sub>3</sub>	3·99	0·042	—1·381	28·86	0·406	—0·392
g	H	3·86	0·040	—1·396	30·46	0·438	—0·359
h	3-OCH <sub>3</sub>	4·14	0·043	—1·364	35·24	0·544	—0·264
i	4-Cl	5·67	0·060	—1·220	36·83	0·538	—0·234
j	4-Br	5·30	0·056	—1·352	36·09	0·565	—0·248
k	3-F	7·43	0·080	—1·095	40·04	0·668	—0·175
l	3-Br	7·00	0·075	—1·123	42·88	0·751	—0·125
m	3-NO <sub>2</sub>	10·72	0·120	—0·921	57·40	1·356	0·132
n	4-CN	27·52	0·380	—0·420	73·37	2·755	0·440
o	4-NO <sub>2</sub>	38·88	0·636	—0·196	90·32	9·334	0·970

<sup>a</sup>In Nitrobenzol-d<sub>5</sub> bei 60°. Die Gleichgewichtseinstellung wurde durch Kontrollmessungen verfolgt. Nach 5–6 Tagen war das Gleichgewicht in der Regel erreicht.

<sup>b</sup>Verhältnis Enamin zu Imin (*syn* + *anti*)

<sup>c</sup>Kein Enamin mehr nachweisbar.

Wert der Aniline zu vermuten, denn beide Grössen werden durch analoge Wechselwirkungen beeinflusst. Eine Korrelation mit den in Lit.<sup>18</sup> zusammengestellten Werten ergibt allerdings relativ unbefriedigende Resultate ( $r = 0·967, 0·969$ ;  $s = 0·101, 0·115$ ).

Der Grund wird bei einer Hammettanalyse der Gleichgewichtsverhältnisse klar. Versucht man, eine  $\rho\sigma$ -Korrelation durchzuführen, erhält man die in Tab. 2 aufgeführten Ergebnisse. Bei Einbeziehung aller Substituenten resultiert eine grobe lineare Korrelation mit mässigen<sup>20</sup> Korrelationskoeffizienten und relativ grossen Standardabweichungen (Nr. 1 und 2). Berücksichtigt man nur die *m*-substituierten Derivate, verbessern sich Korrelationskoeffizient und Standardabweichung deutlich (Nr. 3 und 4). In Abb 1 sind die Verhältnisse dargestellt.

Es zeigt sich, dass die Verbindungen mit einem mesomeren Donatorsubstituenten in *p*-Position negativere, diejenigen mit einem mesomeren Ak-

zeptorsubstituenten positivere  $lgK_E$ -Werte aufweisen, als nach der Steigung der *m*-Geraden zu erwarten wäre. *p*-Substituenten mit geringen mesomeren Effekten (Cl, Br, CH<sub>3</sub>) liegen dagegen praktisch auf der *m*-Geraden. Bezieht man sie mit in die Korrelationsrechnung ein, ergeben sich nur geringe Änderungen (Nr. 5 und 6). Bei den vorliegenden imin-enamin-tautomeren Verbindungen tritt also eine zusätzliche mesomere Wechselwirkung auf.

Das ist nicht überraschend, denn für das Anilinsystem ist dies zumindest für Akzeptorsubstituenten in *p*-Stellung schon lange bekannt.<sup>21</sup> Im vorliegenden Fall lässt sich die zusätzliche Donator-Akzeptorwechselwirkung allerdings nicht mehr durch die  $\sigma^-$ -Werte erfassen (s. Abb 1), wie es für Anilin noch möglich ist.<sup>22</sup> Das bedeutet, dass der Stickstoff in *N*-Vinyl-anilinen bessere Donatoreigenschaften besitzt als im Anilin selbst, und daher die mesomeren Wechselwirkungen grösser sind.

Tabelle 2. Ergebnisse der Korrelationsrechnungen für  $lgK_E = \rho\sigma + b^a$ 

Nr.	Einbezogene Verbindungen	Verbindungstyp		b	r <sup>b</sup>	s <sup>c</sup>
1	alle	1	0·943	—1·44	0·972	0·111
2	alle	2	0·981	—0·44	0·971	0·124
3	nur <i>m</i> -Derivate	1	0·657	—1·38	0·974	0·049
4	nur <i>m</i> -Derivate	2	0·652	—0·36	0·991	0·028
5	alle ausser a, c, e, n, o	1	0·690	—1·40	0·968	0·057
6	alle ausser a, c, e, n, o	2	0·707	—0·39	0·988	0·034

<sup>a</sup>Es wurden die in Lit.<sup>19</sup> angegebenen  $\sigma$ -Werte verwendet, ausser für 4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (—0·60); 4-CN (1·00) und 4-NO<sub>2</sub> (1·27).

<sup>b</sup>Korrelationskoeffizient.

<sup>c</sup>Standardabweichung.

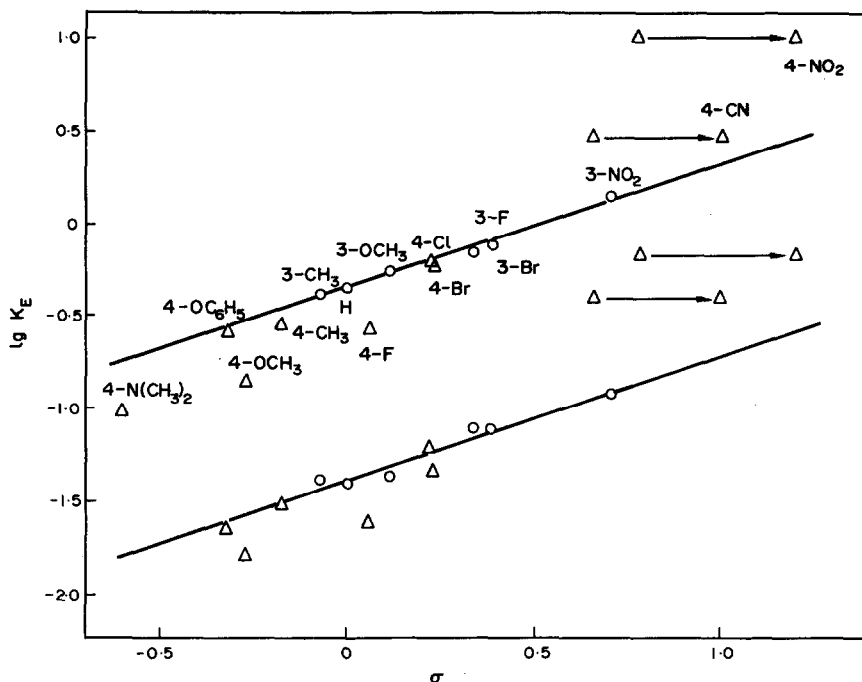


Abb 1. Hammettabhängigkeit des Imin-Enamin-Gleichgewichtes bei 1 (untere Gerade) und 2 (obere Gerade).

Damit in Einklang steht der Befund, dass Donatorsubstituenten in *p*-Stellung von E eine stärker destabilisierende Wirkung haben, als in den Anilinen. Denn während sich letztere noch durch die normalen  $\sigma$ -Werte beschreiben lassen,<sup>22</sup> ist dies bei 1E und 2E nicht mehr möglich. Der bekannten stabilisierenden Donator-Akzeptor-Wechselwirkung ist somit eine destabilisierende Donator-Donator-Wechselwirkung gegenüberzustellen.

Benutzt man eine empfindlichere Sonde als die  $pK_A$ -Werte, lässt sich letztere auch im Anilinsystem nachweisen. So ist sie für den stärker pyramidalen Charakter der Bindungen am Stickstoff in 4-Fluoranilin im Vergleich zu Anilin verantwortlich gemacht<sup>23</sup> und jüngst auch berechnet worden.<sup>24</sup>

Das zunächst überraschende Ergebnis, dass die  $lgK_E$ -Werte nicht durch die  $pK_A$ -Werte der Aniline beschreibbar sind, beruht somit auf der im Vergleich zu Anilinen stärkeren Empfindlichkeit der Enamine 1E und 2E gegenüber mesomeren Wechselwirkungen. Da dieser Effekt in *m*-Derivaten nicht auftreten kann, beobachtet man für sie erwartungsgemäss eine gute lineare Beziehung zwischen  $lgK_E$  und  $pK_A$ -Werten. Die Geradengleichungen lauten:

$$lgK_{1E} = -0.224 \cdot pK_A - 0.354 \quad (r = -0.982; \quad s = 0.042)$$

\*Bei 100 MHz sind die Signale der CH<sub>3</sub>-Gruppen einzeln bestimmbar.

$$lgK_{2E} = -0.215 \cdot pK_A + 0.628 \quad (r = -0.983; \quad s = 0.039)$$

Die beiden *m*-Geraden in Abb 1 haben nahezu identische Steigungen,  $\delta_{R_1}$  ist also in beiden Systemen gleich. Wenn dies auch für  $\delta_{R_2}$  gilt, sollte eine lineare freie Enthalpiebeziehung zwischen den beiden Systemen bestehen. Die Korrelationsrechnung ergibt  $lgK_{2E} = 1.02 \lgK_{1E} + 1.04$  ( $r = 0.984$ ;  $s = 0.084$ ).

Die Einführung einer zweiten Methylgruppe in  $\beta$ -Stellung begünstigt die Enaminform somit um einen vom R<sup>1</sup> unabhängigen (Steigung praktisch = 1) konstanten Betrag, der unter den Messbedingungen 1.6 kcal/Mol beträgt. Der Effekt kann durch eine Enaminstabilisierung oder eine Imindestabilisierung hervorgerufen werden.

Einmal werden allgemein Doppelbindungen durch Methylgruppen stabilisiert.<sup>25</sup> Andererseits hat in II das überwiegende Isomere *anti*- in 2I dagegen *syn*-Konfiguration. Es treten in 2I offenbar sterische Wechselwirkungen auf, die insgesamt zu einer Destabilisierung führen. Um sie energetisch zu erfassen, haben wir das *syn-anti*-Verhältnis von 1gI gemessen.\* Man findet bei 30° in Nitrobenzol-d<sub>5</sub> 93.45% der *anti*-Form, die somit um 1.6 kcal energieärmer ist, als die *syn*-Form. Nimmt man an, dass die *syn*-Formen von II und 2I wegen der in beiden ähnlichen sterischen Wechselwirkungen etwa den gleichen Energieinhalt besitzen, so ergibt sich für 2gI (unter den obigen Bedin-

ungen bei 2·5° 85-79% *syn*-Form) eine Destabilisierung um etwa 1·6 kcal.

Die gute Übereinstimmung zwischen beiden Werten zeigt, dass die gefundene Begünstigung von 2E auf einer Destabilisierung von 2I beruht. Ein stabilisierender Einfluss der Methylgruppe auf die Enaminform ist dagegen nicht nachweisbar. Dies ist verständlich, denn der die Doppelbindung stabilisierende Effekt der Methylgruppe (etwa 2·3 kcal/Mol)<sup>25</sup> wird in Enoläthern durch einen destabilisierende Konjugationseffekt von 1·7 kcal/Mol schon nahezu aufgehoben.<sup>25</sup> Letzterer sollte in Enaminen noch grösser sein.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die NMR-Messungen wurden mit einem Gerät A60 der Fa. Varian (Temperaturregelung V60/40) durchgeführt. Die Substanzen wurden unter Argon in die Proberöhrchen eingefüllt und mit Hartparaffin versiegelt.

Die Fehlerrechnung und die Korrelationsrechnungen wurden mit einem nach Lit.<sup>26</sup> geschriebenen Programm auf einer Olivetti Programma P101 ausgeführt.

Die Darstellung der bisher nicht beschriebenen Verbindungen erfolgte nach der in Lit.<sup>3</sup> angegebenen Methode A. Die Ausbeuten sind nicht optimiert. Die Kondensationsprodukte sind, soweit es sich um reine Imine handelt, meist fest und unter Argon bei -15° haltbar, während die öligen Imin-Enamin-Gemische sich unter diesen Bedingungen nach einigen Wochen zersetzen.

*Propiophenon-4-dimethylaminophenylimin* (1aI) gelbes Öl (Kp.<sub>0.1</sub> = 145-156°), das langsam kristallisiert. Schmp. 53-56°. Ausbeute 42·8%. (C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (252·4) Ber: C, 80·91; H, 7·99; Gef: C, 80·89; H, 8·11%.)

*Propiophenon-4-phenoxyphenylimin* (1bI) gelbe Kristalle vom Schmp. 91-93°, Ausbeute 56·3%. (C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>NO (301·4) Ber: C, 83·69; H, 6·36; Gef: C, 83·97; H, 6·51%.)

*Propiophenon-4-methylphenylimin* (1dI) farbloses Öl vom Kp.<sub>0.2</sub> 112-116°, das langsam kristallisiert, farblose Kristalle vom Schmp. 64-66° (72<sup>27</sup>), Ausbeute 50·2%. (C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N (223·3) Ber: C, 86·05; H, 7·67; Gef: C, 85·91; H, 7·77%.)

*Propiophenon-4-fluorphenylimin* (1eI) farblose Kristalle vom Schmp. 84-86°, Ausbeute 56·2%. (C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>NF (227·3) Ber: C, 79·26; H, 6·21; Gef: C, 78·81; H, 6·30%.)

*Propiophenon-3-methylphenylimin* (1fI) schwach gelbes Öl vom Kp.<sub>0.1</sub> 108-115°, Ausbeute 45·6%. (C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N (223·3) Ber: C, 86·05; H, 7·67; Gef: C, 85·76; H, 7·73%.)

*Propiophenon-3-methoxyphenylimin* (1hI) gelbes Öl vom Kp.<sub>0.1</sub> 140-144°, das langsam kristallisiert, schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 47-48°, Ausbeute 45·6%. (C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (239·6) Ber: C, 80·30; H, 7·16; Gef: C, 80·40; H, 7·23%.)

*Propiophenon-4-bromphenylimin* (1jI) farblose Kristalle vom Schmp. 85-87°, Ausbeute 51·1%. (C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>NBr (288·2) Ber: C, 62·52; H, 4·90; Gef: C, 62·13; H, 4·99%.)

*Propiophenon-3-fluorphenylimin* (1kI) schwach gelbes Öl vom Kp.<sub>0.1</sub> 95-97°, Ausbeute 22·1%. (C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>NF (227·3) Ber: C, 79·26; H, 6·21; Gef: 79·00; H, 6·15%.)

*Propiophenon-3-bromphenylimin* (1lI) farbloses Öl vom Kp.<sub>0.05</sub> 115-122°, das zu farblosen Kristallen vom Schmp. 36-38° erstarrt, Ausbeute 36·1%. (C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>NBr (288·2) Ber: C, 62·52; H, 4·90; Gef: C, 63·09; H, 4·77%.)

*Propiophenon-3-nitrophenylimin*, (1-Phenyl-2-methylvinyl)-(3-nitrophenyl)-amin (1m) gelbrotes Öl vom Kp.<sub>0.01</sub> 150-165°, das zu gelbem ImI vom Schmp. 63-68° erstarrt,

Ausbeute 34·9%. (C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (254·3) Ber: C, 70·85; H, 5·55; Gef: C, 69·72; H, 5·58%.)

*Propiophenon-4-cyanphenylimin*, (1-Phenyl-2-methylvinyl)-(4-cyanphenyl)-amin (1n) farbloses Öl vom Kp.<sub>0.2</sub> 127-147°, das zum farblosen ImI vom Schmp. 69-71° erstarrt, Ausbeute 36·5%. (C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (234·3) Ber: C, 82·02; H, 6·02; Gef: C, 81·80; H, 6·05%.)

*Propiophenon-4-nitrophenylimin*, (1-Phenyl-2-methylvinyl)-(4-nitrophenyl)-amin (1o) rotes Öl vom Kp.<sub>0.001</sub> 152-158°, das zu gelbem ImI vom Schmp. 66-71° erstarrt, Ausbeute 28·3%. (C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (254·3) Ber: C, 70·85; H, 5·55; Gef: C, 70·83; H, 5·55%.)

*iso-Butyrophenon-4-dimethylaminophenylimin* (2aI) gelbes Öl vom Kp.<sub>0.0005</sub> 120-130°, das zu gelben Kristallen vom Schmp. 59-61° erstarrt, Ausbeute 36%. (C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub> (266·4) Ber: C, 81·16; H, 8·32; Gef: C, 80·07; H, 8·37%.)

*iso-Butyrophenon-4-phenoxyphenylimin*, (1-Phenyl-2,2-dimethylvinyl)-(4-phenoxyphenyl)-amin (2b) gelbes Öl vom Kp.<sub>0.0005</sub> 130-150°, Ausbeute 38·7%. (C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>NO (315·4) Ber: C, 83·77; H, 6·71; Gef: C, 83·77; H, 6·79%.)

*iso-Butyrophenon-4-methoxyphenylimin*, (1-Phenyl-2,2-dimethylvinyl)-(4-methoxyphenyl)-amin (2c) gelbes Öl vom Kp.<sub>0.05</sub> 117-129°, Ausbeute 75·1%. (C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO (253·4) Ber: C, 80·60; H, 7·56; Gef: C, 80·71; H, 7·65%.)

*iso-Butyrophenon-4-methylphenylimin*, (1-Phenyl-2,2-dimethylvinyl)-(4-methylphenyl)-amin (2d) gelbes Öl vom Kp.<sub>0.1</sub> 98-101°, Ausbeute 63·2%. (C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N (237·3) Ber: C, 86·03; H, 8·07; Gef: C, 86·32; H, 8·14%.)

*iso-Butyrophenon-4-fluorphenylimin*, (1-Phenyl-2,2-dimethylvinyl)-(4-fluorphenyl)-amin (2e) gelbes Öl vom Kp.<sub>0.05</sub> 88-90°, Ausbeute 58·2%. (C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>NF (241·3) Ber: C, 79·64; H, 6·68; Gef: C, 79·88; H, 6·83%.)

*iso-Butyrophenon-3-methylphenylimin*, (1-Phenyl-2,2-dimethylvinyl)-(3-methylphenyl)-amin (2f) gelbes Öl vom Kp.<sub>0.0005</sub> 82-84°, Ausbeute 48·6%. (C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N (237·3) Ber: C, 86·03; H, 8·07; Gef: C, 86·42; H, 8·08%.)

*iso-Butyrophenon-phenylimin*, (1-Phenyl-2,2-dimethylvinyl)-phenyl-amin (2g) gelbes Öl vom Kp.<sub>0.001</sub> 88-90°, Ausbeute 63·5%. (C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N (223·3) Ber: C, 86·05; H, 7·67; Gef: C, 85·51; H, 7·78%.)

*iso-Butyrophenon-3-methoxyphenylimin*, (1-Phenyl-2,2-dimethylvinyl)-(3-methoxyphenyl)-amin (2h) gelbes Öl vom Kp.<sub>0.005</sub> 96-105°, Ausbeute 67·1%. (C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO (253·4) Ber: C, 80·60; H, 7·56; Gef: C, 80·47; H, 7·59%.)

*iso-Butyrophenon-4-chlorphenylimin*, (1-Phenyl-2,2-dimethylvinyl)-(4-chlorphenyl)-amin (2i) gelbes Öl vom Kp.<sub>0.5</sub> 110-125°, Ausbeute 32·1%. (C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>NCl (257·8) Ber: C, 74·55; H, 6·26; Gef: C, 74·48; H, 6·28%.)

*iso-Butyrophenon-4-bromphenylimin*, (1-Phenyl-2,2-dimethylvinyl)-(4-bromphenyl)-amin (2j) gelbes Öl vom Kp.<sub>0.0005</sub> 103-106°, Ausbeute 44·8%. (C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>NBr (302·2) Ber: C, 63·59; H, 5·34; Gef: C, 63·85; H, 6·08%.)

*iso-Butyrophenon-3-fluorphenylimin*, (1-Phenyl-2,2-dimethylvinyl)-(3-fluorphenyl)-amin (2k) gelbes Öl vom Kp.<sub>0.001</sub> 105-106°, Ausbeute 18·3%. (C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>NF (241·3) Ber: C, 79·60; H, 6·68; Gef: C, 79·31; H, 6·73%.)

*iso-Butyrophenon-3-bromphenylimin*, (1-Phenyl-2,2-dimethylvinyl)-(3-bromphenyl)-amin (2l) gelbes Öl vom Kp.<sub>0.0005</sub> 96-98°, Ausbeute 45·2%. (C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>NBr (302·2) Ber: C, 63·59; H, 5·34; Gef: C, 64·37; H, 6·86%.)

*iso-Butyrophenon-3-nitrophenylimin*, (1-Phenyl-2,2-dimethylvinyl)-(3-nitrophenyl)-amin (2m) rotes Öl vom Kp.<sub>0.0005</sub> 125-130°, Ausbeute 34·5%. (C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (268·3) Ber: C, 71·62; H, 6·01; Gef: C, 71·86; H, 6·66%.)

*iso-Butyrophenon-4-cyanphenylimin*, (1-Phenyl-2,2-dimethylvinyl)-(4-cyanphenyl)-amin (2n) gelbes Öl vom Kp.<sub>0.0005</sub> 147-165°, Ausbeute 46·8%. (C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (248·3)

Ber: C, 82.22; H, 6.50; Gef: C, 82.10; H, 6.61%.)

iso-Butyrophenon-4-nitrophenylimin, (1-Phenyl-2,2-dimethyl-vinyl)-(4-nitrophenyl)-amin (20) rotes Öl vom  $K_p$ -0.01 165–178°, Ausbeute 32.3%. ( $C_{16}H_{16}N_2O_2$  (268.3) Ber: C, 71.62; H, 6.01; Gef: C, 71.06; H, 6.29%.)

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung.

#### LITERATUR

- <sup>1a</sup>Vinylamine XIII: H. Ahlbrecht und G. Papke, *Tetrahedron Letters* 4443 (1972); <sup>b</sup>Vinylamine XII: H. Ahlbrecht, H. Hanisch, W. Funk und R. D. Kalas, *Tetrahedron* 28, 5481 (1972).
- <sup>2</sup>Aus der Dissertation S. Fischer, Universität Giessen (1971).
- <sup>3</sup>H. Ahlbrecht und S. Fischer, *Tetrahedron* 26, 2837 (1970).
- <sup>4</sup>H. Ahlbrecht, *Tetrahedron Letters* 4491 (1972).
- <sup>5</sup>W. D. Gurowitz und M. A. Joseph, *J. Org. Chem.* 32, 3289 (1967).
- <sup>6</sup>Y. Shvo, E. C. Taylor und J. Bärtulin, *Tetrahedron Letters* 3259 (1967).
- <sup>7</sup>V. I. Minkin, Yu. A. Zhdanov, E. A. Medyantzeva und Yu. A. Ostroumov, *Tetrahedron* 23, 3651 (1967).
- <sup>8</sup>E. Haselbach und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 51, 16 (1968).
- <sup>9</sup>H. B. Bürgi und J. D. Dunitz, *Ibid.* 54, 1255 (1971).
- <sup>10</sup>M. Shanshal, *Tetrahedron* 28, 61 (1972).
- <sup>11</sup>V. I. Minkin und E. A. Medyantzeva, *Zh. Obsch. Khim.* 35, 1956 (1965), zitiert nach *Chem. Abstr.* 64, 6468e (1966).
- <sup>12</sup>H. B. Bürgi und J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 53, 1747 (1970).
- <sup>13</sup>D. Pitea und D. Grasso, *Spectrochim. Acta* 27A, 739 (1971).
- <sup>14</sup>J. E. Leffler und E. Grunwald, *Rates and Equilibria of Organic Reactions* Wiley, New York (1963).
- <sup>15</sup>M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, p. 406. McGraw-Hill, New York (1969).
- <sup>16</sup>T. Axenrod, P. S. Pregosin, M. S. Wieder, E. D. Becker, R. B. Bradley und G. W. A. Milne, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6536 (1971).
- <sup>17</sup>J. W. Eastes, M. H. Aldridge, R. R. Minesinger und M. J. Kamlet, *J. Org. Chem.* 36, 3847 (1971).
- <sup>18</sup>M. J. Kamlet und R. R. Minesinger, *Ibid.* 36, 610 (1971).
- <sup>19</sup>D. H. McDaniel und H. C. Brown, *Ibid.* 23, 420 (1958).
- <sup>20</sup>H. H. Jaffé, *Chem. Rev.* 53, 191 (1953).
- <sup>21</sup>L. P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*. McGraw-Hill, New York (1940).
- <sup>22</sup>J. Clark und D. D. Perrin, *Quart. Rev.* 18, 295 (1964).
- <sup>23</sup>A. Hastie, D. G. Lister, R. L. McNeil und J. K. Tyler, *Chem. Commun.* 108 (1970).
- <sup>24</sup>W. J. Hehre, L. Radom und J. A. Pople, *J. C. S. Chem. Commun.* 669 (1972).
- <sup>25</sup>S. J. Rhoads und E. E. Waali, *J. Org. Chem.* 35, 3358 (1970).
- <sup>26</sup>K. Doerffel, *Z. Analyt. Chem.* 185, 1 (1962).
- <sup>27</sup>G. Reddelien, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 47, 1364 (1914).