

VINYLAMINE XIX¹

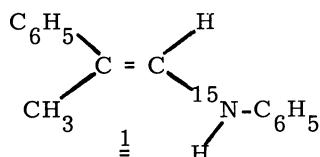
ZUR HYBRIDISIERUNG DES STICKSTOFFS IN DIPHENYLAMIN UND iso-BUTENYLANILIN

Hubertus AHLBRECHT und Günter PAPKE^{1a}

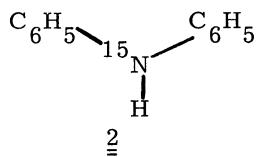
Institut für Organische Chemie der Universität D 63 Giessen, Ludwigstr. 21

Die Darstellung von ¹⁵N-markiertem Diphenylamin (2) und iso-Butenylanilin (3) wird beschrieben. Vergleich der ¹J_{¹⁵N, H}-Kopplung zeigt, daß der Einfluß einer Vinylgruppe und eines Phenylkerns auf einen Anilinstickstoff sehr ähnlich ist und in beiden Fällen zu einer starken Einebnung der Stickstoffpyramide führt.

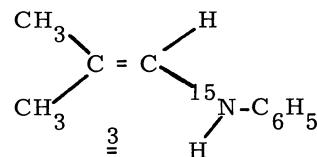
Wie sich aus der ¹⁵N-H-Kopplung abschätzen lässt, besitzt das Stickstofforbital der N-H-Bindung in N-Phenyl-N-β-styrylamin 1 nahezu sp²-Charakter, was auf eine annähernd planare Konfiguration am Stickstoff schließen lässt.²



¹J_{¹⁵N, H} C₆D₆: 88.3 Hz
DMSO-D₆: 90.8 Hz



CCl₄: 87.3 Hz
DMSO-D₆: 90.4 Hz



C₆D₆: 87.9 Hz
DMSO-D₆: 90.1 Hz

Wir interessierten uns für den Einfluß, den a) die Doppelbindung und b) der β-ständige Phenylkern in 1 auf die Hybridisierung des Stickstoffatoms hat. Wir haben daher ¹⁵N-markiertes Diphenylamin 2, für das sowohl eine pyramidale ³ als auch eine nahezu planare ⁴ Konfiguration am Stickstoff diskutiert wird, und iso-Butenylanilin 3 hergestellt ⁵ und die ¹⁵N-H-Kopplungskonstanten bestimmt.⁶ Die oben angegebenen Werte zeigen, daß auch 2 und 3 verglichen mit dem noch weitgehend pyramidalen Anilin ⁷ stark eingebebt sind, und zwar in DMSO weitergehend als in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff.⁸ Dies steht für 2 in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von M. Kasai et al.⁴

Nach den erhaltenen Meßdaten ist der Einfluß einer β-Styryl-, Phenyl- und Vinylgruppe auf einen Anilinstickstoff offenbar sehr ähnlich. Daher sollten auch die durch den Stickstoff bewirkten zusätzlichen Resonanzenergien aller drei Verbindungen vergleichbar sein. Nach den für 2 und sein N-Methyl-derivat angegebenen Werten^{9,10} lassen sie sich für 1 und 3 größenordnungsmäßig zu 13 - 15 kcal/Mol abschätzen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Sachbeihilfen, dem Land Hessen für ein Stipendium.

Literaturangaben und Bemerkungen

- 1 Vinylamine XVIII: H. Ahlbrecht und G. Papke, Tetrahedron 30, 2571 (1974).
- 1a Aus der Dissertation G. Papke, Univ. Giessen, in Vorbereitung.
- 2 H. Ahlbrecht und G. Papke, Tetrahedron Letters 4443 (1972).
- 3 M.J.S. Dewar in "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", Mc Graw Hill, New York 1969, S. 409.
- 4 M. Kasai, M. Hirota, Y. Hamada und H. Matsuoka, Tetrahedron 29, 267 (1973).
- 5a 2 wurde nach der Methode von G. De Laire, C. Girard, P. Chapoteaut, Liebigs Ann. Chem. 140, 344 (1866) dargestellt: 130 mg ^{14}N -Aniliniumchlorid und 140 mg ^{15}N -Anilin (96.5 At.%) werden in einem kleinen Bombenrohr 38 h auf 230°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird mit 0.5 ml halbkonzentrierter Salzsäure digeriert und mit 15 ml warmem Wasser verdünnt. Die auf der Oberfläche schwimmenden Kristallblättchen werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und ohne Reinigung vermessen. Das Produkt besteht aus ^{14}N - und ^{15}N -Diphenylamin.
NMR: $\delta^{15}\text{NH}$ (d) in CCl_4 : 5.41 ppm, in DMSO-D_6 : 8.13 ppm.
- 5b 3 wurde in Anlehnung an die Methode von G.J. Karabatsos und S.S. Lande, Tetrahedron 24, 3907 (1968) dargestellt: 94 mg ^{15}N -Anilin (96.5 At.%) und 80 mg iso-Butyraldehyd werden unter Argon bei 0°C zusammengegeben. Nach 0.5 h wird ein Kaliumhydroxid-Plätzchen zugesetzt. Von den sich bildenden zwei Schichten wird die obere abpipettiert, mit 1 ml Benzol verdünnt und über 1 g Molekularsieb 3 Å im Kühlschrank 1 d aufbewahrt. Zuletzt zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab und vermischt das zurückbleibende farblose Öl ohne weitere Reinigung. Das NMR-Spektrum zeigt neben wenig Enamin 3 einen großen Anteil an Dimerisationsprodukt 11 und tautomerem Imin 11,12.
NMR: $\delta^{15}\text{NH}$ (d, d) in C_6D_6 : 5.02 ppm, in DMSO-D_6 : 7.20 ppm.
- 6 Angegeben sind die Mittelwerte aus 10 Messungen.
- 7 A. Hastie, D.G. Lister, R.L. Mc Neil und J.K. Tyler, Chem. Commun. 108 (1970); T. Axenrod, P.S. Pregosin, M.J. Wieder, E.D. Becker, R.B. Bradley und G.W.A. Milne, J. Am. Chem. Soc. 93, 6536 (1971).
- 8 Für die wohl planare Verbindung $\text{CN}-\text{CH}=\text{CCH}_3-\overset{15}{\text{NH}}-\text{C}_6\text{H}_5$ findet man sowohl in Benzol als auch in DMSO eine Kopplung von 91.2 Hz. H. Ahlbrecht und G. Papke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 9 F. Klages, Chem. Ber. 82, 358 (1949).
- 10 I.P. Romm, E.N. Guryanova und K.A. Kocheshkov, Tetrahedron 25, 2455 (1969).
- 11 H. Ahlbrecht, Habilitation Univ. Giessen, S. 23 (1970).
- 12 A. de Savignac, M. Bon und A. Lattes, Bull. Soc. Chim. France 3167 (1972).

(Eingegangen am 4. Dezember, 1974)