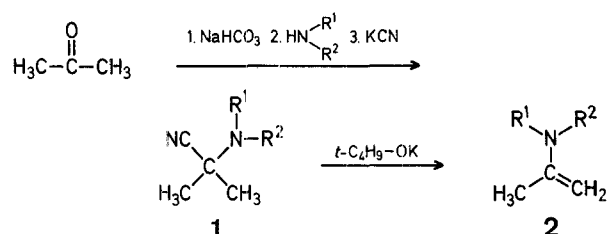


erstaunt es nicht, daß die Grunds substanzen der Verbindungs klasse, die Aceton-Enamine **2**, bisher kaum bekannt sind und synthetisch nicht verwendet wurden.

Das Kondensationsprodukt aus Aceton und Methyl anilin ist in der älteren Literatur erwähnt⁴, seine Struktur hat sich jedoch später als falsch erwiesen⁵. Bei der Umsetzung von Aceton-acetalen mit sekundären Aminen kann die Reaktion nicht auf der Enamin-Stufe angehalten werden⁶. Einzig die Reaktion von Tris(dimethylamino)-arsin⁷ oder Dialkylaminotributylstannan⁸ mit Aceton führte zur Bildung von **2a** und **2b** in wechselnden Ausbeuten.

Mit der Dehydrocyanierung von α -Aminonitrilen haben wir kürzlich⁹ eine Methode zur Herstellung von Enaminen beschrieben, welche die Verwendung saurer Katalysatoren vermeidet. Mit ihr gelingt auch glatt die Herstellung der Aceton-Enamine **2** aus den α -Aminonitrilen **1**, die mittels der Hydrosulfit-Methode¹⁰ leicht zugänglich sind¹¹. Nur das α -Aminonitril **1g** wird durch doppelte Methylierung von *N*-Methylanilinoacetonitril erhalten⁹.



Die Dehydrocyanierung wird schon durch Rühren mit Kalium-*t*-butoxid in *t*-Butyl-methyl-ether bei Raumtemperatur erreicht. Nur bei **2e** und **2g** wird in Benzol erhitzt. Verbindung **2a** wurde abweichend durch Erhitzen von **1a** mit festem Kaliumhydroxid hergestellt, da eine Trennung von dem bei der obigen Methode anfallenden *t*-Butanol nicht gelang.

Die Dehydrocyanierung ist quantitativ und erfolgt ohne Bildung von Nebenprodukten, wie die ¹H-N.M.R.-spektroskopische Analyse der Rohprodukte zeigt. Die Enamine **2** sind allerdings zum Teil recht instabile Verbindungen, die selbst in Lösung unter Amin-Abspaltung kondensieren^{7,8}. Daher ist zügiges Arbeiten unter Schutzgas erforderlich, wobei jeder Kontakt mit sauren Katalysatoren zu vermeiden ist. Bei der Destillation der in 80–90% Ausbeuten anfallenden rohen Enamine treten schon erhebliche Substanzverluste auf. Eine zweite Destillation führt zu einem hohen Anteil an Kondensationsprodukten. Bei der präparativen Verwendung von **2** wird es sich daher empfehlen, auf eine Isolierung zu verzichten und die rohen Enamine weiter umzusetzen.

Die Aminonitrile **1a–f** wurden analog Lit.¹⁰ hergestellt. Die physikalischen Daten stimmten mit denen in Lit.¹¹ angegebenen bzw. zitierten Daten überein. 2-Methyl-2-(methylphenylamino)-propannitril (**1g**) wurde durch doppelte Methylierung von *N*-Methylanilinoacetonitril mit Methylidid analog Lit.⁹ hergestellt.

2-Dimethylaminopropen (**2a**):

2-Dimethylamino-2-methylpropannitril (**1a**; 11.2 g, 100 mmol) wird mit gepulvertem Kaliumhydroxid (16.8 g, 300 mmol) aufgeschlämmt und das Gemisch unter Argon auf ~160 °C erhitzt, wobei das entstehende Enamin **2a** über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert wird; Ausbeute: 5.45 g (64%) farblose Flüssigkeit; Kp: 85–87 °C.

2-Aminopropene (Aceton-Enamine) durch Dehydrocyanierung der α -Aminonitrile

Hubertus AHLBRECHT* und Werner RAAB¹

Fachbereich Chemie der Universität Gießen, Institut für Organische Chemie, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Keton-Enamine sind als Enolat-Synthone präparativ ausgiebig genutzt worden². Sie sind gewöhnlich durch sauer katalysierte Kondensation aus Keton und sekundärem Amin leicht zugänglich³. Eine Ausnahme bilden allerdings häufig Methylketone, bei denen sauer katalysierte Aldolisierungen die Enamin-Herstellung schwierig gestalten³. So

Tabelle 1. *N,N*-Disubstituierte 2-Aminopropene (**2**) aus *N,N*-disubstituierten 2-Amino-2-methylpropanitrilen (**1**)

2	R ¹	R ²	Methode	Reaktions- dauer	Aus- beute ^a [%]	Kp [°C]/ torr	n _D ²⁰	Summenformel ^b oder Daten aus Literatur
a	CH ₃	CH ₃	siehe besondere Vorschrift		64	85–87	1.4414	Kp: 88 °C ⁸ n _D ²⁰ : 1.4453 ⁸
b	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	A	3 h	58	123–125	1.4430	Kp: 31 °C/25 torr ⁸ n _D ²⁰ : 1.4492 ⁸
c		(CH ₂) ₄ —	A	20 min	41	44–46/20	1.4875	C ₇ H ₁₃ N (111.1)
d		—(CH ₂) ₅ —	A	14 h	56	51–53/20	1.4824	C ₈ H ₁₅ N (125.1)
e		—(CH ₂) ₂ —O—(CH ₂) ₂ —	B	2 h	55	63–67/20	1.4750	C ₇ H ₁₃ NO (127.1)
f	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	CH ₃	A	16 h	50	89–91/20	1.4845	C ₁₀ H ₁₉ N (153.2)
g	C ₆ H ₅	CH ₃	B	3 h	52	82–84/20	1.5327	C ₁₀ H ₁₃ N (147.1)

^a Nach Destillation.^b Die Mikroanalysen der Produkte **2d**, **f**, **g** stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C, ±0.36; H, ±0.19; N, ±0.44; **2c**: C, –0.79 **2e**: C, –0.50, **2g**: N, +0.45 infolge Zersetzung dieser sehr empfindlichen Verbindungen.**Tabelle 2.** N.M.R.-spektrometrische Daten der Enamine **2**

2	¹ H-N.M.R. (C ₆ D ₆ /TMS) ^a δ [ppm]	¹³ C-N.M.R. (C ₆ D ₆ /TMS _{int}) ^b δ [ppm]
a	1.75 (s ^c , —C—CH ₃); 2.49 (s, N—CH ₃); 3.7, 3.84 (s ^c , —CH ₂)	21.3 (q, C—CH ₃); 40.0 (q, N—CH ₃); 83.4 (t, —CH ₂); 150.6 (s, N—C—)
b	1.01 (t, CH ₂ —CH ₃); 1.8 (s ^c , —C—CH ₃); 2.99 (q, CH ₂ —CH ₃); 3.66, 3.75 (s ^c , —CH ₂)	12.7 (q, CH ₂ —CH ₃); 21.4 (q, C—CH ₃); 43.3 (t, CH ₂ —CH ₃); 82.5 (t, —CH ₂); 147.3 (s, N—C—)
c	1.61 ^d (m, CH ₂ —CH ₂ —N); 1.82 (s ^c , CH ₃); 2.95 ^d (m, CH ₂ —CH ₂ —N); 3.44, 3.63 (s ^c , —CH ₂)	21.4 (q, CH ₃); 25.5 (t, CH ₂ —CH ₂ —N); 47.8 (t, CH ₂ —CH ₂ —N); 79.3 (t, —CH ₂); 147.3 (s, N—C—)
d	1.36 ^d (m, CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —N); 1.81 (s ^c , CH ₃); 2.76 ^d (m, CH ₂ —N); 3.83, 3.87 (s ^c , —CH ₂)	21.3 (q, CH ₃); 24.9 (t, CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —N); 26.0 (t, CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —N); 48.7 (t, CH ₂ —N); 86.0 (t, —CH ₂); 150.9 (s, N—C—)
e	1.68 (s ^c , CH ₃); 2.6 ^d (m, CH ₂ —N); 3.48 ^d (m, CH ₂ —O); 3.81, 3.92 (s ^c , —CH ₂)	20.6 (q, CH ₃); 48.2 (t, CH ₂ —N); 66.8 (t, CH ₂ —O); 86.5 (t, —CH ₂); 150.9 (s, N—C—)
f	0.68–1.92 (m, CH ₂); 1.8 (s ^c , —C—CH ₃); 2.43 (s, N—CH ₃); 2.93–3.38 (m, N—CH); 3.71, 3.82 (s ^c , —CH ₂)	21.5 (q, —C—CH ₃); 26.4, 26.6, 30.5 (t, CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —N); 31.0 (q, N—CH ₃); 57.0 (d, N—CH); 83.1 (t, —CH ₂); 149.3 (s, N—C—)
g	1.74 (s ^c , —C—CH ₃); 2.9 (s, N—CH ₃); 4.19, 4.23 (s ^c , —CH ₂); 7.0–7.3 (5H _{arom})	21.4 (q, —C—CH ₃); 41.2 (q, N—CH ₃); 90.3 (t, —CH ₂); 123.8 (d, C- <i>p</i>); 125.0 (d, C- <i>o</i>); 129.0 (d, C- <i>m</i>); 148.6, 149.1 (s, C- <i>i</i> , N—C—)

^a Gemessen bei 100 MHz mit einem Jeol JNM-MH-100 Spektrometer.^b Gemessen bei 20 MHz mit einem Varian CFT-20 Spektrometer. Die angegebenen Multiplizitäten beziehen sich auf "off resonance" Spektren.^c Tatsächlich beobachtet man im hoch aufgelösten Spektrum eine Allyl-Kopplung von ~1 Hz zwischen der CH₃-Gruppe und einem Vinyl-H-Signal bei tieferem Feld. Dies wurde durch Doppelresonanzexperimente bei **2d** bewiesen.^d Lage des intensivsten Signals.***N,N*-Disubstituierte 2-Aminopropene (**2**); allgemeine Herstellungsverfahren:**

Methode A: Das 2-Amino-2-methylpropanitril **1** (50 mmol) wird bei Raumtemperatur zu einer gerührten Suspension von Kalium-*t*-butoxid (9.19 g, 75 mmol) in *t*-Butyl-methyl-ether (50 ml) unter Argon gegeben. Nach Beendigung der Reaktion (s. Tabelle 1) filtriert man und extrahiert den Rückstand mit *t*-Butyl-methyl-ether (1 × 20 ml). Abdestillieren des Solvens aus dem Extrakt ergibt die rohen Produkte **2** in 80–90% Ausbeute. Sie enthalten noch eine geringe Menge Kalium-*t*-butoxid und *t*-Butanol; bei ihrer Destillation erfolgt je nach Amin-Komponente verschieden starke Kondensation^{7,8}.

Methode B: Das 2-Amino-2-methylpropanitril **1** (50 mmol) wird zu einer gerührten Suspension von Kalium-*t*-butoxid (11.22 g, ~100 mmol) in Benzol (150 ml) unter Argon gegeben und das Gemisch unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion (s. Tabelle 1) filtriert man bei Raumtemperatur und extrahiert den Rückstand mit Benzol (1 × 20 ml). Aufarbeitung wie bei Methode A.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Sachbeihilfen.

Eingang: 3. Oktober 1979

- * Korrespondenz-Adresse.
- ¹ W. Raab, *Dissertation*, Universität Gießen, in Vorbereitung.
- ² H. O. House, *Modern Synthetic Reactions*, 2nd Ed., W. A. Benjamin, Inc., Menlo Park, California, 1972, p. 570.
- ³ L. W. Haynes, in: *Enamines: Synthesis, Structure, and Reactions*, A. Cook, ed., Marcel Dekker, New York, 1969, p. 55.
- ⁴ E. Knoevenagel, O. Jäger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **54**, 1722 (1921).
E. Knoevenagel, H. Bähr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **55**, 1912 (1922).
W. F. Short, J. S. Watt, *J. Chem. Soc.* **1930**, 2293.
- ⁵ I. W. Elliott, P. Yates, *J. Org. Chem.* **26**, 1287 (1961).
J. Szmuszkovicz, *Adv. Org. Chem.* **4**, 12 (1963).
- ⁶ G. Bianchetti et al., *Tetrahedron Lett.* **1966**, 1637.
R. Stradi, D. Pocar, P. Dalla Croce, G. Bianchetti, *Tetrahedron* **24**, 6735 (1968).
- ⁷ G. Manoussakis, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 3100 (1968).
- ⁸ J. C. Pommier, A. Roubineau, *J. Organomet. Chem.* **50**, 101 (1973).
- ⁹ H. Ahlbrecht, W. Raab, C. Vonderheid, *Synthesis* **1979**, 127.
- ¹⁰ P. Kurtz, in: Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., herausgegeben von E. Müller, Band VIII, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1952, p. 279.
- ¹¹ J. W. Stanley, J. G. Beasley, I. W. Mathison, *J. Org. Chem.* **37**, 3746 (1972).

0039-7881/80/0432-0322 \$ 03.00

© 1980 Georg Thieme Verlag · Stuttgart · New York