

VINYLAMINE—XVI¹

UNTERSUCHUNG DER SUBSTITUENTENABHÄNGIGKEIT DER IMIN-ENAMIN-TAUTOMERIE AN β -ARYL- β -METHYL-VINYLN-ARYL-AMINEN

H. AHLBRECHT,^{2*}† J. BLECHER,³ H. HANISCH,⁴ G. PAPKE,⁵ und M. TH. REINER
 Fachbereich Chemie der Universität Giessen

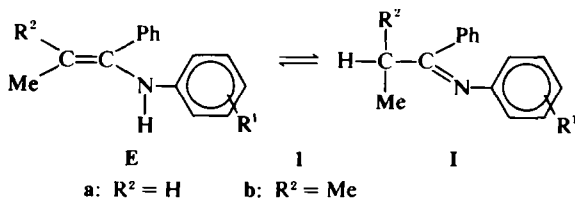
(Received in Germany 14 March 1973; Received in the UK for publication 14 April 1973)

Zusammenfassung—Die Gleichgewichtslage der imin-enamin-tautomeren Verbindungen 2–4 wird angegeben. Ihre Substituentenabhängigkeit von R¹ ist nur für die *m*-substituierten Anilinderivate mit den σ -Werten beschreibbar. Bei den *p*-Derivaten beobachtet man Abweichungen, die sich durch die σ_M -Werte erfassen lassen. Das ermöglicht eine einheitliche Beschreibung aller bisher unter diesem Aspekt untersuchten iminamin-tautomeren Systeme 1–4. Das der Tautomerie überlagerte *cis-trans*-Gleichgewicht der Enaminform ist nahezu unabhängig vom Substituenten im Anilinrest.

Abstract—The equilibrium position of the imine-enamine-tautomeric compounds 2–4 has been determined. The substituent dependence on R¹ can be described by σ -values only in the case of *m*-substituted aniline derivatives. With *p*-derivatives deviations are observed, which can be accounted for by use of σ_M -values. Therefore it is possible to describe homogeneously all the imine-enamine-tautomeric systems 1–4 investigated. The *cis-trans*-equilibrium of the enamine tautomer which overlays the imine-enamine-tautomerism is nearly independent of the substituent in the aniline residue.

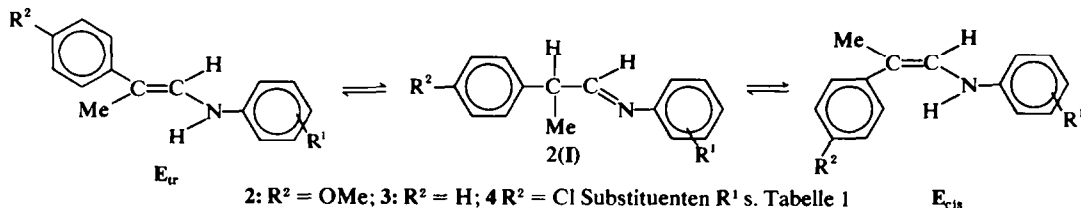
EINFÜHRUNG

Bei der Untersuchung von tautomeriefähigen N-Aryl-vinylaminen des Typs 1E liess sich der Einfluss des Substituenten R¹ auf die Gleichgewichtslage nicht durch die Hammett'schen σ -Werte beschreiben. Bei Substituenten in 4-Stellung traten unabhängig davon, ob es sich um Elektronendonatoren oder Akzeptoren handelte, Abweichungen vom Erwartungswert auf.⁶



Um festzustellen, ob es sich hierbei um ein an das System 1 gebundenes Phänomen handelt oder allgemein für tautomere N-Arylenamine typisch

†Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. F. Kröhnke, zu seinem 70. Geburtstag gewidmet.



ist, haben wir die Gleichgewichtslage der imin-enamin-tautomeren Verbindungen 2–4 in Abhängigkeit vom Substituenten R¹ untersucht.

ERGEBNISSE

Die Darstellung erfolgte nach bekannten Vorschriften.^{7,8} Alle Kondensationsprodukte fielen, wie die NMR-spektroskopische Analyse ergab,^{7,8} erwartungsgemäss⁷ als *trans*-Enamine 2E_{tr}–4E_{tr} an. In Lösung isomerisieren beziehungsweise tautomerisieren sie zu den *cis*-Enaminen 2E_{cis}–4E_{cis} und den Iminen 2I–4I.

Die Gleichgewichtsverhältnisse wurden wie in Lit.⁸ bestimmt. Die erhaltenen Messwerte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

DISKUSSION

Die Werte in Tabelle 1 zeigen, dass bei 2–4 wie bei 1⁶ mit steigender Elektronegativität von R¹ der Enamingehalt zunimmt und somit der gleiche Stabilisierungsmechanismus vorliegt.

Ferner lässt sich bei 2 und 3 analog 1 eine Hammett-Korrelation nur für die *m*-substituierten Derivate durchführen, wie Abb. 1 (für 3) und die

Tabelle 1. Tautomerie- und *cis-trans*-Gleichgewicht der Verbindungen 2, 3 und 4^a

Nr.	R ¹	%E ^b	K _E	lgK _E	%E _c ^c	K _{E_c}	lgK _{E_c}	%E _{tr} ^d	K _{E_{tr}}	lgK _{E_{tr}}	%E _{tr} ^e	K _{tr}	lgK _{tr}
2a	4-NMe ₂	54.1	1.177	0.071	16.9	0.203	-0.693	49.3	0.974	-0.012	82.8	4.800	0.681
2b ⁸	4-OMe	69.5	2.282	0.358	27.9	0.386	-0.413	65.5	1.896	0.278	83.1	4.910	0.691
2c	4-F	77.1	3.365	0.527	40.0	0.666	-0.177	73.0	2.708	0.433	80.2	4.053	0.608
2d	4-Me	85.5	5.887	0.770	52.7	1.113	+0.047	82.7	4.777	0.679	81.1	4.294	0.633
2e	H	89.2	8.217	0.915	60.9	1.558	0.193	87.0	6.663	0.824	81.1	4.285	0.632
2f	4-Cl	89.6	8.601	0.935	62.7	1.679	0.225	87.4	6.927	0.841	80.4	4.113	0.614
2g	4-Br	89.6	8.597	0.935	62.5	1.665	0.221	87.4	6.927	0.841	80.9	4.241	0.628
2h	3-Me	91.0	10.050	1.002	67.0	2.026	0.307	88.9	8.025	0.905	79.8	3.958	0.598
2i	3-OMe	89.9	8.921	0.950	62.2	1.644	0.216	87.9	7.278	0.862	81.6	4.435	0.647
2j	3-F	93.5	14.207	1.152	74.2	2.879	0.459	91.9	11.376	1.056	79.8	3.958	0.598
2k	3-Br	94.8	18.157	1.259	78.8	3.724	0.571	93.5	14.432	1.159	79.5	3.878	0.589
2l	3-CF ₃	94.5	17.315	1.238	79.2	3.815	0.582	93.1	13.493	1.130	77.9	3.533	0.548
2m	3-NO ₂	96.0	23.988	1.380	85.7	6.017	0.779	95.3	20.336	1.308	77.2	3.379	0.529
3a ⁷	4-NMe ₂	63.7	1.756	0.245	17.0	0.205	-0.689	60.8	1.551	0.191	88.3	7.511	0.876
3b ⁷	4-OMe	72.1	2.590	0.413	26.8	0.367	-0.435	69.0	2.223	0.347	85.8	6.052	0.782
3c ⁷	4-F	84.3	5.370	0.730	43.0	0.755	-0.122	82.2	4.624	0.665	85.9	6.108	0.786
3d ⁷	4-Me	87.9	7.247	0.860	50.7	1.029	0.013	86.1	6.215	0.794	85.8	6.034	0.781
3e ⁷	H	92.2	11.880	1.075	63.8	1.761	0.246	91.0	10.114	1.005	85.2	5.744	0.759
3f ⁷	4-Cl	91.7	11.086	1.045	64.6	1.828	0.262	90.2	9.253	0.966	83.6	5.087	0.706
3g ⁷	4-Br	91.8	11.189	1.049	66.6	1.997	0.300	90.2	9.191	0.963	83.0	4.898	0.690
3h	3-Me	91.6	10.932	1.039	62.5	1.665	0.221	90.3	9.267	0.967	84.7	5.556	0.745
3i ⁷	3-OMe	93.0	13.208	1.121	69.4	2.265	0.355	91.6	10.939	1.039	82.9	4.857	0.686
3j	3-F	94.3	16.652	1.222	74.4	2.910	0.464	93.2	13.671	1.136	82.1	4.596	0.662
3k ⁷	3-Br	94.2	16.390	1.215	74.9	2.984	0.475	93.1	13.395	1.127	81.8	4.483	0.652
3l	3-CF ₃	94.3	16.501	1.218	79.2	3.801	0.580	92.7	12.704	1.104	77.0	3.353	0.525
3m ⁷	3-NO ₂	96.4	26.556	1.424	79.6	3.901	0.591	95.7	22.441	1.351	84.9	5.636	0.751
4a	4-NMe ₂	68.1	2.134	0.329	13.9	0.162	-0.791	66.3	1.972	0.295	92.4	12.477	1.096
4b ⁸	4-OMe	80.2	4.040	0.606	27.5	0.380	-0.421	78.5	3.660	0.564	90.6	9.650	0.985
4c	4-F	86.6	6.676	0.825	44.6	0.825	-0.083	85.0	5.732	0.758	87.5	7.169	0.855
4d	4-Me	92.6	12.529	1.098	58.9	1.435	0.157	91.7	10.884	1.037	88.1	7.774	0.891
4e	H	93.1	13.417	1.128	62.8	1.70	0.230	92.1	11.717	1.069	87.3	6.979	0.844
4f	4-Cl	93.8	14.938	1.174	65.0	1.860	0.269	92.9	13.078	1.117	87.5	7.058	0.855
4g	4-Br	94.0	15.586	1.192	66.9	2.027	0.306	93.1	13.563	1.132	87.0	6.725	0.828
4h	3-Me	93.9	15.313	1.185	67.3	2.065	0.315	93.0	13.248	1.122	86.5	6.439	0.809
4i	3-OMe	94.5	17.131	1.234	70.4	2.401	0.380	93.6	14.730	1.168	86.0	6.154	0.789

^aIn Brombenzol-d₅ bei 60°. Die Prozentangaben sind aufgerundet.

^bGesamtgehalt an Enamin (E_{tr} + E_c) im Vergleich zum Imin.

^cGehalt an Enamin-*cis* im Vergleich zum Imin.

^dGehalt an Enamin-*trans* im Vergleich zum Imin.

^eGehalt an Enamin-*trans* im Vergleich zu Enamin-*cis*.

Korrelationsrechnung in Tabelle 2 zeigen. Für die *p*-substituierten Verbindungen* findet man auch hier weniger Enamin, als der σ -Wert erwarten lässt. Damit ist gezeigt, dass die destabilisierende "Donator-Donator-Wechselwirkung", die wir für den Effekt verantwortlich gemacht haben, auch bei 2E und 3E auftritt, und zwar in einem noch stärkeren Masse als bei 1E. Während man dort Destabilisierungen zwischen 300 und 500 cal/Mol etwa für die 4-Methoxyverbindungen findet, erreichen sie

bei 2 und 3 Größenordnungen von 800 cal/Mol (s. Abb 2). Ein Grund hierfür könnte darin bestehen, dass die Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln vorgenommen wurden.

Ferner zeigt sich, dass die Abweichungen $\Delta \lg K_E = \lg K_{E_{\sigma}} - \lg K_{E_{obs}}$ bei 2 und 3 für einen bestimmten Substituenten nahezu gleich sind. Sie sind umso grösser, je ausgeprägter die Donatoreigenschaften des Substituenten sind und lassen sich (s. Abb 2) in etwa durch die σ_M -Werte,¹⁰ die nur den mesomeren Effekt berücksichtigen, beschreiben. Dies stellt eine weitere Bestätigung unserer Interpretation dar. Ferner folgt daraus, dass sich der Einfluss von Donatorsubstituenten in *p*-Stellung auf das Imin-Enamin-Gleichgewicht in einfacher Weise vorhersagen lässt, wenn man den mesomeren Wechselwirkungen Rechnung trägt und statt gegen σ gegen $(\sigma + \sigma_M)$ † korreliert. Die Ergebnisse zeigen die Rechnungen 3–5 in Tabelle 2.

*R¹ ist immer ein Elektronendonator; für Akzeptor-substituenten ist das Gleichgewicht so stark zur Enaminform hin verschoben, dass es NMR-spektroskopisch nicht mehr sauber bestimmbar ist.

†Die von uns benutzte Gleichung $\lg K = \rho(\sigma + \sigma_M) + b$ ist die Näherung des allgemeinen Zwei-Parameteransatzes bei zwei Wechselwirkungs-mechanismen,¹³ wenn man ρ_1 gleich ρ_2 setzt: $\lg K = \rho_1\sigma_1 + \rho_2\sigma_2 + b$.

Tabelle 2. Ergebnisse der Korrelationsrechnungen für $\lg K_y = \rho(\sigma + \sigma_M) + b$

Nr.	Verbindung	y	Einbezogene					
			Verbindungen	(ρ)	b	r ^b	s ^c	n ^d
1	2	E	<i>m</i> -Derivate	0.608	0.962	0.945	0.063	7
2	3	E	<i>m</i> -Derivate	0.457	1.063	0.979	0.028	7
3	2	E	alle	0.720	0.924	0.986	0.065	13
4	3	E	alle	0.643	1.009	0.986	0.057	13
5	4	E	alle	0.719	1.182	0.980	0.067	9
6	1a	E	alle ^e	0.617	-1.345	0.993	0.056	12
7	1b	E	alle ^e	0.614	-0.324	0.990	0.072	13
8	2	E _{tr}	<i>m</i> -Derivate	0.622	0.865	0.954	0.058	7
9	2	E _{cta}	<i>m</i> -Derivate	0.746	0.240	0.943	0.079	7
10	3	E _{tr}	<i>m</i> -Derivate	0.437	0.985	0.950	0.043	7
11	3	E _{cta}	<i>m</i> -Derivate	0.522	0.276	0.957	0.047	7
12	2	E _{cta}	alle	0.791	0.222	0.988	0.066	13
13	3	E _{cta}	alle	0.744	0.215	0.985	0.069	13
14	4	E _{cta}	alle	0.911	0.302	0.988	0.066	9
15	2, 3, 4	E _{cta}	alle	0.750	0.241	0.956	0.116	35
16	2	E _{tr}	alle	0.715	0.832	0.987	0.062	13
17	3	E _{tr}	alle	0.623	0.931	0.983	0.062	13
18	4	E _{tr}	alle	0.697	1.119	0.979	0.068	9

^eEs wurden die in Lit.⁹ und Lit.¹⁰ angegebenen σ - und σ_M -Werte verwendet. (σ_M für N(CH₃)₂ wurde zu -0.700 berechnet).¹⁰ Für Akzeptorsubstituenten wurden die σ^- -⁹ und σ_M^- -Werte¹⁰ verwendet. Für *m*-Derivate wurde $\sigma_M = 0$ gesetzt.

^bKorrelationskoeffizient.

^cStandardabweichung.

^dZahl der Werte.

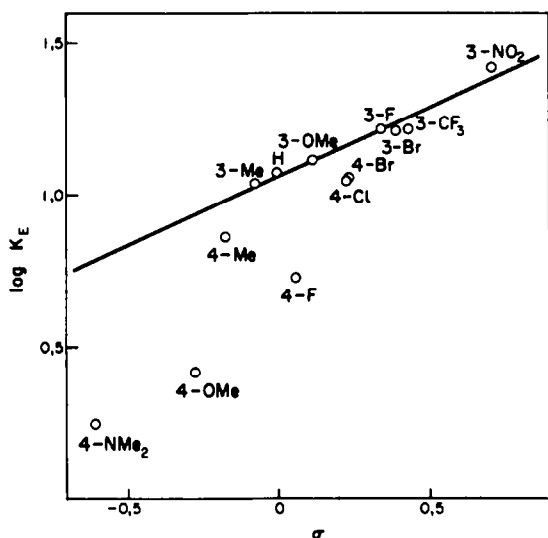


Abb. 1. Hammett-Abhängigkeit des Imin-Enamin-Gleichgewichtes der Verbindungen 3 in Brombenzol-d₅ bei 60°.

Man erhält in allen Fällen bessere Korrelationen, als für die *m*-Derivate allein. Dass dieser Ansatz nicht nur auf die Verbindungen vom Typ 2–4 beschränkt ist, geht aus den analogen Rechnungen für 1 hervor (Nr. 6 und 7 in Tabelle 2). In diesen Fällen lassen sich auch *p*-ständige Akzeptor-

substituenten wie Nitro und Cyan mit einbeziehen, wenn man statt σ und δ_M die σ^- - und σ_M^- -Werte¹⁰ einsetzt. Damit dürften die Gleichgewichtslagen für tautomere N-Arylenamine allgemein vorher-sagbar sein.

Die somit erneut belegte Tatsache, dass N-Aryl-vinyl-amine auf mesomere Wechselwirkungen empfindlicher reagieren, als die entsprechenden Aniline selbst,⁶ dürfte unseres Erachtens mit dem höheren *p*-Charakter¹¹ des einsamen Elektronen-paars am Stickstoff in den Enaminen zusammenhängen.

Die bisherige Diskussion beruht auf den Abstufungen der Enamingehalte ohne Berücksichtigung des bei den untersuchten Enaminen auftretenden *cis-trans*-Gleichgewichtes. Dieses ist stark abhängig vom Substituenten R².⁸ Es war daher von Interesse, nach analogen Effekten des Substituenten R¹ zu suchen.

Schon die in Tabelle 1 zusammengestellten Werte (K_{tr}) zeigen, dass es nur in engen Grenzen vom Substituenten R¹ beeinflusst wird. Deutlich wird dies auch bei dem Versuch einer $\rho\sigma$ -Korrelation (s. Abb 3). Man erhält – allerdings sehr schlechte – Regressionsgeraden, und es ist daher nicht sinnvoll, von einer Hammettabhängigkeit zu sprechen. Dennoch zeigen die geringen negativen Steigungen, dass elektronegative Substituenten R¹ die *trans*-Form leicht destabilisieren. Diese Tendenz nimmt zu, je stärker elektronegativer auch der Substituent R² ist. So verändert sich die Steigung der Ham-

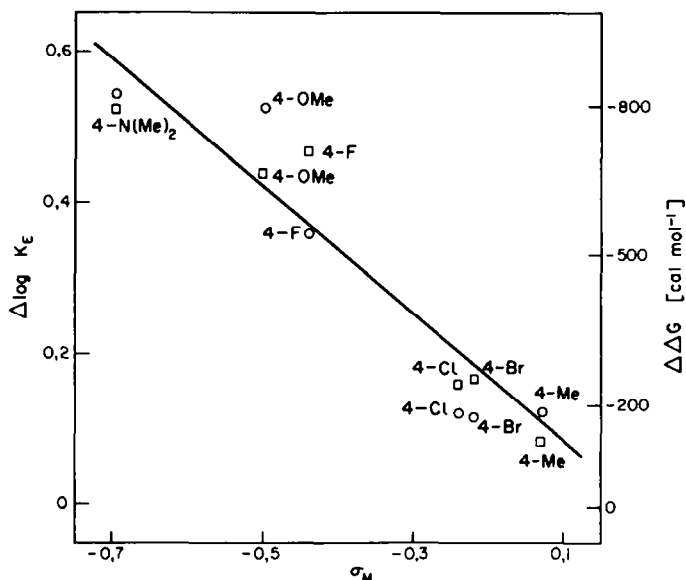


Abb 2. Korrelation der Abweichungen $\Delta \lg K_E$ von den *m*-Geraden für 2 und 3 mit den σ_M -Werten.
Gerdengleichung: $\Delta \lg K_E = -0,877 \sigma_M - 0,021$, $r = 0,948$, $s = 0,063$.

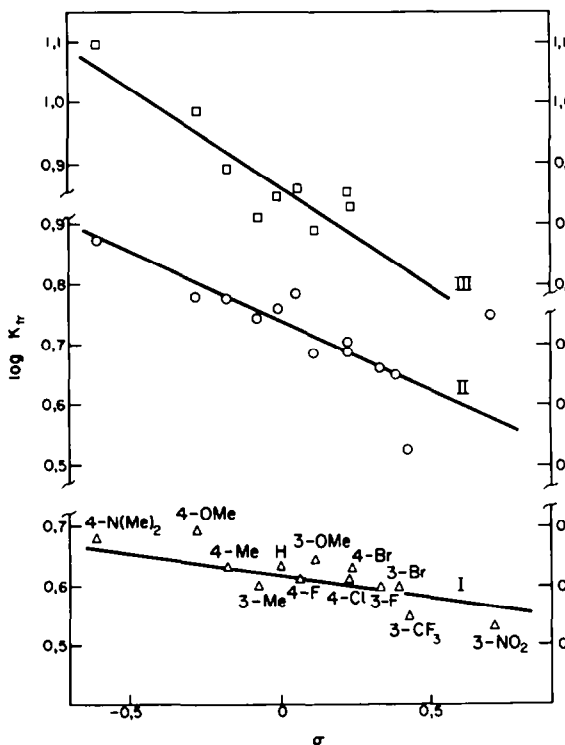


Abb 3. Korrelation der *cis-trans*-Gleichgewichte mit den σ -Werten Gerade I: 2E, Gerade II: 3E, Gerade III: 4E.

stabilisieren elektronegative Substituenten die *trans*-Form sogar relativ stark.⁸

Trotz dieser nachweisbaren elektronischen Effekte ist die Gleichgewichtslage der *cis-trans*-Isomerie bei gleichem Substituenten R^2 doch offenbar weitgehend durch sterische Wechselwirkungen bestimmt, auf die R^1 keinen Einfluss nimmt, wie wir auch schon früher⁹ gefunden haben. Daher treten ähnliche Verhältnisse wie in Abb 1 auf, wenn man die Substituentenabhängigkeit der Gleichgewichte zwischen *trans*-Enamin bzw. *cis*-Enamin und Imin untersucht. Die Ergebnisse sind für 3 in Abb 4 dargestellt. Wieder lässt sich für die im Anilinring *m*-substituierten Verbindungen eine ρ -Korrelation durchführen, während die *p*-Verbindungen je nach Donatorstärke des Substituenten von der *m*-Gerade abweichen. Für 2 gilt dasselbe (s. Tabelle 2, Nr. 8–11).

Bemerkenswert ist, dass die Abweichungen in *cis*- und *trans*-Form praktisch gleich sind, die destabilisierende Wechselwirkung also unabhängig von der Geometrie des Enamins ist. Dies ist verständlich, denn auf Grund der relativ grossen Kopplung von 10–12 Hz⁸ zwischen den Protonen am Stickstoff und α -Kohlenstoff muss man schliessen, dass beide *trans* angeordnet sind. Daher stören sterische Änderungen im Styrylfragment die Wechselwirkung im Anilinfragment nicht. Das bedeutet, dass die durch eine Bestimmung des Enamin-Gesamtgehaltes erhaltenen Ergebnisse durch die gleichzeitig auftretende *cis-trans*-Isomerie kaum beeinflusst werden. Daher kann man den Einfluss *p*-ständiger Donatorsubstituenten auch bei den Einzelgleichgewichten durch den Parameter σ_M erfassen (s. Tabelle 2, Nr. 12–14 und 16–18).

mett-Geraden von $-0,077$ in 2 über $-0,216$ in 3 auf $-0,328$ in 4. Dies steht im Gegensatz zu der Abhängigkeit vom Substituenten R^2 , denn hier

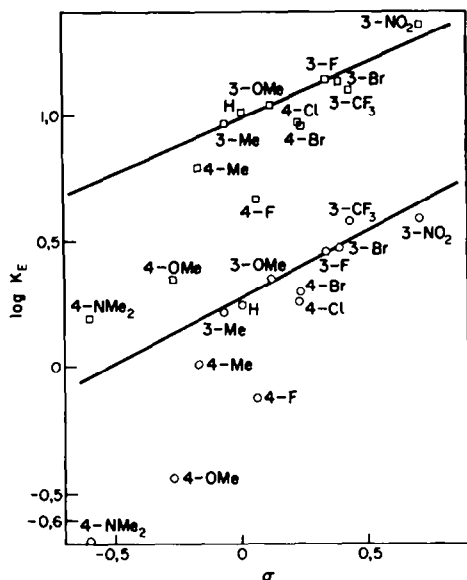


Abb. 4. Hammett-Abhängigkeit des Imin-Enamin-*cis* (untere Gerade, O) und Imin-Enamin-*trans*-Gleichgewichtes (obere Gerade □) der Verbindungen 3 in Brombenzol- d_5 bei 60°.

In 2–4 sind bei coplanarer Anordnung des π -Systems die beiden wichtigsten Stabilisierungsmechanismen solcher Enamine, nämlich die Delokalisierung des Elektronenpaares am Stickstoff in dem β -Styrylteil¹⁰ und N-Arylteil⁶ realisiert.

Es war daher von Interesse zu untersuchen, ob eine gegenseitige Beeinflussung der Substituenten R^1 und R^2 nachweisbar ist. Wie ein Vergleich der ρ -Werte in Tabelle 2 zeigt, treten bei 2–4 keine signifikanten Unterschiede auf. Dies spricht für einen sehr ähnlichen Substituentenoperator δ_{R^1} in Fällen. Deutlicher wird dies noch bei einer Interkorrelation.

Wie die in Tabelle 3 zusammengestellten Daten der Korrelationsrechnungen mit 3 als Standard zeigen, bestehen gute lineare freie Enthalpiebeziehungen innerhalb der drei Systeme. Bedeutsam ist, dass sich für das Imin-Enamin-*cis*-Gleichgewicht weder in Ordinatenabschnitt noch Steigung der erhaltenen Regressionsgeraden Unterschiede ergeben, so dass alle Punkte durch eine Gerade der Steigung eins (1.05), die durch den Nullpunkt (+0.002) führt, repräsentiert werden können (Nr. 3 in Tabelle 3). Hier äussert sich die schon früher⁸ beschriebene sehr geringe Abhängigkeit dieses Gleichgewichtes von R^2 .

Es ist im vorliegenden Fall praktisch unabhängig vom Substituenten R^2 ($\delta_{R^2} = 0$), und wird allein von R^1 (δ_{R^1} in allen Fällen konstant) bestimmt, was sich auch in einer annehmbaren Hammettabhängigkeit aller untersuchten 35 Verbindungen äussert (s. Nr. 15 in Tabelle 2).

Tabelle 3. Ergebnisse der Korrelationsrechnungen für $\lg K_y = a \lg K_3 + b$

Nr.	y	a	b	r	s	n
1	2E _c	1.05	-0.01	0.979	0.088	13
2	4E _c	1.08	0.02	0.988	0.066	9
3	2E _c + 4E _c	1.05	0.002	0.982	0.078	22
4	2E _{tr}	1.12	-0.21	0.981	0.075	13
5	4E _{tr}	0.98	0.16	0.982	0.061	9

Untersucht man dagegen das Imin-Enamin-*trans*-Gleichgewicht, so findet man, dass die Regressionsgeraden für die drei Systeme deutlich getrennt sind (Nr. 4 und 5 in Tabelle 3). Die Gerade für die 4-Methoxy-Verbindungen 2 liegt unterhalb (Ordinatenabschnitt -0.21 ± 0.06), diejenige für die 4-Chlor-Verbindungen 4 oberhalb (Ordinatenabschnitt $+0.16 \pm 0.07$) der Geraden der Steigung eins, die durch den Nullpunkt führt und die ja die unsubstituierten Verbindungen 3 repräsentiert. Hierin spiegelt sich die bekannte⁸ Stabilisierung der Enamin-*trans*-Form wieder. Dagegen sind die Steigungen der Geraden innerhalb der Messgenauigkeit etwa gleich 1 (1.122 ± 0.067 für 2 und 0.981 ± 0.070 für 4). Beide Substituenten beeinflussen sich also weder in der *trans*- noch in der *cis*-Form gegenseitig (δ_{R^1} ist auch hier konstant). Dass dies nur in der ersten Näherung und nur für eine Diskussion der freien Enthalpieänderungen gilt und dass bei den Enthalpie- und Entropieänderungen starke gegenseitige Wechselwirkungen auftreten, werden wir demnächst zeigen.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Die NMR-Messungen wurden mit den Spektrometern A 60 der Fa. Varian bzw. JNM-MH-100 der Fa. Jeol durchgeführt, die mit Temperaturregelgeräten ausgerüstet waren. Dazu wurden die Substanzen unter Argon in die Proberöhrchen eingefüllt und anschliessend abgeschmolzen oder mit Hartparaffin versiegelt. Die Schmelzpunkte wurden mittels einer "Kofler Heizbank" der Fa. Reichert bestimmt.

Die Fehlerrechnung und die Korrelationsrechnungen wurden mit einem nach Lit.¹² geschriebenen Programm auf einer Olivetti-Programma P101 durchgeführt.

Die Darstellung der Kondensationsprodukte erfolgte analog Methode B in Lit.⁸ In einigen Fällen wurde wie für 2h beschrieben durch Trifluoressigsäure katalysiert. Die Rohausbeute ist quantitativ, die Reinigung durch Umkristallisation oder wenn nicht anders angegeben analog 2c, ist relativ verlustreich. Da kein Versuch gemacht wurde, die Ausbeuten zu optimieren, wird auf ihre Angabe verzichtet. Alle beschriebenen Verbindungen sind sehr luftempfindlich, worauf auch die zum Teil unbefriedigenden Analyseergebnisse zurückzuführen sind.

(2-(4-Methoxy-phenyl)-2-methyl-vinyl)-(4-dimethyl-amino-phenyl)-amin(2a). Der Rückstand wird destilliert. Man erhält ein gelbes Öl vom $K_{p,0.05} = 189-192^\circ$, das nach einigen Stunden bei Raumtemperatur vollkommen

durchkristallisiert. ($C_{18}H_{22}N_2O$ (282.4) Ber: C, 76.56; H, 7.85; Gef: C, 76.27; H, 7.96%).

(2-(4-Methoxy-phenyl)-2-methyl-vinyl)-(4-fluor-phenyl)-amin(2c). Der Rückstand wird in 20 ml heissem Benzol gelöst. Nach Zugabe von 60 ml Petroläther (30–50°) zu der noch warmen Lösung fallen farblose, glänzende Kristalle aus. Beim zweiten Mal kristallisiert man aus 10 ml Benzol und 30 ml Petroläther um. Schmp, 115°. ($C_{16}H_{16}NOF$ (257.3) Ber: C, 74.69; H, 6.27; Gef: C, 74.89; H, 6.26%.)

(2-(4-Methoxy-phenyl)-2-methyl-vinyl)-(4-methyl-phenyl)-amin(2d). Man erhält farblose, stark glänzende Kristalle vom Schmp. 158°. ($C_{17}H_{19}NO$ (253.4) Ber: C, 80.60; H, 7.56; Gef: C, 81.05; H, 7.65%.)

(2-(4-Methoxy-phenyl)-2-methyl-vinyl)-phenyl-amin(2e). Man erhält farblose, stark glänzende Kristalle vom Schmp. 116°. ($C_{16}H_{17}NO$ (239.3) Ber: C, 80.33; H, 7.16; Gef: C, 80.33; H, 7.24%.)

(2-(4-Methoxy-phenyl)-2-methyl-vinyl)-(4-chlor-phenyl)-amin(2f). Man erhält farblose, stark glänzende Kristalle vom Schmp. 131°. ($C_{16}H_{16}NOCl$ (273.8) Ber: C, 70.20; H, 5.89; Gef: C, 70.32; H, 5.90%.)

(2-(4-Methoxy-phenyl)-2-methyl-vinyl)-(4-brom-phenyl)-amin(2g). Man erhält farblose, stark glänzende Kristalle vom Schmp. 148°. ($C_{16}H_{16}NOBr$ (318.2) Ber: C, 60.39; H, 5.07; Gef: C, 60.33; H, 5.13%.)

(2-(4-Methoxy-phenyl)-2-methyl-vinyl)-(3-methyl-phenyl)-amin(2h). Man katalysiert mit äusserst wenig Trifluoressigsäure, indem man 1 cm eines Glasstabes mit der Säure benetzt und diesen in die Reaktionslösung eintaucht. Man erhält farblose, stark glänzende Kristalle vom Schmp. 106°. ($C_{17}H_{19}NO$ (253.4) Ber: C, 80.60; H, 7.56; Gef: C, 80.18; H, 7.57%.)

(2-(4-Methoxy-phenyl)-2-methyl-vinyl)-(3-methoxy-phenyl)-amin(2i). Der Rückstand wird destilliert. Man erhält ein gelbliches Öl vom $Kp_{0.05} = 192-197^\circ$, das nach einigen Stunden bei Raumtemperatur vollkommen durchkristallisiert. ($C_{17}H_{19}NO_2$ (269.4) Ber: C, 75.81; H, 7.11; Gef: C, 74.91; H, 7.16%.)

(2-(4-Methoxy-phenyl)-2-methyl-vinyl)-(3-fluor-phenyl)-amin(2j). Trifluoressigsäure. Der Rückstand wird destilliert. Man erhält ein gelbliches Öl vom $Kp_{0.05} = 162-165^\circ$, das nach mehreren Tagen bei -14° vollkommen durchkristallisiert. ($C_{17}H_{19}NOF$ (257.3) Ber: C, 74.69; H, 6.27; Gef: C, 75.26; H, 6.52%.)

(2-(4-Methoxy-phenyl)-2-methyl-vinyl)-(3-brom-phenyl)-amin(2k). Man erhält farblose, stark glänzende Kristalle vom Schmp. 110°. ($C_{16}H_{16}NOBr$ (318.2) Ber: C, 60.39; H, 5.07; Gef: C, 60.14; H, 5.14%.)

(2-(4-Methoxy-phenyl)-2-methyl-vinyl)-(3-trifluormethyl-phenyl)-amin(2l). Man erhält farblose Kristalle vom Schmp. 90°. ($C_{17}H_{16}NOF_3$ (307.3) Ber: C, 66.44; H, 5.25; Gef: C, 66.13; H, 5.23%.)

(2-(4-Methoxy-phenyl)-2-methyl-vinyl)-(3-nitro-phenyl)-amin(2m). Trifluoressigsäure. Es fallen bereits während der Reaktion – Reaktionszeit 8 h – dunkelrote Kristalle aus. Zur Reinigung kristallisiert man aus abs. Benzol um. Schmp. 148°. ($C_{16}H_{16}N_2O_3$ (284.3) Ber: C, 67.58; H, 5.68; Gef: C, 68.22; H, 5.76%.)

(2-Phenyl-2-methyl-vinyl)-(3-methyl-phenyl)-amin(3h). Trifluoressigsäure. Der Rückstand wird destilliert. Man erhält ein gelbliches, zähes Öl vom $Kp_{0.005} = 133^\circ$. Erst nach Monaten begann die Verbindung bei -14° zu kristallisieren. ($C_{16}H_{17}N$ (223.3) Ber: C, 86.05; H, 7.67; Gef: C, 85.30; H, 7.38%.)

(2-Phenyl-2-methyl-vinyl)-(3-fluor-phenyl)-amin(3j). Trifluoressigsäure. Der Rückstand wird destilliert. Man

erhält ein fast farbloses Öl vom $Kp_{0.01} = 142-144^\circ$, das bei tiefer Temperatur durchkristallisiert. ($C_{15}H_{14}NF$ (227.3) Ber: C, 79.27; H, 6.21; Gef: C, 78.56; H, 6.05%.)

(2-Phenyl-2-methyl-vinyl)-(3-trifluormethyl-phenyl)-amin(3l). Der Rückstand wird destilliert. Man erhält ein gelbliches Öl vom $Kp_{0.05} = 117-119^\circ$, das in der Kälte zu kristallisieren beginnt. ($C_{16}H_{14}NF_3$ (277.3) Ber: C, 69.30; H, 5.09; Gef: C, 69.65; H, 5.21%.)

(2-(4-Chlor-phenyl)-2-methyl-vinyl)-(4-dimethylamino-phenyl)-amin(4a). Man erhält aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 97°. ($C_{17}H_{19}N_2Cl$ (286.8) Ber: C, 71.19; H, 6.68; Gef: C, 71.07; H, 5.20%.)

(2-(4-Chlor-phenyl)-2-methyl-vinyl)-(4-fluor-phenyl)-amin(4c). Man erhält aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 104°. ($C_{15}H_{13}NClF$ (261.8) Ber: C, 68.84; H, 5.01; Gef: C, 69.25; H, 4.84%.)

(2-(4-Chlor-phenyl)-2-methyl-vinyl)-(4-methyl-phenyl)-amin(4d). Man erhält aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 141°. ($C_{16}H_{16}NCl$ (257.8) Ber: C, 74.55; H, 6.26; Gef: C, 73.21; H, 5.92%.)

(2-(4-Chlor-phenyl)-2-methyl-vinyl)-(phenyl)-amin(4e). Der Rückstand wird destilliert. Man erhält ein schwach gelbliches Öl vom $Kp_{0.001} = 158-160^\circ$, das nach einiger Zeit erstarrt. ($C_{15}H_{14}NCl$ (243.7) Ber: C, 73.92; H, 5.79; Gef: C, 73.04; H, 5.62%.)

(2-(4-Chlor-phenyl)-2-methyl-vinyl)-(4-chlor-phenyl)-amin(4f). Man erhält aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 132°. ($C_{15}H_{13}NCl_2$ (278.2) Ber: C, 64.76; H, 4.71; Gef: C, 63.92; H, 4.50%.)

(2-(4-Chlor-phenyl)-2-methyl-vinyl)-(4-brom-phenyl)-amin(4g). Man erhält aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 126°. ($C_{15}H_{13}NClBr$ (322.7) Ber: C, 55.84; H, 4.06; Gef: C, 55.01; H, 4.05%.)

(2-(4-Chlor-phenyl)-2-methyl-vinyl)-(3-methyl-phenyl)-amin(4h). Man erhält aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 95°. ($C_{16}H_{16}NCl$ (257.8) Ber: C, 74.55; H, 6.26; Gef: C, 74.18; H, 6.10%.)

(2-(4-Chlor-phenyl)-2-methyl-vinyl)-(3-methoxy-phenyl)-amin(4l). Man erhält aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 146°. ($C_{16}H_{16}NOCl$ (273.8) Ber: C, 70.20; H, 5.89; Gef: C, 70.25; H, 5.73%.)

Danksagung – Herrn W. Kreiling danken wir für die sorgfältige Durchführung eines Teils der NMR-Messungen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- ¹Vinylamine XV: H. Ahlbrecht und Cl. Vonderheid, *Chem. Ber.* **106**, 2009 (1973)
- ²H. Ahlbrecht, *Habilitationschrift* Univ. Giessen 1970.
- ³J. Blecher, *Dissertation* Univ. Giessen 1970
- ⁴H. Hanisch, *Diplomarbeit* Univ. Giessen 1971
- ⁵G. Papke, *Diplomarbeit* Univ. Giessen 1972
- ⁶H. Ahlbrecht und S. Fischer, *Tetrahedron* **29**, 659 (1973)
- ⁷H. Ahlbrecht, J. Blecher und F. Kröhnke, *Ibid.* **25**, 2455 (1969)
- ⁸H. Ahlbrecht, H. Hanisch, W. Funk und R. D. Kalas, *Ibid.* **28**, 5481 (1972)
- ⁹H. H. Jaffé, *Chem. Rev.* **53**, 96 (1937)
- ¹⁰R. W. Taft, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1045 (1957)
- ¹¹H. Ahlbrecht und G. Papke, *Tetrahedron Letters* **4443** (1972) und unveröffentlichte Ergebnisse
- ¹²K. Doerffel, *Z. analyt. Chem.* **185**, 1 (1962)
- ¹³J. E. Leffler und G. Grunwald, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, Wiley, New York (1963), S. 192