

101. Untersuchungen über aromatische Amino-Claisen-Umlagerungen

von Synèse Jolidon und Hans-Jürgen Hansen

Institut de chimie organique de l'Université, Pérolles, CH-1705 Fribourg

Ich lebe mein Leben in wachsenden Ringen,
die sich über die Dinge ziehn.
Ich werde den letzten vielleicht nicht vollbringen
aber versuchen will ich ihn.

R. M. Rilke 1896

In memoriam Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Hans Schmid gewidmet, der am 24. März 1977 seinen
60. Geburtstag gefeiert hätte.

(9. II. 77)

Investigations on Aromatic Amino-Claisen Rearrangements

Summary

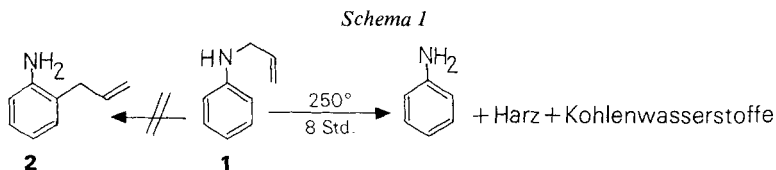
The thermal and acid catalysed rearrangement of *p*-substituted *N*-(1',1'-dimethylallyl)anilines (*p*-substituent = H (**5**), CH₃ (**6**), iso-C₃H₇ (**7**), Cl (**8**), OCH₃ (**9**), CN (**10**)), of *N*-(1',1'-dimethylallyl)-2,6-dimethylaniline (**11**), of *o*-substituted *N*-(1'-methylallyl)anilines (*o*-substituent = H (**12**), CH₃ (**13**), *t*-C₄H₉ (**14**)), of (*E*)- and (*Z*)-*N*-(2'-butenyl)aniline ((*E*)- and (*Z*)-**16**), of *N*-(3'-methyl-2'-butenyl)aniline (**17**) and of *N*-allyl-(**1**) and *N*-allyl-*N*-methylaniline (**15**) was investigated (*cf.* Scheme 3). The thermal transformations were normally conducted in 3-methyl-2-butanol (MBO), the acid catalysed rearrangements in 2*N*-0,1*N* sulfuric acid. – **Thermal rearrangements.** The *N*-(1',1'-dimethylallyl)anilines rearrange in MBO at 200–260° with the exception of the *p*-cyano compound **10** in a clean reaction to give the corresponding 2-(3'-methyl-2'-butenyl)anilines **22–26** (Table 2 and 3). The amount of splitting into the anilines is <4% (**10** gives ≈40% splitting). The secondary kinetic deuterium isotope effect (SKIDI) of the rearrangement of **5** and its 2',3',3'-d₃-isomer **5** amounts to 0.89 ± 0.09 at 260° (Table 4). This indicates that the partial formation of the new σ-bond C(2), C(3') occurs already in the transition state, as is known from other established [3,3]-sigmatropic rearrangements. The rearrangement of the *N*-(1'-methylallyl)anilines **12–14** in MBO takes place at 290–310° to give (*E*)/(*Z*)-mixtures of the corresponding 2-(2'-Butenyl)anilines ((*E*)- and (*Z*)-**30**, **-31**, and **-32**) besides the parent anilines (5–23%). Since a dependence is observed between the (*E*)/(*Z*)-ratio and the bulkiness of the *o*-substituent (H: (*E*)-**30**/(*Z*)-**30** = 4,9; *t*-C₄H₉: (*E*)-**32**/(*Z*)-**32** = 35,5; *cf.* Table 6), it can be concluded, that the thermal amino-Claisen rearrangement occurs preferentially via a chair-like transition state (Scheme 22). Methyl substitution at C(3') in the allyl chain hinders the thermal amino-Claisen-rearrangement almost completely, since heating of (*E*)- and (*Z*)-**16**, in MBO at 335° leads to the formation of the expected 2-(1'-methyl-

allyl)aniline (**33**) to an extent of only 12 and 5%, respectively (*Scheme 9*). The main reaction ($\approx 60\%$) represents the splitting into aniline. This is the only observable reaction in the case of **17**. The inversion of the allyl chain in **16** - (*E*)- and (*Z*)-**30** cannot be detected - indicates that **33** is also formed in a [3,3]-sigmatropic process. This is also true for the thermal transformation of *N*-allyl-(**1**) and *N*-allyl-*N*-methylaniline (**15**) into **2** and **34**, respectively, since the thermal rearrangement of 2',3',3'-d₃-**1** yields 1',1',2'-d₃-**2** exclusively (*Table 8*). These reactions are accompanied to an appreciable extent by homolysis of the N,C(1') bond: compound **1** yields up to 40% of aniline and **15** even 60% of *N*-methylaniline (*Scheme 10* and *11*). The activation parameters were determined for the thermal rearrangements of **1**, **5**, **12** and **15** in MBO (*Table 22*). All rearrangements show little solvent dependence (*Tables 5*, *7* and *9*). The observed $\Delta H^\ddagger$ values are in the range of 34-40 kcal/mol and the $\Delta S^\ddagger$ values vary between -13 to -19 e.u. These values are only compatible with a cyclic six-membered transition state of little polarity. - **Acid catalysed rearrangements.** - The rearrangement of the *N*-(1',1'-dimethylallyl)anilines **5-10** occurs in 2*N* sulfuric acid already at 50-70° to give the 2-(3'-methyl-2'-butenyl)anilines **22-27** accompanied by their hydrated forms, i.e. the 2-(3'-hydroxy-3'-methylbutyl)anilines **35-40** (*Tables 10* and *11*). The latter are no more present when the rearrangement is conducted in 0.1*N* sulfuric acid, whilst the rate of rearrangement is practically the same as in 2*N* sulfuric acid (*Table 12*). The acid catalysed rearrangements take place with almost no splitting. The SKIDI of the rearrangement of **5** and 2',3',3'-d₃-**5** is 0.84 ± 0.08 (2*N* H₂SO₄, 67.5°, cf. *Table 13*) and thus in accordance with a [3,3]-sigmatropic process which occurs in the corresponding anilinium ions. Consequently, the rearrangement of a 1:1 mixture of 2',3',3'-d₃-**5** and 3,5-d₂-**5** in 2*N* sulfuric acid at 67.5° occurs without the formation of cross-products (*Scheme 13*). In the acid catalysed rearrangement of the *N*-(1'-methylallyl)anilines **12-14** at 105-125° in 2*N* sulfuric acid the corresponding (*E*)- and (*Z*)-anilines are the only products formed (*Tables 14* and *15*). Again no splitting is observed. Furthermore, a dependence of the observed (*E*)/(*Z*) ratio and the bulkiness of the *o*-substituent (H: (*E*)-**30**/*Z*)-**30** = 6.5; *t*-C₄H₉: (*E*)-**32**/*Z*)-**32** = 90; cf. *Table 15*) indicates that also in the ammonium-Claisen rearrangement a chair-like transition state is preferentially adopted. In contrast to the thermal rearrangement the acid catalysed transformation in 2*N*-0.1*N* sulfuric acid (150-170°) of (*E*)- and (*Z*)-**16** as well as of **1** and **15**, occurs very cleanly to yield the corresponding 2-allylated anilines **33**, **2** and **34** (*Schemes 15* and *18*). The amounts of the anilines formed by splitting are <2%. During longer reaction periods hydration of the allyl chain of the products occurs, and in the case of the rearrangement of (*E*)- and (*Z*)-**16** the indoline **45** is formed (*Schemes 15* and *18*). All transformations occur with inversion of the allyl chain. This holds also for the rearrangement of **1**, since 3',3'-d₂-**1** gives only 1',1'-d₂-**2** (*Scheme 17*). The activation parameters were determined for the acid catalysed rearrangement of **1**, **5**, **12** and **15** in 2*N* sulfuric acid (*Table 22*). The $\Delta H^\ddagger$ values of 27-30 kcal/mol and the $\Delta S^\ddagger$ values of +9 to -12 e.u. are in agreement with a [3,3]-sigmatropic process in the corresponding anilinium ions. The acceleration factors (k_{H^+}/k_A) calculated from the activation parameters of the acid catalysed and thermal rearrangements of the anilines are in the order of 10⁵-10⁷. They demonstrate that the essential driving force of the ammonium-Claisen rear-

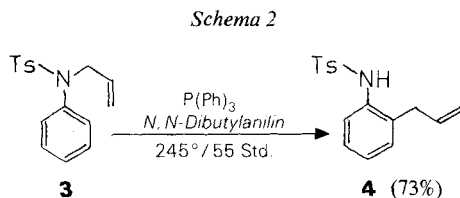
rangement is the 'delocalisation of the positive charge' in the transition state of these rearrangements (*cf.* Table 23). Solvation effects in the anilinium ions, which can be influenced sterically, also seem to play a role. This is impressively demonstrated by *N*-(1',1'-dimethylallyl)-2,6-dimethylaniline (**11**): its rearrangement into 4-(1',1'-dimethylallyl)-2,6-dimethylaniline (**43**) cannot be achieved thermally, but occurs readily at 30° in 2*N* sulfuric acid.

From a preparative standpoint the acid catalysed rearrangement in 2*N*-0,1*N* sulfuric acid of *N*-allylanilines into 2-allylanilines, or if the *o*-positions are occupied into 4-allylanilines, is without doubt a useful synthetic method (*cf.* also [17]).

1. Einleitung. - Während die thermische *Claisen*-Umlagerung von Allylaryl-äthern bestens untersucht ist und grosse präparative Bedeutung besitzt [1-4], ist ihre Amino-Variante, die thermische Umlagerung von *N*-Allylarylaminen, nur selten beobachtet und nie systematisch untersucht worden. Das dem ursprünglichen aromatischen *Claisen*-System analoge *N*-Allylanilin (**1**) wurde bezüglich seiner Umlagerungsfähigkeit erstmals 1922 untersucht [5] (*Schema 1*). Das erwartete Umla-

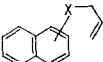


gerungsprodukt 2-Allylanilin (**2**) konnte jedoch nicht isoliert werden. Die Pyrolyse von **1** bei 600° und 700° ergab ebenfalls nicht das erwartete Produkt **2** [6]. Auch die Variation von Kern- und Aminosubstituenten führte nicht zu umlagerungsfähigen Amino-*Claisen*-Systemen [5-9]. Abgesehen von einem Sonderfall [10], gelang es erst vor kurzem, *N*-Allyl-*N*-tosylanilin (**3**) in *N*,*N*-Dibutylanilin in Gegenwart von Triphenylphosphin in das entsprechende 2-allylierte Anilin **4** umzulagern (*Schema 2*) [11]. Günstigere Ergebnisse wurden in der Naphthalinreihe erzielt,



indem sich sowohl *N*-Allyl-1-naphthylamin [12] als auch *N*-Allyl-2-naphthylamin [7] bei 260-280° in die entsprechenden 2- bzw. 1-allylierten Naphthylamine umlagerten. In Tabelle 1 sind die Aktivierungsparameter dieser Umlagerungen, die mit einem [3,3]-sigmatropischen Prozess im Einklang stehen, denjenigen der *Claisen*-Umlagerung der entsprechenden Allyläther gegenübergestellt. Man sieht, dass bei annähernd gleichen, negativen Entropiewerten in den Aktivierungsenthalpien eine Differenz von ca. 6-8 kcal/mol besteht. Für die Amino-*Claisen*-Umlagerung von

Tabelle 1. Aktivierungsparameter von vergleichbaren Amino-Claisen- und Claisen-Umlagerungen [12]

		Lösungsmittel/Temp.	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (e. u.)
X	Stellung			
NH	1	Paraffinöl/258°	31,3	– 17
O	1	2-Methylheptan/177°	25,1	– 16
NH	2	Paraffinöl/259°	35,5	– 10
O	2	2-Methylheptan/176°	27,6	– 12

N-Allylanilin (**1**) wäre somit aufgrund der Aktivierungsenthalpie von 30,7 kcal/mol (190°) für die Umlagerung von Allylphenyläther [13] ein $\Delta H^\ddagger$ -Wert von 37–39 kcal/mol zu erwarten. Andererseits lässt sich aus Gruppeninkrementen der Bildungsenthalpien [14] für die radikalische Spaltung von *N*-Allylanilin (**1**) ein $\Delta H^\ddagger$ -Wert von ca. 53 kcal/mol abschätzen, d. h. die Aktivierungsenthalpie der Spaltungsreaktion von **1** sollte höher liegen als die der Umlagerungsreaktion. Auch unter Berücksichtigung einer Aktivierungsentropie der Amino-Claisen-Umlagerung von ca. – 14 e. u. (vgl. Tab. 1) und einer solchen von ca. 0 e. u. für die Spaltungsreaktion¹⁾ bleibt in den $\Delta G_{260}^\ddagger$ -Werten eine Differenz von ca. 6–8 kcal/mol bestehen, was bedeutet, dass auch bei *N*-Allylanilinen die [3,3]-sigmatropische Umlagerung wirkungsvoll mit der Spaltungsreaktion konkurrieren können sollte. Aus diesem Grunde haben wir die thermische Claisen-Umlagerung von einfachen *N*-Allylanilinen mit Methylsubstituenten am Stickstoffatom und in α - und γ -Stellung des Allylrestes sowie von solchen mit Kernsubstituenten eingehender untersucht (vgl. Schema 3)²⁾.

Im Rahmen dieser Arbeit war es auch von Interesse, die Amino-Claisen-Umlagerung in der protonierten Form der *N*-Allylaniline zu untersuchen³⁾, da sich *N*-Allylaniline in konzentrierter Salzsäure bei 180° [18] oder in Polyphosphorsäure bei 200° [19] bekanntlich in Indolin- und Indolderivate umwandeln lassen. Auch die Bildung von 2-Methylindolen aus *N*-(2'-Chlorallyl)anilinen^{3a)} in Gegenwart von Lewis-Säuren ist in diesem Zusammenhang von Interesse (vgl. [20] und dort zitierte Literatur). Des weiteren können 2-Allylaniline aus *N*-Allylanilinen in Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid bei 140° gebildet werden [21] [22]. Diese Umlagerungen erfolgen als [3,3]-sigmatropische Reaktionen in einem Zinkchlorid-Anilin-Komplex [22].

Ein Vergleich der Amino-Claisen-Umlagerungen in der neutralen und geladenen Spezies der *N*-Allylaniline bietet zudem die Möglichkeit, den Einfluss der Ladung bei solchen Umlagerungen zu studieren (vgl. hierzu [23]).

2. Herstellung der *N*-allylierten Aniline. – Die für die Untersuchungen eingesetzten *N*-allylierten Aniline sind in Schema 3 zusammengefasst. Die 1', 1'-dimethylier-

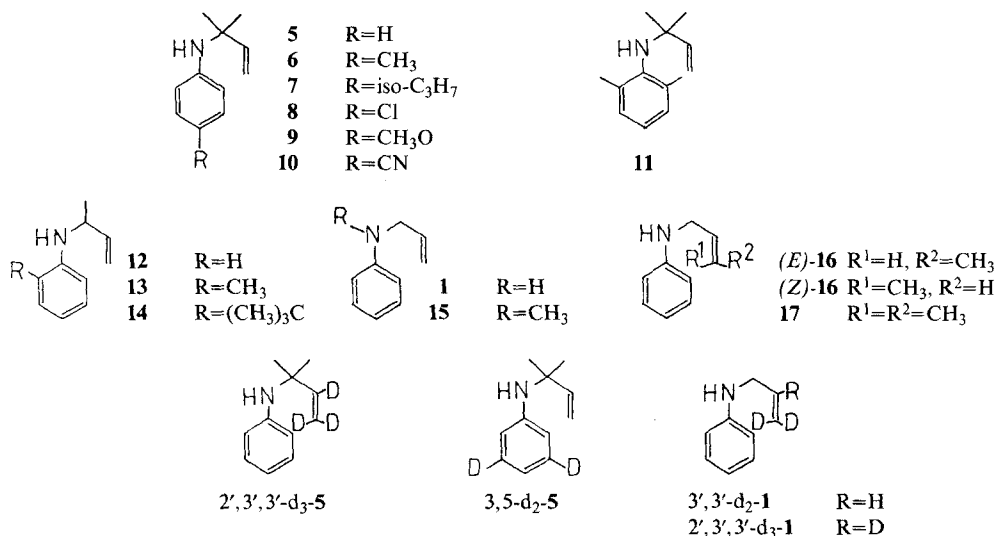
¹⁾ Der log A-Wert der Homolyse von *N*-Methylanilin in Anilinyll- und Methylradikal beträgt $13,4 \pm \Delta S^\ddagger \approx 0$ e. u. (600°) [15].

²⁾ Bezüglich vorläufiger Mitteilungen zu diesen Untersuchungen, siehe [16].

³⁾ Über die präparative Umlagerung von *N*-Allyl-*N*-methylanilinen in die entsprechenden 2-allylierten Formen in äthanolischer Salzsäure wurde kürzlich auch von anderer Seite berichtet [9] [17].

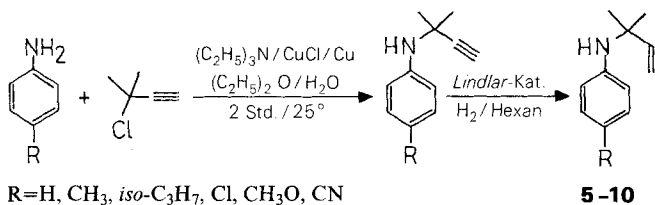
^{3a)} Entgegen den IUPAC-Regeln wurden innerhalb einer Klammer die Stellungen von Substituenten mit einem Strich indiziert, um die eindeutige Referenz zu erleichtern.

Schema 3

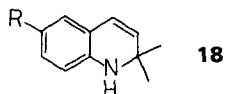


ten Formen **5-11** wurden aus den entsprechenden 2'-Propinyl-Verbindungen erhalten, die ihrerseits nach einer allgemeinen, von *Hennion et al.* beschriebenen Methode [24] [25] durch Umsetzung der Aniline mit 3-Chlor-3-methyl-1-butin [26] in Gegenwart von Triäthylamin, Kupfer(I)-chlorid und Kupferpulver hergestellt wurden (*Schema 4*)⁴⁾. Bei dieser *N*-Alkylierung traten als einzige Nebenprodukte⁵⁾

Schema 4



die 2,2-Dimethyl-1,2-dihydrochinoline **18** auf, die auch schon von *Hennion et al.* [24] [25] beobachtet wurden und durch Kupfer-katalysierte Cyclisierung aus den *N*-(2'-Propinyl)-Verbindungen entstehen⁶⁾. Die Dihydrochinoline **18** mit R=H, CH₃,



⁴⁾ Versuche, den 2-Propinylrest in 4-Nitro-anilin nach dieser Methode einzuführen, schlugen fehl.

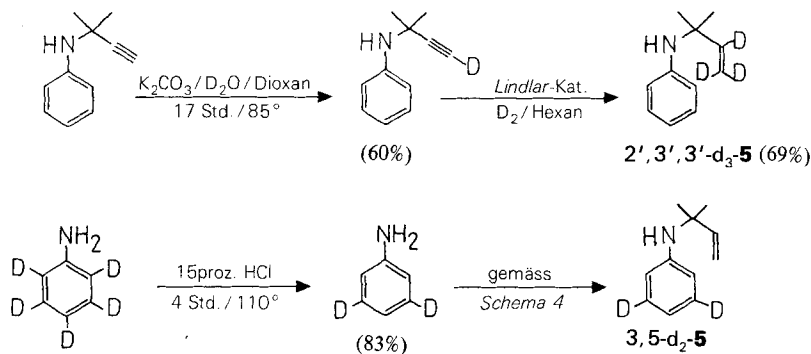
⁵⁾ Die Menge dieser Nebenprodukte hing stark von den Reaktionsbedingungen ab; lange Reaktionsdauer förderte ihre Bildung (vgl. [25] [27]).

⁶⁾ Es wäre denkbar, dass die beobachteten Dihydrochinoline **18** Folgeprodukte einer Kupfer-katalysierten sigmatropischen Umlagerung der *N*-(2'-Propinyl)aniline darstellen. Vergleichbare Reaktionen wurden nämlich bei der Umsetzung von (2'-Propinyl)phenyläthern mit Silber(I)-ionen beobachtet [28].

und OCH_3 wurden chromatographisch von den *N*-(2'-Propinyl)-Verbindungen abgetrennt und spektroskopisch charakterisiert (vgl. exper. Teil). Die selektive katalytische Hydrierung der durch Destillation oder durch Umkristallisation der Hydrochloride gereinigten *N*-(2'-Propinyl)aniline wurde in Hexan in Gegenwart von Lindlar-Katalysator ausgeführt. In allen Fällen beobachtete man dabei auch eine Hydrogenolyse der *N,C*(1')-Bindung unter Bildung der *N*-unsubstituierten Aniline⁷⁾, die sich leicht von den *N*-(1',1'-Dimethylallyl)anilinen abtrennen liessen. Auf dem beschriebenen Wege wurden die Verbindungen **5-10** in 30-60%, die sterisch stark gehinderte Verbindung **11** jedoch nur in 5% Ausbeute erhalten (spektroskopische Daten, vgl. exper. Teil). Letztere erwies sich als extrem säurelabil (vgl. später). Von den angeführten Anilinen wurde bisher nur der Grundkörper **5** durch Umsetzung von Anilin mit 3-Chlor-3-methyl-1-buten in Gegenwart von Kaliumcarbonat in Äthanol in schlechten Ausbeuten bereitet [29] (vgl. auch [30]).

Für reaktionskinetische und mechanistische Untersuchungen wurden noch die beiden spezifisch deuterierten Aniline 2',3',3'- d_3 - und 3,5- d_2 -**5** benötigt. Ihre Synthese ist in *Schema 5* angegeben. Der Austausch des acetylenischen Wasserstoff-

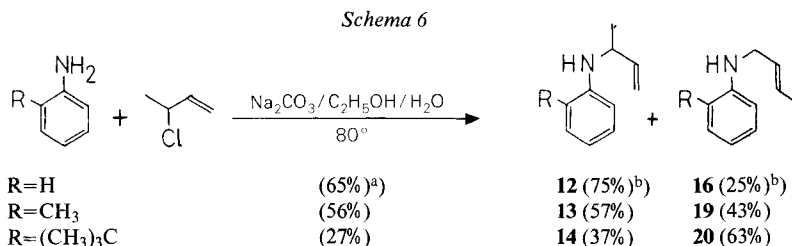
Schema 5



atoms der 2'-Propinyl-Verbindung durch ein Deuteriumatom erfolgte entsprechend analogen Austauschreaktionen in (2'-Propinyl)aryläthern und (2'-Propinyl)dienonen (vgl. [31]). Pentadeuterio-anilin wurde durch H/D-Austausch in Anilin mit D_2O bei 140° in Gegenwart von aktiviertem Platinoxid hergestellt [32]. Der D/H-Austausch der *o*- und *p*-Deuteriumatome im Pentadeuterio-anilin gelang durch Erhitzen in 15proz. Salzsäure (vgl. [33]). Die weitere Umsetzung von 3,5-Dideuterio-anilin erfolgte gemäss *Schema 4*. Die Verbrennungsanalyse von 2',3',3'- d_3 -**5** ergab 2,83 D/Molekel (Deuterierungsgrad: 94,3%). Im NMR.-Spektrum dieser Verbindung waren im Bereich der Vinylprotonen $<0,15 \text{ H}$ nachweisbar. Für 3,5- d_2 -**5** ergab die Verbrennungsanalyse 2,03 D/Molekel. NMR.-spektroskopisch liessen sich in den Stellungen 2, 4 und 6 $2,4 \text{ H} \pm 0,6 \text{ D}$ bestimmen.

7) Die Menge an diesen Anilinen im Hydriergemisch wurde nur dünnstschichtchromatographisch bestimmt: unter gleichen Hydrierbedingungen war die Spaltungsrate für die 2'-Propinyl-Verbindung mit $\text{R}=\text{H}$ am kleinsten und für diejenige mit $\text{R}=\text{CN}$ am grössten.

Die *N*-(1'-Methylallyl)aniline wurden durch direkte Allylierung der Aniline⁸⁾ mit 3-Chlor-1-buten in Gegenwart von Natriumcarbonat in Äthanol/Wasser bei Siedetemperatur erhalten (vgl. [29] [30]). Die gas-chromatographische Analyse der Rohgemische dieser Umsetzungen zeigte neben den Ausgangsanilinen die Anwesenheit zweier Produkte an (*Schema 6*). Das Gemisch der *t*-Butylverbindungen



^{a)} Gesamtausbeute. ^{b)} Relativausbeute.

wurde chromatographisch an Kieselgel aufgetrennt. Das Produkt mit der kürzeren gas-chromatographischen Retentionszeit stellte das gewünschte *N*-(1'-Methylallyl)-2-(*t*-butyl)-anilin^{8a)} (**14**) dar. Das zweite Produkt war das durch S_N2'-Reaktion entstandene *N*-(2'-Butenyl)-2-(*t*-butyl)anilin (**20**)⁹⁾. Aus den beiden anderen Reaktionsgemischen wurden durch Destillation mit einer Spaltrohrkolonne nur die Hauptprodukte, nämlich die *N*-(1'-Methylallyl)-Derivate **12** und **13**, abgetrennt. Aufgrund der gas-chromatographischen Retentionszeit muss es sich bei den Nebenprodukten um die entsprechenden *N*-(2'-Butenyl)-Verbindungen **16** und **19** gehandelt haben. Ein Vergleich der relativen Prozentwerte in *Schema 6* zeigt, dass der Anteil an 2'-Butenyl-Isomeren mit steigender Raumerfüllung des *o*-Alkylsubstituenten erwartungsgemäss zunimmt (vgl. [35]).

In gleicher Weise wie die *N*-(1'-Methylallyl)aniline wurde auch *N*-Allyl-*N*-methylanilin (**15**) durch direkte Allylierung von *N*-Methylanilin bereitet [23].

Das spezifisch deuterierte Anilin 2',3',3'-d₃-**1** wurde auf gleichem Wege erhalten wie 2',3',3'-d₃-**5** (vgl. *Schema 5* und exper. Teil). Das Anilin 3',3'-d₂-**1** wurde durch Reduktion von *N*-(3'-Deuterio-2'-propinyl)anilin mit LiAlH₄ in Tetrahydrofuran und Aufarbeitung mit D₂O gewonnen¹⁰⁾.

Die Herstellung der einheitlichen (*E*)- und (*Z*)-konfigurierten Aniline **16** erfolgte wie in *Schema 7* angegeben. Ausgehend von *N*-(2'-Butinyl)anilin (**21**) ergab selektive Reduktion in Gegenwart von *Lindlar*-Katalysator (*Z*)-**16** in einer Isomereinheit von 99,3%, während der gleiche Reaktand bei der Reduktion mit LiAlH₄

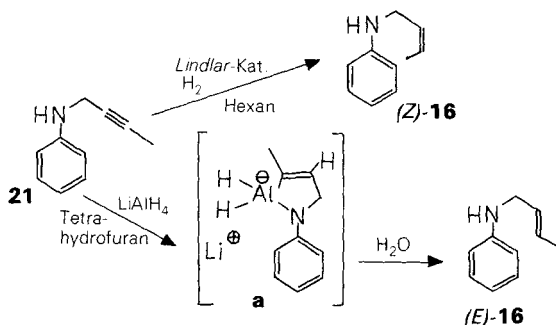
⁸⁾ Die Herstellung von 2-(*t*-Butyl)anilin erfolgte nach der Methode von *Shoosmith & Mackie* [34].

^{8a)} Um Vergleiche zu erleichtern, wurden im theoretischen Teil die Substituenten entgegen den IUPAC-Regeln nicht alphabetisch geordnet.

⁹⁾ Diese Verbindung zeigte im Gas-Chromatogramm nur einen Pik. Im IR.-Spektrum trat eine «Aus-der-Ebene»-Schwingung bei 967 cm⁻¹ auf, d.h. es muss sich im wesentlichen um die (*E*)-Form gehandelt haben.

¹⁰⁾ Bezüglich solcher Reduktionen vgl. auch [36].

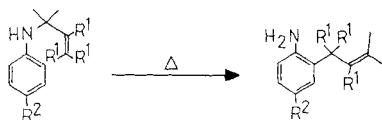
Schema 7



in siedendem Tetrahydrofuran, wahrscheinlich *via* den Aluminiumkomplex **a** (oder einen äquivalenten Komplex), (*E*)-**16** in einer Isomerenreinheit von 99,7% lieferte. *N*-(3'-Methyl-2'-butenyl)anilin (**17**) bildete sich bei der direkten Allylierung von Anilin mit γ , γ -Dimethylallylbromid [21 b].

3. Umlagerungen der *N*-allylierten Aniline. - Alle im folgenden beschriebenen thermischen und säurekatalysierten Umlagerungen erfolgten in der Regel in evakuierten (*ca.* 0,2 Torr) Pyrexampullen. Für analytische Versuche wurden 2proz., für präparative Ansätze 10–15proz. Lösungen der Aniline verwendet.

3.1. Thermische Umlagerungen. - 3.1.1. *N*-(1', 1'-Dimethylallyl)aniline. Die thermische Umlagerung dieser Amine erfolgte im Temperaturbereich von 200–260° in 2-Methyl-2-butanol¹¹⁾ als Lösungsmittel. Die Ergebnisse präparativer Umlagerungen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Als Nebenprodukte traten die durch Spaltung entstandenen Aniline (in der Folge als Spaltungsaniline bezeichnet) auf (vgl. auch

Tabelle 2. Präparative thermische Umlagerungen von *N*-(1', 1'-Dimethylallyl)anilinen

Edukt			Umlagerungsbedingungen		Produkt		Spaltprodukt
R ¹	R ²	Nr.	Lsgm.	Temp./Dauer	Ausbeute Nr.		(%)
					(%)		
H	H	5	Undecan	250°/60 Std.	46	22	3
D	H	2', 3', 3'-d ₃ - 5	MBO ^{a)}	235°/48 Std.	48 ^{b)}	1', 1', 2'-d ₃ - 22	?
H	CH ₃	6	MBO	200°/10 Tage	38	23	4
H	CN	10	MBO	250°/8 Std.	18 ^{c)}	27	≈ 40

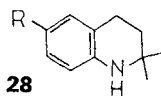
^{a)} 2-Methyl-2-butanol.

^{b)} Die Verbrennungsanalyse ergab 2,95 D/Molekel (Edukt 2', 3', 3'-d₃-**5**: 2,83 D/Molekel).

^{c)} Daneben wurde 6-Cyano-2,2-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (**28**, R = CN) nachgewiesen.

¹¹⁾ Im folgenden als MBO abgekürzt.

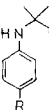
Tab. 3). Bei der schlecht verlaufenden thermischen Umlagerung der *p*-Cyano-Verbindung **10** wurde als weiteres Nebenprodukt 6-Cyano-2,2-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin^{8a)} (**28**, R=CN) erhalten (spektroskopische Daten, siehe exper. Teil)¹²⁾.



Die Ergebnisse der analytischen Umlagerungen der Aniline **5–9** sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Alle *N*-allylierten Aniline lagerten sich bei 250° mit sehr geringer Spaltungsrate und nach einer Kinetik 1. Ordnung in die entsprechenden *C*-allylierten Aniline um. Die Struktur der in sehr kleinen Mengen auftretenden Nebenprodukte¹³⁾ wurde nicht aufgeklärt. Es ist weiterhin ersichtlich, dass die Substituenten nur einen geringen Einfluss auf die Umlagerungsgeschwindigkeit der Aniline ausüben¹⁴⁾. Mit den aufgeführten k_{rel} -Werten liess sich weder mit σ_p - ($r=0,681^{15)}$ noch mit σ_{p^+} -Werten ($r=0,770$) eine befriedigende (vgl. hierzu [37]) Hammett-Korrelation aufstellen.

Für die einfachste Verbindung **5** wurden für die Umlagerung in **22** die k -Werte bei 5 verschiedenen Temperaturen in MBO bestimmt und daraus die Aktivierungs-

Tabelle 3. Kinetik der Umlagerung der *N*-(1',1'-Dimethylallyl)aniline bei 250,2° in MBO

Edukt		Produktzusammensetzung nach $\tau_{1/2}^{a)}$					k_{rel}
		Spaltungs- anilin (%)			Neben- produkte (%)	$k \cdot 10^4)^{b)}$ (s ⁻¹)	
R	Nr.		(%)	Nr.			
H	5	1,1	40,0	22	3,4	0,99±0,04	1,0
CH ₃	6	1,2	39,5	23	2,7	1,94±0,13	2,0
iso C ₃ H ₇	7	2,6	32,2	24	1,0	1,25±0,03	1,3
Cl	8	2,0	38,0	25	3,0	1,17±0,16	1,2
CH ₃ O	9	0,9	41,0	26	2,0	1,85±0,06	1,9

a) Besondere Eichkurven wurden nicht erstellt.

b) Alle Fehlergrenzen, auch die in den nachfolgenden Tabellen oder Schemata, beziehen sich auf eine Irrtumswahrscheinlichkeit von 5%.

c) Spaltungsrate und Nebenproduktbildung nicht berücksichtigt.

¹²⁾ Die präparative thermische Umlagerung der Aniline **8** und **9** in MBO stiess auf Schwierigkeiten. Das Lösungsmittel zersetzte sich offenbar langsam in Gegenwart dieser Amine bzw. ihrer Umlagerungsprodukte zu Olefinen, was zum Platzen der Bomben führte. Die säurekatalysierte Umlagerung dieser Aniline verlief ohne Schwierigkeiten (vgl. Kap. 3.2.1.).

¹³⁾ In der Regel handelte es sich um 3 bis 4 Nebenprodukte. Ihr Anteil vergrösserte sich bei längerem Erhitzen.

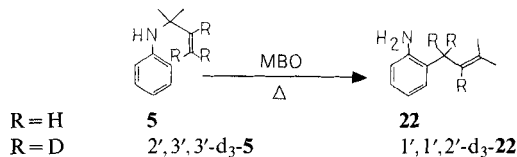
¹⁴⁾ Wie schon erwähnt, bildet das *p*-Cyano-anilin^{8a)} **10** hierbei eine Ausnahme, indem es zu über 40% in *p*-Cyano-anilin gespalten wurde. Aus diesem Grunde liess sich die Kinetik der Umlagerung dieser Verbindung nicht bestimmen.

¹⁵⁾ r = Korrelationskoeffizient.

parameter $\Delta H_{230^\circ}^\ddagger = 33,9 \pm 2,8$ kcal/mol, $\Delta S_{230^\circ}^\ddagger = -13 \pm 6$ e. u. und $\Delta G_{230^\circ}^\ddagger = 40,6$ kcal/mol ermittelt (vgl. Tab. 25, exper. Teil). Sie stehen mit einem konzertierten Umlagerungsprozess im Einklang.

In Tabelle 4 ist der sekundäre kinetische Deuteriumisotopieeffekt¹⁶⁾ für die Umlagerung von **5** und 2',3',3'-d₃-**5** in MBO angegeben. Wie erwartet (vgl. Kap. 4.1.5)) wurde ein mit einem konzertierten Prozess in Einklang stehender inverser SKIDI beobachtet.

Tabelle 4. Sekundärer kinetischer Deuteriumisotopieeffekt bei der Umlagerung von N-(1',1'-Dimethylallyl)anilin (**5**) und von 2',3',3'-d₃-**5** in MBO



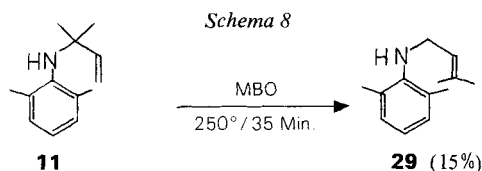
Temp. (°)	$k_{\text{H}} (\text{s}^{-1})$	$k_{\text{D}} (\text{s}^{-1})$	$k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$
237,2°	$(3,97 \pm 0,33) \cdot 10^{-5}$	$(4,80 \pm 0,23) \cdot 10^{-5}$	$0,83 \pm 0,11$
260,0°	$(1,76 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$	$(1,98 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$	$0,89 \pm 0,09$

In Tabelle 5 ist die Lösungsmittelabhängigkeit der thermischen Umlagerung von **5** und **9** aufgeführt. Beide Verbindungen zeigten die für sigmatropische Umlagerungen typische, relativ geringe Lösungsmittelabhängigkeit (vgl. Kap. 4.1.,6)). In allen drei verwendeten Lösungsmitteln wurden nach einer Halbwertszeit weniger als 3% Spaltprodukt identifiziert.

Tabelle 5. Lösungsmittelabhängigkeit der Umlagerung von N-(1',1'-Dimethylallyl)anilin (**5**) und seinem p-Methoxy-Derivat **9** bei 250,2°

Lsgm.	Edukt 5		9	
	$k (\text{s}^{-1})$	k_{rel}	$k (\text{s}^{-1})$	k_{rel}
Undecan	$(8,44 \pm 0,88) \cdot 10^{-5}$	1,0	$(1,67 \pm 0,19) \cdot 10^{-4}$	1,0
MBO	$(9,86 \pm 0,44) \cdot 10^{-5}$	1,2	$(1,85 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$	1,1
1-Heptanol	$(1,71 \pm 0,12) \cdot 10^{-4}$	2,0	$(3,94 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$	2,4

Weniger einheitlich verliefen die Versuche, das sterisch gehinderte Anilin **11** thermisch umzulagern. Aus einem präparativen Ansatz liess sich als einziges Produkt N-(3'-Methyl-2'-butenyl)-2,6-dimethylanilin (**29**) in 15% Ausbeute isolieren (Schema 8). 2,6-Dimethylanilin, das Spaltungsprodukt, trat in grösseren Mengen auf (gas-chromatographischer Nachweis).

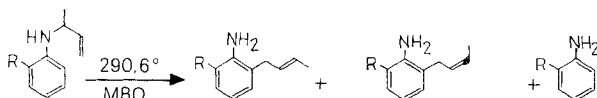


¹⁶⁾ Im folgenden als SKIDI abgekürzt.

Die Struktur der 2-(3'-Methyl-2'-butenyl)aniline **22-27** ergibt sich eindeutig aus ihren NMR.-Spektren, in denen der Dimethylallylrest u. a. Resonanzen bei 5,2 (H an C(2')) und 3,2 ppm (2H an C(1')) aufweist. Die 2-Stellung des Restes folgt bei den Verbindungen **23-25** und **27** aus dem Aufspaltungsmuster der aromatischen Protonen (bei **26** erscheinen die arom. Protonen als Singulett; vgl. exper. Teil). Bei der Verbindung **22** könnte sich der Dimethylallylrest auch in 4-Stellung befinden. Ein für diesen Fall zu erwartendes $AA'BB'$ -Spektrum der aromatischen Protonen wird aber nicht beobachtet.

3.1.2. *N*-(1'-Methylallyl)aniline. Analytisch liessen sich die Aniline **12-14** in MBO bei 290,6° mit einer Kinetik 1. Ordnung zu einem Gemisch der (*E*)- und (*Z*)-2-(2'-Butenyl)aniline **30-32** umlagern, in welchem stets die (*E*)-Formen dominierten (Tab. 6)¹⁷⁾. Daneben wurden die Spaltungsaniline zu 5% (aus **12**), 23% (aus **13**) bzw. 15% (aus **14**) gebildet¹⁸⁾.

Tabelle 6. Kinetik der Umlagerung der *N*-(1'-Methylallyl)aniline bei 290,6° in MBO



Edukt		Spaltungs- rate ^{b)} (%)	Produktzusammensetzung nach $\tau_{1/2}$ ^{a)}					Neben- produkte ^{c)} (%)	$k_{E+Z} \cdot 10^4$ (s ⁻¹)
R	Nr.		Spaltungs- anilin (%)	(<i>E</i>)-2-(Butenyl)- anilin (%)	Nr.	(<i>Z</i>)-2-(Butenyl)- anilin (%)	Nr.		
H	12	5	1,8	28,2	(<i>E</i>)- 30	5,8	(<i>Z</i>)- 30	0,9	0,51 ± 0,03
CH ₃	13	23	9,6	27,1	(<i>E</i>)- 31	3,0	(<i>Z</i>)- 31	2,1	1,17 ± 0,09
(CH ₃) ₃ C	14	15	5,8	28,4	(<i>E</i>)- 32	0,8	(<i>Z</i>)- 32	3,6	2,32 ± 0,24

^{a)} Besondere Eichkurven wurden nicht erstellt.

^{b)} Anteil an Spaltung, bezogen auf die Menge umgelagerter Produkte.

^{c)} Nebenprodukte wurden nicht identifiziert.

Die kinetischen Daten für die Umlagerung aller drei *N*-(1'-Methylallyl)aniline bei 290,6° in MBO sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Sie zeigen, dass die Einführung eines raumbeanspruchenden *o*-Substituenten eine deutliche Erhöhung der Umlagerungsgeschwindigkeit (vgl. Kap. 4.1.) zur Folge hat, wobei zu berücksichtigen ist, dass **12** zwei freie *o*-Stellungen besitzt. Mit steigender Raumerfüllung des *o*-Substituenten wird weiterhin die Bildung des (*E*)-Produktes begünstigt, was sich nur mit einer sesselartigen Übergangszustandskonformation vereinbaren lässt (vgl. Kap. 4.1.).

Für die einfachste *N*-(1'-Methylallyl)-Verbindung **12** wurden die k_{E+Z} -Werte für die Umlagerung in MBO bei 4 verschiedenen Temperaturen bestimmt und daraus

¹⁷⁾ *N*-Methyl-*N*-(1'-methylallyl)anilin lässt sich nach [8] [9] weder durch 2tägige Thermolyse bei 150°, noch durch 4tägiges Kochen in Äthanol/Wasser unter Rückfluss umlagern. Es ist offensichtlich, dass die gewählten Temperaturen zu niedrig sind.

¹⁸⁾ Bei der Umlagerung von **13** und **14** wäre im Prinzip auch die Bildung der entsprechenden 4-(1'-Methylallyl)aniline möglich. Sie waren aber unter den Umlagerungsprodukten nicht nachweisbar.

die Aktivierungsparameter $\Delta H_{300}^{\ddagger} = 34,3 \pm 3,2$ kcal/mol, $\Delta S_{300}^{\ddagger} = -19 \pm 6$ e. u. und $\Delta G_{300}^{\ddagger} = 45,0$ kcal/mol ermittelt (vgl. Tab. 26, exper. Teil), die wiederum mit einem konzentrierten Umlagerungsprozess vereinbar sind¹⁹⁾.

Tabelle 7 zeigt, dass die Lösungsmittelabhängigkeit der Umlagerung von **12** ausserordentlich gering ist, dass aber die Spaltungsraten und die (E)/(Z)-Verhältnisse in Undecan, MBO und 1-Heptanol verschieden sind.

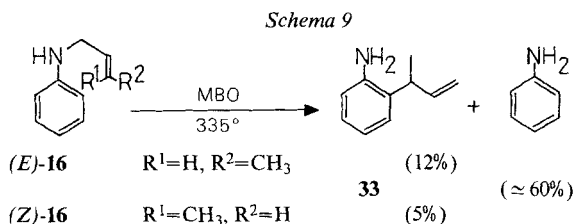
Tabelle 7. Lösungsmittelabhängigkeit der Umlagerung von N-(1'-Methylallyl)anilin (**12**) bei 290,6°

Lsgm.	Spaltungsrate (%)	(E)- 30 /(Z)- 30	k_{E+Z} (s ⁻¹)	k_{rel}
Undecan	11	7,93	$(6,39 \pm 0,65) \cdot 10^{-5}$	1,0
MBO	5	4,85	$(5,11 \pm 0,34) \cdot 10^{-5}$	0,8
1-Heptanol	16	5,17	$(8,76 \pm 0,24) \cdot 10^{-5}$	1,4

Präparative thermische Umlagerungen der Aniline **12–14** in MBO wurden nicht ausgeführt, da die Säurekatalyse bessere Resultate gab (vgl. Kap. 3.2.2.). Durch Chromatographie an Kieselgel wurden die entsprechenden (E)/(Z)-Gemische der 2-(2'-Butenyl)aniline **30–32** aus den säurekatalysierten Umlagerungen isoliert. Ihre gaschromatographischen Retentionszeiten waren identisch mit denjenigen der Produkte der thermischen Umlagerungen. (E)- und (Z)-**30** wurden durch präparative Gas-Chromatographie aufgetrennt. (E)-**30** (kleinere Retentionszeit) zeigt im IR.-Spektrum bei 970 cm⁻¹ die charakteristische Bande einer *trans*-substituierten Doppelbindung. Bei (Z)-**30** tritt die analoge Bande bei 695 cm⁻¹ auf. Aus (E)- und (Z)-**31** wurde durch präparative Gas-Chromatographie nur die (E)-Form rein erhalten. Die «*trans*-Bande» liegt hier bei 972 cm⁻¹. (E)- und (Z)-**32** wurden nicht aufgetrennt. Im IR.-Spektrum des Gemisches, das vorwiegend (E)-**32** enthielt, wird die «*trans*-Bande» wiederum bei 972 cm⁻¹ gefunden. Bei der Hydrierung in Hexan in Gegenwart von 10% Pd/C ergaben die (E)/(Z)-Gemische von **31** und **32** als einzige Produkte das entsprechende 2-Butyl-6-methyl- bzw. 2-Butyl-6-(*t*-butyl)-anilin. Versuche, die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen den (E)- und (Z)-Formen der Verbindungen **30–32** thermisch über eine anomale Amino-Claisen-Umlagerung (vgl. [38]) zu erreichen, blieben erfolglos. Längeres (8 Std./310°) oder kurzzeitiges (40 Min./360°) Erhitzen dieser Produkte führte zu ihrer Zersetzung. Das (E)/(Z)-Verhältnis änderte sich dabei nicht. Bei den entsprechenden 2-(2'-Butenyl)phenolen lässt sich über die anomale Claisen-Umlagerung bei 200° eine Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen den (E)- und (Z)-Formen erzielen, wobei das (E)/(Z)-Verhältnis 2,8 beträgt, d. h. $\Delta G_{200} = 1,0$ kcal/mol [35]. Da ein sehr ähnliches thermodynamisches (E)/(Z)-Verhältnis für die 2-(2'-Butenyl)aniline **30–32** zu erwarten ist, muss es sich bei den viel höheren (E)/(Z)-Verhältnissen, die bei der thermischen Umlagerung der N-(1'-Methylallyl)aniline festgestellt wurden, um kinetisch kontrollierte handeln.

¹⁹⁾ Für die Anilinbildung aus **12** wurden keine Aktivierungsparameter bestimmt, da infolge der relativ geringen Spaltungsrate ($\approx 5\%$) die gas-chromatographische Analyse der Anilinnengen mit verhältnismässig grossen Fehlern behaftet war.

3.1.3. *N*-(2'-Butenyl)aniline. 3'-Methylsubstitution der *N*-Allylkette von Anilinen verhindert die thermische Amino-Claisen-Umlagerung nahezu ganz. Beim Erhitzen von (*E*)- bzw. (*Z*)-*N*-(2'-Butenyl)anilin ((*E*)- bzw. (*Z*)-**16**) in MBO bei 335° wurde die erwartete 2-(1'-Methylallyl)-Verbindung **33** nur noch in 12 bzw. 5% Ausbeute erhalten (Schema 9). Als Hauptreaktion ($\approx 60\%$) trat die Spaltung zu Anilin ein.



Ausserdem wurde eine Reihe von Nebenprodukten ($\approx 30\%$) gebildet, die nicht näher untersucht wurden, laut gas-chromatographischer Analyse aber kein (*E*)- bzw. (*Z*)-2-(2'-Butenyl)anilin ((*E*)- bzw. (*Z*)-**30**) enthielten. Die aus analytischen Umlagerungen von (*E*)- und (*Z*)-**16** (MBO, 335°) ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerungen (korrigiert für das Auftreten von Anilin) betragen *ca.* $7,4 \pm 1,2 \cdot 10^{-6} \text{s}^{-1}$ bzw. *ca.* $9,1 \pm 1,8 \cdot 10^{-6} \text{s}^{-1}$.

Umlagerungsversuche von *N*-(3'-Methyl-2'-butenyl)anilin (**17**) in MBO bei 335° führten erwartungsgemäss nur zur Bildung von Anilin.

3.1.4. *N*-Allyl- und *N*-Allyl-*N*-methylanilin (**1** bzw. **15**). Entgegen früheren Beobachtungen (vgl. Kap. 1) wurde festgestellt, dass sich *N*-Allylanilin (**1**) in MBO bei 310–340° in 2-Allylanilin (**2**) umlagern lässt. Daneben traten allerdings bis zu 40% Anilin als Spaltprodukt auf²⁰⁾. Weitere Produkte wurden nicht beobachtet (bei $\tau_{1/2} < 1\%$).

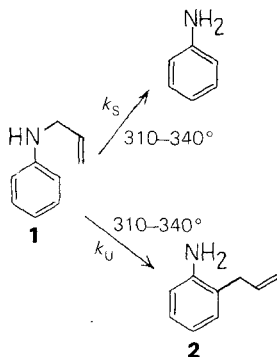
Die Kinetik 1. Ordnung der Umlagerung von **1** in MBO wurde im Temperaturbereich von 310–340° gemessen. Unter Berücksichtigung der Spaltungsrate liessen sich einerseits die Aktivierungsparameter der Umlagerung und andererseits die Aktivierungsparameter der Spaltung von **1** zu Anilin bestimmen²¹⁾. Die erhaltenen Werte sind in Schema 10 aufgeführt (vgl. Tab. 27, exper. Teil). Die freie Aktivierungsenthalpie des Spaltungsprozesses ($\Delta G^\ddagger$ (Spalt.)) liegt also nur 1,1 kcal/mol höher als die des Umlagerungsschrittes ($\Delta G^\ddagger$ (Uml.)), dessen Parameter mit einem konzentrierten Prozess vereinbar sind.

In Tabelle 8 sind die Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung von **1** und 2', 3', 3'-d₃-**1** angegeben. Man erkennt, dass bei der Umlagerung von *N*-Allylanilin

²⁰⁾ Die Spaltungsrate zu Anilin ist nur unter konstanten Arbeitsbedingungen reproduzierbar. Sie ist abhängig von der Glasart der verwendeten Ampullen und von der Konzentration von **1** in MBO, was auf Wandeffecte bei Umlagerung und/oder Spaltung schliessen lässt (nähere Angaben, siehe exper. Teil Tab. 28 und 29).

²¹⁾ Die relativ grossen Fehlergrenzen der Aktivierungsparameter für die Spaltung ergeben sich aus den verhältnismässig kleinen Anilinnmengen (vgl. Tab. 9), deren gas-chromatographische Bestimmung mit Ungenauigkeiten behaftet war.

Schema 10



$$\Delta H^\ddagger (\text{Spalt.}) = 47,9 \pm 6,2 \text{ kcal/mol} \quad (325^\circ)$$

$$\Delta S^\ddagger (\text{Spalt.}) = 1 \pm 10 \text{ e. u.} \quad (325^\circ)$$

$$\Delta G^\ddagger (\text{Spalt.}) = 48,6 \text{ kcal/mol} \quad (325^\circ)$$

$$\Delta H^\ddagger (\text{Uml.}) = 37,6 \pm 3,7 \text{ kcal/mol} \quad (325^\circ)$$

$$\Delta S^\ddagger (\text{Uml.}) = -17 \pm 6 \text{ e. u.} \quad (325^\circ)$$

$$\Delta G^\ddagger (\text{Uml.}) = 47,5 \text{ kcal/mol} \quad (325^\circ)$$

$$\Delta \Delta G^\ddagger = \Delta G^\ddagger (\text{Spalt.}) - \Delta G^\ddagger (\text{Uml.}) = 1,1 \text{ kcal/mol}$$

nahezu kein SKIDI auftritt. Andererseits muss die Umlagerung **1** → **2** aber über einen cyclischen aktivierten Komplex erfolgen, denn die präparative Umlagerung von 2',3',3'-d₃-**1** in 1-Decanol bei 310° ergab in 20% Reinausbeute 2-Allylanilin, das die Deuteriummarkierung gemäss NMR.-Analyse ausschliesslich in 1'- und 2'-Stellung besass.

Wie Tabelle 9 zeigt, geht **1** die Umlagerung zu **2** nicht nur in MBO ein, sondern ebenfalls in Undecan oder 1-Heptanol. Bei den beiden letztgenannten Lösungs-

 Tabelle 8. Sekundärer kinetischer Deuteriumisotopieeffekt bei der Umlagerung von N-Allylanilin (**1**) und von 2',3',3'-d₃-**1** in MBO

	$\text{R} = \text{H}$ $\text{R} = \text{D}$	1 2',3',3'-d ₃ - 1	$\xrightarrow[\Delta]{\text{MBO}}$	2 1',1',2'-d ₃ - 2	
Temp. (°)	k_H (s ⁻¹)			k_D (s ⁻¹)	k_H/k_D
340,0°	$(1,13 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$			$(1,15 \pm 0,07) \cdot 10^{-4}$	$0,98 \pm 0,09$
340,0° ^{a)}	$(9,86 \pm 0,38) \cdot 10^{-5}$			$(1,00 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$	$0,99 \pm 0,07$

^{a)} In Supremax-Ampullen.

 Tabelle 9. Lösungsmittelabhängigkeit der Umlagerung von N-Allylanilin (**1**) bei 345°

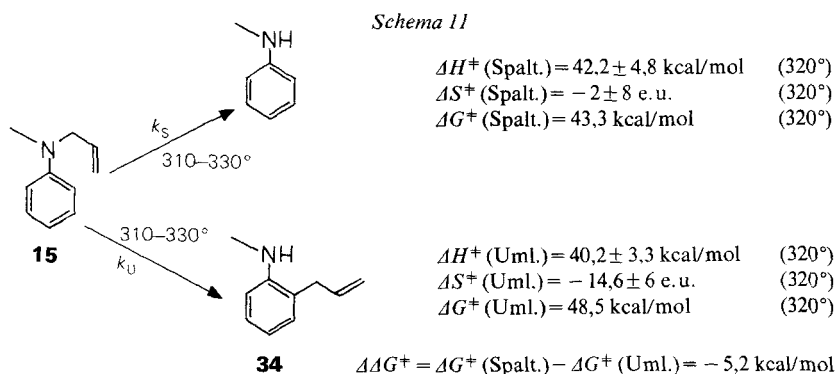
Lsgm.	Spaltungs- rate ^{b)}	Produktzusammensetzung nach $\tau_{1/2}$ ^{a)}			$k_U \cdot 10^4$	k_{rel}
		Spaltungs- anilin	2	Neben- produkte		
	(%)	(%)	(%)	(%)	(s ⁻¹)	
Undecan	50	14,2	14,1	1,9	$1,29 \pm 0,06$	1,0
MBO	31	11,7	26,0	0,8	$1,47 \pm 0,07$	1,1
1-Heptanol	47	17,3	19,5	11,8	$0,79 \pm 0,06$	0,6

^{a)} Besondere Eichkurven wurden nicht erstellt.

^{b)} Anteil an Spaltung, bezogen auf umgelagerte Produkte.

mitteln wurden allerdings etwas höhere Spaltungsraten (bis 50%) festgestellt. Der Lösungsmiteleinfluss auf die Umlagerungsgeschwindigkeit ist wie bei der thermischen Umlagerung der anderen *N*-allylierten Aniline gering (vgl. Kap. 3.1.1. und 3.1.2.).

N-Methyl-Substitution in **1** wirkt sich ungünstig auf die Amino-Claisen-Umlagerung aus: Beim Erhitzen von *N*-Allyl-*N*-methylanilin (**15**) in MBO auf 320° wurde das erwartete Umlagerungsprodukt 2-Allyl-*N*-methylanilin (**34**) nur noch in *ca.* 18% Ausbeute erhalten. Andererseits stieg die Bildung des Spaltungsproduktes *N*-Methylanilin auf *ca.* 59%. Daneben entstanden noch zu *ca.* 23% mehrere, nicht näher untersuchte Nebenprodukte²²⁾. Die Aktivierungsparameter der nach 1. Ordnung verlaufenden Bildung des Umlagerungsproduktes **34** und des Spaltproduktes *N*-Methylanilin – ermittelt aus Umlagerungen von **15** in MBO bei 5 verschiedenen Temperaturen (vgl. auch Tab. 30, exper. Teil) – sind in Schema 11 angegeben.



3.2. Säurekatalysierte Umlagerungen. – Die *N*-allylierten Aniline lagen gemäss UV.-Spektren auch in 0,1 *N* Schwefelsäure vollständig in der protonierten Form vor (Details der Aufarbeitung der sauren Reaktionsgemische, siehe exper. Teil).

3.2.1. *N*-(1',1'-Dimethylallyl)aniline. Die säurekatalysierte Umlagerung der Aniline **5–11** erfolgte mit grosser Leichtigkeit in 2*N*, 1*N* bzw. 0,1*N* Schwefelsäure oder in einem Gemisch von Trifluoressigsäure/Wasser/Dioxan 2:1:1 (*v/v*)²³⁾ bei 50–70°. Bei den Umlagerungen in 2*N* Schwefelsäure oder auch TWD traten neben den erwarteten 2-allylierten Anilinen auch noch deren durch Wasseranlagerung entstandene 3-Hydroxyderivate auf (Tab. 10 und 11), die eindeutig Folgeprodukte der 2-allylierten Formen sind: unter den Reaktionsbedingungen wurden die 2-allylierten Aniline quantitativ in die Hydroxyverbindungen übergeführt²⁴⁾.

²²⁾ Nach Untersuchungen von Egger *et al.* [39] erleiden *N*-Alkyl-*N*-allylamine bei der Gasphasenpyrolyse eine Retro-En-Reaktion zu Alkyldenaminen und Propen. Beim Anilin **15** würde diese Reaktion zu *N*-Methyldenylanilin und Propen führen. Folgereaktionen der Schiff'schen Base könnten für die beachtliche Nebenproduktbildung verantwortlich sein.

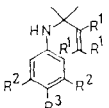
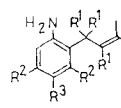
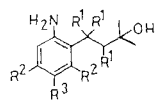
²³⁾ Im folgenden als TWD abgekürzt. In diesem Gemisch waren auch Allylphenyläther, die zu Vergleichszwecken umgelagert wurden, löslich (vgl. auch [23a, b] [40] [41]).

²⁴⁾ Die Umlagerung von **5** in 2*N* Schwefelsäure bei 50° ergab nach 1 Std. (*ca.* 20% Umsetzung von **5**) *ca.* 6% **22** und *ca.* 2% **35**, nach 7 Std. (*ca.* 80% Umsetzung) hingegen *ca.* 6% **22** und *ca.* 32% **35** (Prozentangaben in bezug auf 4-Methoxy-anilin als Standard für **5**).

Bei Umlagerungen in 0,1N Schwefelsäure traten die Hydroxyverbindungen kaum noch auf (Tab. 10 und 12). Die Mengen an Spaltungsanilinen waren bei allen Versuchen sehr gering (vgl. auch Tab. 11). Die Ergebnisse präparativer Umlagerungen der Aniline **5–10** sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Die säurekatalysierten Umlagerungen der *N*-(1',1'-Dimethylallyl)aniline verliefen intramolekular. Dies ergibt sich aus den nachfolgend aufgeführten Befunden. Bei der säurekatalysierten Umlagerung von **5** wurde ausschliesslich das *o*-Umlagerungsprodukt **22** bzw. sein Folgeprodukt **35** gefunden. Bei nicht konzentriertem Verlauf der Reaktion wäre mit dem Auftreten von *p*-substituiertem Anilin zu rechnen²⁵⁾. Auf dem in Schema 12 angegebenen Weg wurde die **35** entsprechende

Tabelle 10. Präparative säurekatalysierte Umlagerungen von *N*-(1',1'-Dimethylallyl)anilinen

Edukt				Bedingungen ^{a)}		Produkte			
									
R ¹	R ²	R ³	Nr.			Ausbeute (%) ^{b)}	Nr.	Ausbeute (%) ^{b)}	Nr.
H	H	H	5	2N H ₂ SO ₄ /35 Min., Rückfluss		–	–	40	35
D	H	H	2',3',3'-d ₃ - 5	2N H ₂ SO ₄ /2 Std. 65°		–	–	36 ^{c)}	1',1',2'-d ₃ - 35
H	D	H	3,5-d ₂ - 5	2N H ₂ SO ₄ /2 Std. 65°		–	–	90 ^{d)}	3,5-d ₂ - 35
H	H	CH ₃	6	2N H ₂ SO ₄ /1 Std. 70°		–	–	68	36
H	H	(CH ₃) ₂ CH	7	0,1N H ₂ SO ₄ /8 Std. 75°		70	24	–	–
H	H	Cl	8	2N H ₂ SO ₄ /5 Std., Rückfluss		–	–	33	37
H	H	Cl	8	TWD/3 Std. 60°		54	25	–	–
H	H	CH ₃ O	9	2N H ₂ SO ₄ /3 Std., Rückfluss		–	–	–	–
H	H	CH ₃ O	9	TWD/3 Std. 60°		20	26	–	–
H	H	CN	10	2N H ₂ SO ₄ /3 Std., Rückfluss		–	–	55	39
H	H	CN	10	2N H ₂ SO ₄ /40 Min., Rückfluss		–	–	13 ^{e)}	40

a) Konzentrationen der Reaktanden im Reaktionsgemisch: ca. 10%.

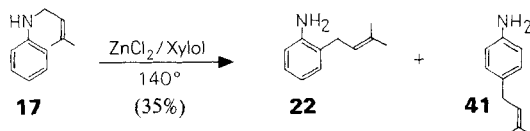
b) Alle Ausbeuten beziehen sich auf isoliertes, analysenreines Material. Eine Optimierung der Ausbeuten wurde nicht angestrebt.

c) Laut Massenspektrum enthält 1',1',2'-d₃-**35** 2,76 D/Molekel (Edukt 2',3',3'-d₃-**5**: 2,83 D/Molekel laut Verbrennungsanalyse).

d) Die Verbrennungsanalyse von 3,5-d₂-**35** ergab 1,97 D/Molekel (Edukt 3,5-d₂-**5**: 2,03 D/Molekel laut Verbrennungsanalyse).

e) Die Hauptreaktion bei der Umlagerung von **10** war die Spaltung zu 4-Cyano-anilin (ca. 30%).

²⁵⁾ Zum Vergleich sei erwähnt, dass die Zinkchlorid-katalysierte Umlagerung von *N*-(3'-Methyl-2'-butenyl)anilin (**17**) in Xylol bei 140° zu einem (2:1)-Gemisch von 2- (**22**) und 4-(3'-Methyl-2'-butenyl)anilin (**41**) führt [21b].



Ähnliche Beobachtungen liegen auch für die Bortrichlorid-katalysierten Umlagerungen von Allylphenyläthern vor [31].

Schema 12

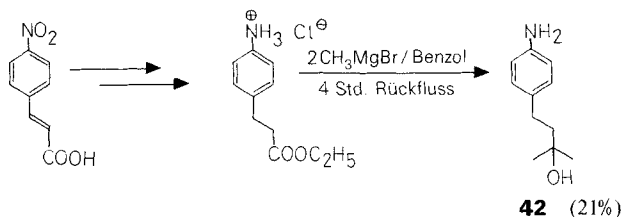


Tabelle 11. Kinetik der säurekatalysierten Umlagerung der N-(1',1'-Dimethylallyl)aniline in 2N Schwefelsäure bzw. TWD

Edukt		Produktzusammensetzung nach $\tau_{1/2}^a)$						$k \cdot 10^4$	k_{rel}
R	Nr.	Spaltungs-anilin ^{b)}		Nebenprodukte ^{b)}		Nebenprodukte ^{b)}	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	H ₂ SO ₄ TWD
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)			
H ^{c)}	5	< 0,8	21,5	22	6,2	35	< 0,8	2,24 ± 0,21	1,0
		< 0,9	30,5	22	1,4	35	< 1,0	2,70 ± 0,15	–
CH ₃	6	< 0,8	20,0	23	5,1	36	< 0,8	1,18 ± 0,11	0,5
		< 1,0	29,8	23	1,4	36	< 1,0	1,42 ± 0,06	–
(CH ₃) ₂ CH	7	< 0,5	20,8	24	4,5	37	< 0,5	1,56 ± 0,09	0,7
		0,6	28,1	24	1,1	37	< 0,5	2,12 ± 0,12	–
Cl	8	2,2	23,1	25	11,3	38	< 1,0	1,20 ± 0,05	0,5
		1,7	40,9	25	1,5	38	2,6 ^{d)}	1,12 ± 0,02	–
CH ₃ O	9	< 1,0	18,0	26	10,0	39	< 1,0	0,50 ± 0,02	0,2
		< 0,8	38,0	26	3,0	39	3,5 ^{d)}	0,63 ± 0,01	–

a) Besondere Eichkurven wurden nicht erstellt.

b) < gibt Nachweisbarkeitsgrenze an.

c) 1. Zeile: Werte für 2N H₂SO₄; 2. Zeile: Werte für TWD.

d) Nicht identifiziert.

Tabelle 12. Umlagerungen von N-(1',1'-Dimethylallyl)anilin (**5**) bei verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen bei 65,05°

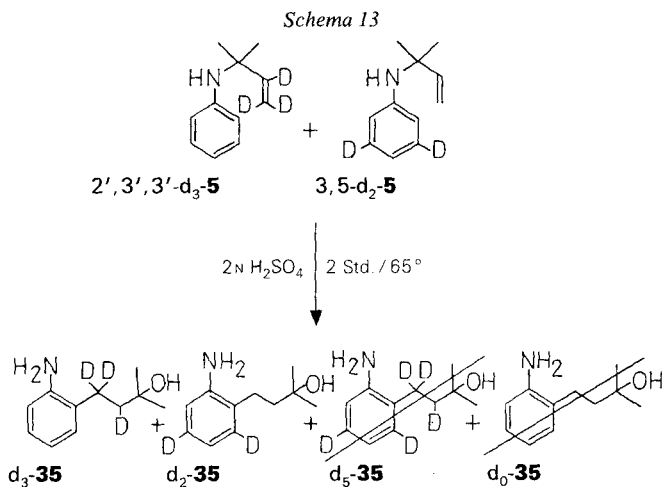
Lsgm.	k (s ⁻¹)	Produktzusammensetzung nach $\tau_{1/2}^a)$	
		5 (%)	35 (%)
2N H ₂ SO ₄	$(3,31 \pm 0,22) \cdot 10^{-4}$	23,4	8,0
1N H ₂ SO ₄	$(2,95 \pm 0,28) \cdot 10^{-4}$	24,0	2,4
0,1N H ₂ SO ₄	$(3,61 \pm 0,16) \cdot 10^{-4}$	26,0	< 0,2 ^{b)}

a) Besondere Eichkurven wurden nicht erstellt.

b) Nachweisbarkeitsgrenze.

p-substituierte Verbindung **42** synthetisiert. Diese liess sich im Umlagerungsgemisch von **5** in 2 N Schwefelsäure (60°, 4 Std.) gas-chromatographisch nicht nachweisen (Nachweisbarkeitsgrenze für **42**: 0,2%).

Andererseits liess sich auch durch ein Kreuzexperiment zeigen²⁶⁾, dass die Umlagerung von **5** intramolekular verläuft: Die Reaktion von 2',3',3'-d₃-**5** und 3,5-d₂-**5** (vgl. *Schema 13*) in 2 N Schwefelsäure bei 65° ergab nach 2 Std. ein Isotop-Isomeren-gemisch der hydratisierten Form **35**, welches laut Massenspektrum ausschliesslich aus 1',1'-2'-d₃-**35** und 3,5-d₂-**35** bestand, d.h. weder d₅-**35** noch d₀-**35**, die zu erwartenden Kreuzprodukte, waren zugegen (massenspektrometrische Nachweisbarkeitsgrenze: 0,2%²⁷⁾).



Der eindeutigste Beweis des intramolekularen Verlaufes der säurekatalysierten *N*-Allyl → *C*-Allyl-Umlagerungen ergibt sich aus dem beobachteten inversen SKIDI von 0,8 für die Umlagerung von **5** und 2',3',3'-d₃-**5** (*Tab. 13*), der mit einer Bindungsbildung zwischen C(2) und C(3') im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion im Einklang steht (vgl. Kap. 4.2.).

Die kinetischen Untersuchungen der säurekatalysierten Umlagerung der Aniline **5-9** zeigten, dass sie nach 1. Ordnung erfolgt (*Tab. 11*). Ausserdem verliefen die Umlagerungen sehr einheitlich, und ihre Geschwindigkeit wurde nicht stark vom Reaktionsmedium beeinflusst. In TWD gingen sie nur *ca.* 1,2mal rascher vor sich als in 2 N Schwefelsäure. Eine Ausnahme bildete die *p*-Chlor-Verbindung **8**. Ausserdem wurde die Umlagerungsgeschwindigkeit von **5** kaum von der Säurekonzentration beeinflusst (*Tab. 12*): innerhalb der Messgenauigkeit wurden in 2 N, 1 N und 0,1 N Schwefelsäure nahezu gleiche *k*-Werte beobachtet²⁸⁾.

²⁶⁾ Bei der Bortrichlorid-katalysierten Umlagerung von Allylphenyläthern in Chlorbenzol können Kreuzprodukte auftreten [31].

²⁷⁾ Bei einem ideal verlaufenden Kreuzexperiment hätten sich d₀-, d₂-, d₃- und d₅-**35** im Verhältnis 1:1:1:1 bilden müssen.

²⁸⁾ Inwieweit die Aktivitätskoeffizienten der Schwefelsäure (für 2 N 0,161, für 1 N 0,193 und für 0,1 N 0,424 bei 25° [43]) einen Einfluss ausüben, wurde nicht systematisch untersucht.

Tabelle 13. Sekundärer kinetischer Deuteriumisotopieeffekt bei der Umlagerung von *N*-(1',1'-Dimethylallyl)anilin (**5**) und von 2',3',3'-d₃-**5** in 2*N* Schwefelsäure bzw. in TWD

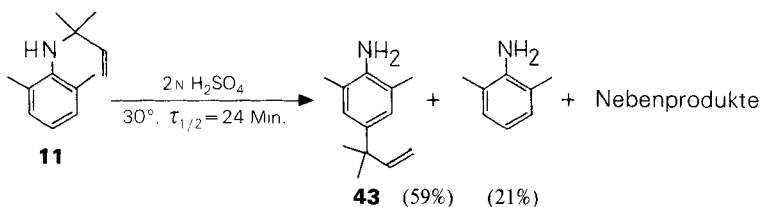
Milieu	Temp. (°)	k_H (s ⁻¹)	k_D (s ⁻¹)	k_H/k_D
a) 2 <i>N</i> H ₂ SO ₄	67,5°	$(5,49 \pm 0,25) \cdot 10^{-4}$	$(6,36 \pm 0,23) \cdot 10^{-4}$	$0,86 \pm 0,07$
b) 2 <i>N</i> H ₂ SO ₄	67,5°	$(5,65 \pm 0,42) \cdot 10^{-4}$	$(6,91 \pm 0,25) \cdot 10^{-4}$	$0,82 \pm 0,09$
a) TWD	65,1°	$(5,86 \pm 0,47) \cdot 10^{-4}$	$(7,36 \pm 0,62) \cdot 10^{-4}$	$0,80 \pm 0,13$
b) TWD	65,1°	$(4,72 \pm 0,33) \cdot 10^{-4}$	$(5,96 \pm 0,66) \cdot 10^{-4}$	$0,79 \pm 0,15$

Im Gegensatz zu den thermischen Umlagerungen liess sich für die säurekatalysierte Reaktion der *N*-allylierten Aniline **5–9** in 2*N* Schwefelsäure und TWD mit σ_p^+ -Werten eine befriedigende (vgl. [37]) *Hammett*-Korrelation mit $\rho = +0,84$ ($r = 0,988$) bzw. $+0,83$ ($r = 0,970$) aufstellen. Bemerkenswert ist, dass sich in beiden Fällen die *p*-Chlor-Verbindung **8** nicht gut in die *Hammett*-Korrelation mit einbeziehen lässt.

Für *N*-(1',1'-Dimethylallyl)anilin (**5**) wurden in den beiden Lösungsmittelsystemen 2*N* Schwefelsäure und TWD bei 6 (vgl. Tab. 32, exper. Teil) bzw. 5 (vgl. Tab. 33, exper. Teil) verschiedenen Temperaturen die k -Werte der Umlagerung zu **22** (und **35**) gas-chromatographisch bestimmt und daraus die Aktivierungsparameter ermittelt: $\Delta H_{60^\circ}^\ddagger = 28,1 \pm 7,8$ bzw. $24,4 \pm 3,4$ kcal/mol, $\Delta S_{60^\circ}^\ddagger = +9 \pm 23$ bzw. -2 ± 10 e. u. und $\Delta G_{60^\circ}^\ddagger = 25,3$ bzw. $25,1$ kcal/mol für 2*N* Schwefelsäure und TWD²⁹). In den beiden Lösungsmittelsystemen werden also bei nahezu gleichen $\Delta G^\ddagger$ -Werten unterschiedliche $\Delta H^\ddagger$ - und $\Delta S^\ddagger$ -Werte beobachtet.

Besonders eindrücklich war das Verhalten von *N*-(1',1'-Dimethylallyl)-2,6-dimethylanilin (**11**) in 2*N* Schwefelsäure: Während die thermische [3,3]-Umlagerung dieses Anilins in MBO nicht erfolgte (vgl. Kap. 3.1.1.), verlief sie im sauren Milieu äusserst leicht (Schema 14).

Schema 14



Neben 2,6-Dimethylanilin ($\approx 21\%$) wurde als Hauptprodukt ($\approx 59\%$) 4-(1',1'-Dimethylallyl)-2,6-dimethylanilin (**43**) erhalten. Daneben traten noch drei nicht

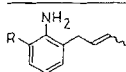
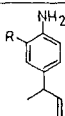
²⁹) Die relativ grossen Fehlergrenzen im Vergleich zur thermischen Umlagerung ergeben sich aus den bei der Aufarbeitung auftretenden Ungenauigkeiten.

weiter untersuchte Nebenprodukte auf. Die Struktur von **43**, die durch NMR.- und IR.-Spektrum eindeutig festgelegt ist (vgl. exper. Teil), bestätigt, dass dieses Produkt durch zwei aufeinanderfolgende [3,3]-sigmatropische Reaktionen gebildet wird. Erwähnenswert ist noch, dass sich die Umlagerung **11** → **43** quantitativ durch langsames Chromatographieren von **11** an Kieselgel bewerkstelligen liess.

Die Struktur der 2-allylierten Aniline wurde schon in Kap. 3.1.1. diskutiert. Ihre hydratisierten Formen **35–40** zeigen im NMR.-Spektrum für die Protonen an C(1') und C(2') der (3'-Hydroxy-3'-methylbutyl)-Seitenkette das charakteristische Bild eines $AA'XX'$ -Systems (vgl. [42]). Die für dieses System bei der Verbindung **35** rechnerisch ermittelten Kopplungskonstanten betragen (in Hz): $J(A, A') = -12,0$, $J(A, X) = +11,0$, $J(A, X') = +4,0$, $J(A', X) = +4,0$, $J(A', X') = +11,0$ und $J(X, X') = -12,0$.

3.2.2. *N*-(1'-Methylallyl)aniline. Die Umlagerung dieser Aniline (**12–14**) trat in 2N Schwefelsäure schon bei 105–125° ein, während ihre rein thermische Umlagerung erst bei 290–310° beobachtet wurde. Aus präparativen Ansätzen wurden die (*E*)- und (*Z*)-2-(2'-Butenyl)aniline **30–32** in guten Ausbeuten isoliert (Tab. 14).

Tabelle 14. Präparative säurekatalysierte Umlagerungen der *N*-(1'-Methylallyl)aniline in 2N Schwefelsäure

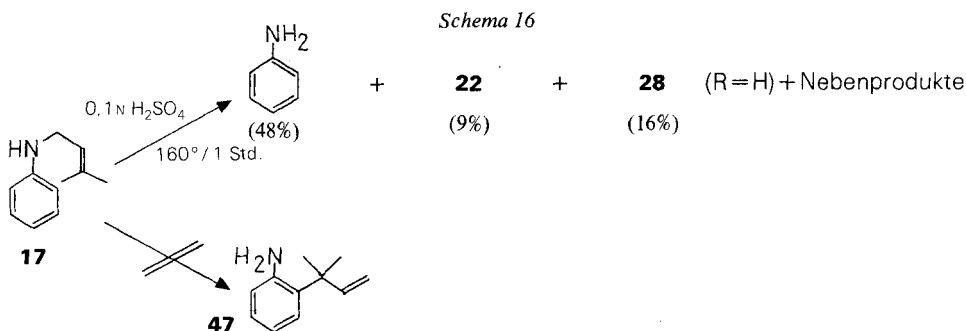
Edukt		Bedingungen ^{a)}	Produkte			
						
R	Nr.		Ausbeute (%)	Nr.	Ausbeute (%)	Nr.
H	12	18 Std. Rückfluss	40	(<i>E</i>)- und (<i>Z</i>)- 30	–	–
CH ₃	13	18 Std. Rückfluss	75	(<i>E</i>)- und (<i>Z</i>)- 31	4	44
(CH ₃) ₃ C	14	20 Min. Rückfluss	70	(<i>E</i>)- und (<i>Z</i>)- 32	–	–

^{a)} Ca. 10proz. Lösungen.

Im Gegensatz zur thermischen Umlagerung (2–10% Spaltung bei $\tau_{1/2}$; vgl. Tab. 6) betrug die Menge an Spaltungsanilin in allen Fällen weniger als 0,5% (vgl. Tab. 15). *N*-(1'-Methylallyl)-2-methylanilin (**13**) ergab neben dem *o*-Umlagerungsprodukt noch 4% 4-(1'-Methylallyl)-2-methylanilin (**44**), das Produkt einer Amino-*p*-Claisen-Umlagerung (vgl. [35]). Im NMR.-Spektrum zeigt **44** das typische Aufspaltungsmuster eines 1,2,4-trisubstituierten Benzolkerns. Die doppelte Inversion der Allylkette ergibt sich ebenfalls aus dem NMR.-Spektrum: Die Methylgruppe an C(1') erscheint als Dublett ($J = 7$ Hz) bei 1,26 ppm. Im Gegensatz zur Umlagerung der *N*-(1', 1'-Dimethylallyl)aniline liessen sich bei der Umlagerung von **12–14** in 2N Schwefelsäure keine hydratisierten Umlagerungsprodukte nachweisen.

Auch die Umlagerung der Aniline **12–14** in 2N Schwefelsäure erfolgte mit einer Kinetik 1. Ordnung (Tab. 15). Die Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung von **12–14** lassen erkennen, dass der *o*-Substituent in den *N*-allylierten Anilinen mit zunehmender Raumerfüllung die Geschwindigkeit stark erhöht. Andererseits

Erhitzen von **17** in 0,1N Schwefelsäure wurde die erwartete Verbindung **47** mit invertierter Alkylkette nicht mehr erhalten (*Schema 16*). Als Hauptreaktion wurde die Spaltung zu Anilin beobachtet. Daneben traten das Produkt **22** mit nicht invertierter Alkylkette und sein Cyclisierungsprodukt **28** (R=H) auf. Es ist anzunehmen, dass **22** das Produkt einer ionischen Spaltungs- und Rekombinationsreaktion darstellt (vgl. auch²⁵).



3.2.4. *N-Allyl- und N-Allyl-N-methylanilin (1 und 15)*. Die säurekatalysierte Umlagerung von **1** trat in 2N Schwefelsäure, TWD oder 95proz. Trifluoressigsäure schon bei 150–170° ein und führte zum [3,3]-Umlagerungsprodukt 2-Allylanilin (**2**), sowie in geringen Mengen zu dessen hydratisierter Form, dem 2-(2'-Hydroxypropyl)anilin (**48**) (*Tab. 16*)³⁰. Während bei der rein thermischen Reaktion von **1** in MBO bis zu 32% Anilin gebildet wurden, betrug diese Menge bei der säurekatalysierten Umlagerung <0,5%.

Tabelle 16. Säurekatalysierte Umlagerungen von N-Allylanilin (**1**) unter verschiedenen Bedingungen

Lösungsmittel	Umlage- rungs- temp.	Produktzusammensetzung nach $\tau_{1/2}^a)$					<i>k</i>
		Anilin				Neben- pro- dukte ^{b)}	
		(°)	(%)	(%)	(%)	(%)	
2N H ₂ SO ₄	170,0°	0,4	46,5	0,8 ^{c)}	–	0,7	(8,13 ± 0,60) · 10 ⁻⁴
	155,1°	–	–	–	–	–	(2,70 ± 0,67) · 10 ⁻⁴
TWD	170,0°	0,2	34,3	0,4	4,0	7,4	(9,57 ± 0,96) · 10 ⁻⁴
95proz.							
Trifluoressigsäure	155,1°	< 0,2	31,5	< 0,2	2,7	0,7	(1,29 ± 0,13) · 10 ^{-3d)}

a) Besondere Eichkurven wurden nicht erstellt.

b) Nebenprodukte nicht identifiziert.

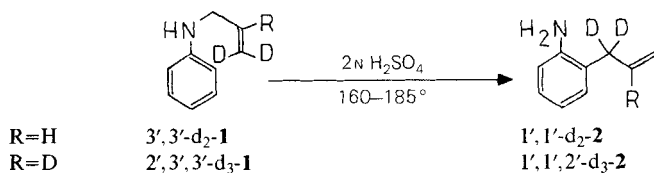
c) Tritt bei der Umlagerung in 0,1N H₂SO₄ nicht mehr auf (<0,3%).

d) $k(\text{CF}_3\text{COOH})/k(2\text{N H}_2\text{SO}_4) = 4,8$.

³⁰⁾ Durch 5stündiges Erhitzen von **2** in 2N Schwefelsäure auf 170° wurde es nahezu quantitativ in die hydratisierte Form **48** übergeführt.

Dass die Umlagerung **1** → **2** von Inversion der Allylkette begleitet wird, ergibt sich aus der Reaktion von 3', 3'-d₂-**1**. Das Umlagerungsprodukt stellte ausschliesslich 2-(1', 1'-Dideuterio-allyl)anilin (1', 1'-d₂-**2**) dar (*Schema 17*). Andererseits finde man für die Umlagerung von **1** und 2', 3', 3'-d₃-**1** in 2N Schwefelsäure bei 160 einen Wert für k_H/k_D von $0,98 \pm 0,13$, was zeigt, dass im Übergangszustand der Anilinium-Umlagerung von protoniertem **1** die Bildung der neuen C(2), C(3')-Bindung noch nicht weit fortgeschritten sein kann.

Schema 17

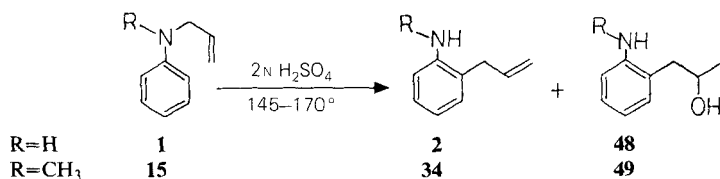


	Temp. (°)	k_H (s ⁻¹)	k_D (s ⁻¹)	k_H/k_D
R=D	160,1	$(4,37 \pm 0,25) \cdot 10^{-4}$	$(4,46 \pm 0,32) \cdot 10^{-4}$	$0,98 \pm 0,13$

Auch die Umlagerung von *N*-Allyl-*N*-methylanilin (**15**) liess sich in 2N Schwefelsäure bei 145–165° ohne Schwierigkeiten durchführen. Als einziges Produkt trat 2-Allyl-*N*-methylanilin (**34**) auf. Auch hier liess sich in Spuren die hydratisierte Form **49** bei längerer Reaktionsdauer nachweisen.

Die Kinetik der Umlagerungen von **1** und **15** verläuft wiederum nach 1. Ordnung. Die Aktivierungsparameter hierfür (aus den k -Werten bei 5 verschiedenen Temperaturen bestimmt) sind in *Schema 18* angegeben²⁹⁾ (vgl. auch *Tab. 35* und *36*, exper. Teil).

Schema 18



	Temp. (°)	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (e.u.)	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)
R=H	160	$27,1 \pm 4,0$	-12 ± 9	32,3
R=CH ₃	155	$30,3 \pm 3,7$	-3 ± 9	31,8

4. Diskussion. – 4.1. Thermische Umlagerungen. – Dass es sich bei den untersuchten Amino-Claisen-Umlagerungen tatsächlich um [3,3]-sigmatropische Prozesse (vgl. [44]) und nicht um über Radikale verlaufende Spaltungs-Rekombinationsreaktionen handelt, geht aus folgenden Beobachtungen hervor:

1. *Keine Bildung von p-Produkten.* Bei der Umlagerung von *N*-(1',1'-Dimethylallyl)-, *N*-(1'-Methylallyl)-, *N*-(2'-Butenyl)-, *N*-Allyl- und *N*-Allyl-*N*-methylanilin (**5**, **12**, **16**, **1** bzw. **15**) liessen sich keine *p*-Umlagerungsprodukte nachweisen, obwohl bei den drei letztgenannten Anilinen hohe Spaltungsraten beobachtet wurden. Würden sich die *o*-Produkte **22**, **30**, **33**, **2** bzw. **34** über eine Spaltungs- und Rekombinationsreaktion bilden, müsste auch mit dem Auftreten von *p*-Produkten gerechnet werden. Es sei erwähnt, dass z.B. bei der Thermolyse von tetrasubstituierten Hydrazinen u. a. auch *o*- und *p*-Semidine gebildet werden [45]³¹⁾.

2. *Inversion der Allylkette.* Alle *N*-Allyl $\rightarrow$ *C*-Allyl-Umlagerungen erfolgten unter Inversion der Allylkette, auch dann, wenn hohe Spaltungsraten beobachtet wurden. So bildeten sich aus den *N*-(1'-Methylallyl)anilinen **12**–**14** nur die (*E*)- und (*Z*)-Aniline **30**–**32** (Tab. 6), und aus (*E*)- und (*Z*)-**16** entstand nur 2-(1'-Methylallyl)-anilin (**33**) (Schema 9). Auch der unsubstituierte Allylrest geht eine saubere Inversion ein, wie die Umlagerung von 2',3',3'-d₃-**1** in 1',1',2'-d₃-**2** belegt (Tab. 8).

3. *Negative Aktivierungsentropien.* Die für die Umlagerung von **5**, **12**, **1** und **15** gemessenen negativen Aktivierungsentropien sind von der gleichen Grössenordnung wie die der Umlagerung vergleichbarer Allylaryläther (Tab. 17). Sie sind aber

Tabelle 17. Vergleich kinetischer Daten aromatischer Cope- und Claisen-Umlagerungen

System		Parameter					
		Temp.-Bereich	Lösungsmittel	<i>E</i> _a (kcal/mol)	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (e. u.)	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)
	X=O ^{a)} [13]	180–200°	Diphenyläther	31,6	30,7	– 12	36,3
	X=NH, 1	310–340°	MBO	38,8	37,6	– 17	47,5
	X=NCH ₃ , 15	310–330°	MBO	41,4	40,2	– 14	48,5
	X=CH ₂ [50]	350°	<i>t</i> -C ₄ H ₉ OH ^{b)}	– ^{c)}	–	–	–
	X=O [13]	180–200°	Diphenyläther	31,4	30,5	– 8	34,2
	X=NH, 12	290–310°	MBO	35,4	34,3	– 19	45,0
	X=O [51]	140–150°	– ^{d)}	–	–	–	–
	X=NH, 5	200–260°	MBO	34,9	33,9	– 13	40,6

a) Vgl. auch [52].

b) 0,25M Kalium-*t*-butylatlösung in *t*-Butylalkohol.

c) Erhitzungsdauer: mehrere Stunden. Es wird ein Gleichgewichtsgemisch von Butenylbenzolen und *o*-Propenyltoluolen erhalten (ca. 1:10).

d) Nahezu quantitative Umlagerung nach 1 Std. fraktionierter Destillation.

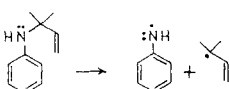
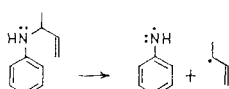
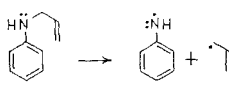
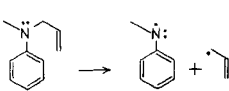
³¹⁾ Bei der thermischen Umlagerung (25°/55 Std.) von *N,N'*-Dimethyl-*N*-phenyl-*N'*-(2-phenylpropenyl)hydrazin wird *N*-(2-(2- und 4-Methylaminophenyl)-2-phenyl-propylenid)-methylamin im Verhältnis von ca. 5:4 gebildet [46]. Auch die Photolyse von *N*-Allylanilinen in Benzol bei Raumtemperatur liefert via einen Radikalprozess *o*- und *p*-Umlagerungsprodukte mit invertierter, bzw. nicht invertierter Allylkette [47]. Ähnliche Befunde liegen über die photochemisch induzierte Umlagerung von Allylphenyläthern vor [48].

in der Regel etwas negativer als die der Ätherumlagerungen³²⁾ (vgl. auch *Tab. 1*) d. h. der Übergangszustand der Amino-Claisen-Umlagerung muss im Vergleich zum Ausgangszustand geordneter sein als derjenige bei den Ätherumlagerungen. Die könnte damit zusammenhängen, dass die Freiheitsgrade der Stickstoffinversion im Übergangszustand der Amino-Claisen-Umlagerung wegfallen.

4. *Relativ kleine Aktivierungsenthalpien.* Die für die Umlagerung von **5**, **12**, **1** und **15** bestimmten $\Delta H^\ddagger$ -Werte (*Tab. 17*) sind nur mit einer konzertierten Bindungslösung und -bildung bei der Allylumlagerung kompatibel.

Die $\Delta H^\ddagger$ -Werte entsprechender, über freie Radikale verlaufender Prozesse lassen sich mit Hilfe von Gruppeninkrementen nach *Benson* [14] abschätzen (*Tab. 18*). Eine angenäherte Berechnung der Aktivierungsenergie E_a für die homolytische Spaltung der N,C(1')-Bindung lässt sich auch durchführen, wenn man die Aktivierungsenergie der radikalischen Spaltung von *N*-Methylanilin (60 kcal/mol [15]) bzw. *N,N*-Dimethylanilin (57 kcal/mol [53]) um die Stabilisierungsenergie des entsprechenden Allylradikals erniedrigt (*Tab. 18*). Diese beträgt $13,1 \pm 1,5$ kcal/mol für das α,α -Dimethylallyl-Radikal, $12,6 \pm 1,5$ kcal/mol für das α -Methylallyl-Radikal bzw. $9,6 \pm 1,5$ kcal/mol für das Allylradikal [54].

Tabelle 18. Aktivierungsparameter für die radikalische Spaltung der N,C(1')-Bindung bei *N*-Allylanilinen

Reaktion	$\Delta H^\ddagger_{25^\circ}$ (kcal/mol) ^{a)}	E_a (kcal/mol) ^{b)}	$\Delta H^\ddagger_{25^\circ}/E_a$ (kcal/mol) gemessen
 5	51,1 ^{c)}	46,9	– ^{d)}
 12	53,8 ^{e)}	47,4	– ^{d)}
 1	52,9 ^{f)}	50,4	48,5/49,1
 15	49,7 ^{f)}	47,4	42,8/43,4

a) Aus Gruppeninkrementen berechnet.

b) Berechnet aus dem gemessenen E_a -Wert der Spaltung von *N*-Methyl- [15] bzw. *N,N*-Dimethylanilin [53] und den Stabilisierungsenergien der Allylradikale [54].

c) Das Gruppeninkrement [C-(C_d)(C₂)(N)] ist unbekannt und wurde durch [C-(C₃)(N)] ersetzt.

d) Die relativ geringen Spaltungsraten erlaubten keine Bestimmung von $\Delta H^\ddagger_{25^\circ}$.

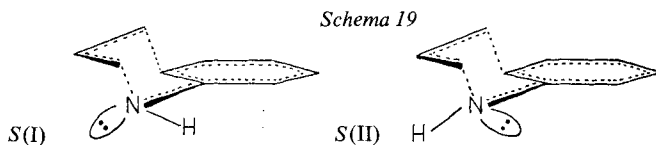
e) Das Gruppeninkrement [C-(C_d)(C)(N)(H)] ist unbekannt und wurde durch [C-(C₂)(N)(H)] ersetzt.

f) Das Gruppeninkrement [C-(C_d)(N)(H₂)] ist unbekannt und wurde durch [C-(C)(N)(H₂)] ersetzt.

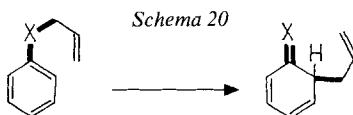
³²⁾ Diese Beobachtung wird auch bei aromatischen [1,5]-H-Verschiebungen gemacht: Für die (*E*) → (*Z*) ((*Z*) → (*E*))-Isomerisierung von 2-Propenyl-3,5-dimethylphenol und 2-Propenyl-3,5-dimethylanilin werden $\Delta S^\ddagger$ -Werte von –19 (–17) e. u. (130–150°) bzw. –24 (–27) e. u. (230–250°) gefunden [49].

Die im Falle von **1** und **15** für die Spaltungsreaktion in MBO gemessenen Aktivierungsparameter stimmen recht gut mit den berechneten Werten überein (Tab. 18), liegen jedoch im Vergleich zu den für die Umlagerung beobachteten $\Delta H^\ddagger$ - bzw. E_a -Werten (Tab. 17) durchschnittlich 10–20 kcal/mol höher. Die zur Umlagerung führende Reaktion kann also nicht über einen über Radikale verlaufenden Spaltungs- und Rekombinationsmechanismus verlaufen.

Die $\Delta H^\ddagger$ -Werte der Claisen- und Amino-Claisen-Umlagerung unterscheiden sich um 4–8 kcal/mol (Tab. 17)³³. In Schema 19 sind die beiden möglichen sesselartigen Übergangszustände der aromatischen Amino-Claisen-Umlagerung S(I) und S(II) mit pseudo-äquatorialer bzw. pseudo-axialer NH-Bindung wiedergegeben. Im Piperidin scheint in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln die axiale Lage der NH-Bindung bevorzugt zu sein [57]. Für die aromatische Amino-Claisen-Umlagerung würde dies bedeuten, dass der Übergangszustand S(II) energieärmer ist als S(I). Wie aus dem Schema 19 hervorgeht, wird aber beim Erreichen sowohl des Übergangszustandes S(II) wie auch S(I) die Konjugation zwischen dem *n*-Elektronenpaar und dem π -System grösstenteils aufgehoben³⁴. Aus der freien Aktivierungsenthalpie ($\Delta G_{133^\circ\text{K}}^\ddagger = 5,1 \pm 1,0$ kcal/mol [60]) der Rotation um die C,N-Bindung im *N,N*-Dimethylanilin lässt sich ein Grenzwert von 5 kcal/mol für die Konjugationsenergie des *n*-Elektronenpaares mit dem aromatischen Kern abschätzen³⁵. Damit sollte die Aktivierungsenthalpie der Amino-Claisen-Umlagerung etwa um 5 kcal/mol grösser sein als die der Claisen-Umlagerung, was den beobachteten Werten von 4–8 kcal/mol entspricht.



Bei der Claisen- bzw. Amino-Claisen-Umlagerung werden im wesentlichen zwei C,X-Einfachbindungen in eine C,X-Doppelbindung und eine C,C-Einfachbindung umgewandelt (vgl. Schema 20). Bei der Anwendung mittlerer Bindungsenergien (BE)³⁶ auf dieses vereinfachte Reaktionsschema erhält



X=O (Claisen-Umlagerung): $\Delta BE^a \approx 85$ kcal/mol
 X=NH (Amino-Claisen-Umlagerung): $\Delta BE^a \approx 83$ kcal/mol

^a) BE = Bindungsenergie.

³³) Ähnliche Differenzen findet man in den $\Delta H^\ddagger$ -Werten von [1,5]-H-Verschiebungen in 2-Propenylphenolen bzw. -anilinen [49].

³⁴) Im Ammoniak beträgt die Inversionsbarriere an Stickstoffatom 5,8 kcal/mol, während für Anilin, welches eine abgeflachte pyramidale Anordnung besitzt (vgl. [58]), ein E_a der Stickstoffinversion von ca. 1 kcal/mol gefunden wird (vgl. [59]).

³⁵) Für die Abschätzung wurde angenommen, dass $\Delta S^\ddagger = 0$ ist (vgl. hierzu [61]).

³⁶) $BE(C-X) = 88$ kcal/mol (X=O), 72 kcal/mol (X=N), 84 kcal/mol (X=C); $BE(C=X) = 177$ kcal/mol (X=O), 143 kcal/mol (X=N) [55] [56].

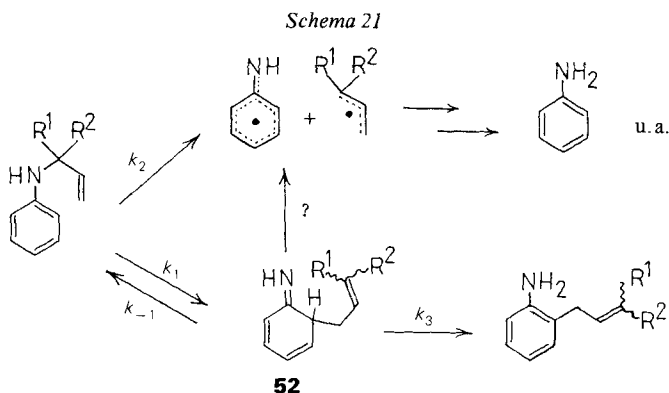
man für beide Umlagerungen ungefähr die gleiche Differenz der mittleren BE (ΔBE)³⁷⁾, d.h. die beobachtete Differenz in den $\Delta H^\ddagger$ -Werten kann nicht auf einer Differenz in den BE beruhen.

5. *Sekundärer kinetischer Deuterium-Isotopieeffekt (SKIDI)*. Für die Umlagerung von **5** und 2',3',3'-d₃-**5** in MBO wurde ein inverser SKIDI von 0,83–0,89 (237°) bzw. $0,89 \pm 0,09$ (260°) gefunden (Tab. 4). Dies steht im Einklang mit einer Bindungsbildung zwischen C(2) und C(3') im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion, bei welchem ein isotopensubstituiertes sp^2 -hybridisiertes C-Atom in ein sp^3 -hybridisiertes umgewandelt wird (vgl. [62]). Der beobachtete inverse SKIDI ist von gleicher Grössenordnung wie derjenige der Umlagerung von Allyl(p-tolyl)äther (**50**) und von 2',3',3'-d₃-**50** (Tab. 19)³⁸⁾. Inverse SKIDI's ähnlicher Grösse wurden auch bei aliphatischen Cope- und Claisen-Umlagerungen beobachtet [64] [65].

Tabelle 19. Sekundärer kinetischer Deuterium-Isotopieeffekt bei der thermischen Umlagerung von Allyl-(p-tolyl)äther (**50**) und von 2',3',3'-d₃-**50** in MBO

Temp. (°)	k_H (s ⁻¹)	k_D (s ⁻¹)	k_H/k_D
200,0°	$(7,35 \pm 0,32) \cdot 10^{-5}$	$(8,21 \pm 0,43) \cdot 10^{-5}$	$0,90 \pm 0,09$
210,1°	$(1,57 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$	$(1,71 \pm 0,07) \cdot 10^{-4}$	$0,92 \pm 0,07$

Nahezu kein inverser SKIDI wurde für die Umlagerung von **1** und 2',3',3'-d₃-**1** bei 340° beobachtet, wenngleich die Reaktion einheitlich und unter Inversion der Allylkette erfolgte. Dieser Befund kann auf zwei Weisen erklärt werden, zwischen denen wir im Moment keine Entscheidung treffen können. In Schema 21 ist der



³⁷⁾ Mit den Gruppeninkrementen für Bildungsenthalpien nach Benson [14] erhält man ähnliche Ergebnisse. Genaue $\Delta H^\ddagger$ -Werte lassen sich nicht ableiten, da Gruppeninkremente fehlen.

³⁸⁾ Bei der thermischen Umlagerung von **50** und 2,6-d₂-**50** in Diäthylenglykol-monoäthyläther wurde im Temperaturbereich von 160–200° kein SKIDI beobachtet [63].

Reaktionsablauf der Anilinumlagerungen über das Dien-imin-Zwischenprodukt **52** angegeben. Wesentlich für das Auftreten eines inversen SKIDI's ist, dass $k_3 \gg k_{-1}$ sein muss, so dass die Geschwindigkeit der Umlagerung durch k_1 bestimmt wird. Bei der Umlagerung von **5** und 2',3',3'-d₃-**5** dürfte dies aus sterischen Gründen der Fall sein (Methylgruppen an C(3') in **52**). Im Falle der Umlagerung von **1** bzw. 2',3',3'-d₃-**1** fehlt dieser sterische Effekt und k_{-1} könnte im Vergleich zu k_3 Einfluss nehmen. Es ist zu erwarten, dass der Aromatisierungsschritt (k_3) bei Dien-imin- vom Typ **52** schwerer erfolgt als bei den vergleichbaren *H*-Dienon-Zwischenprodukten der aromatischen *Claisen*-Umlagerung, für die in einigen Fällen Reversibilität nachgewiesen wurde [66] [67]. Damit würde auch im Falle von **1** bzw. 2',3',3'-d₃-**1** die Amino-*Claisen*-Umlagerung in MBO zum Dien-imin-Zwischenprodukt **52** reversibel werden und kein Isotopieeffekt mehr beobachtbar sein³⁹⁾.

Denkbar ist aber auch, dass im Übergangszustand der Umlagerung von **1** die Ausbildung der neuen C(2),C(3')-Bindung im Vergleich zur Umlagerung von **5** noch nicht weit fortgeschritten ist. Die geminalen Methylgruppen im Übergangszustand von **5** könnten nämlich zu einer stärkeren Lockerung der N,C(1')-Bindung führen, so dass in diesem Fall die Bildung der neuen C,C-Bindung weiter fortgeschritten wäre.

6. *Geringe Lösungsmittelabhängigkeit.* Die Umlagerungsgeschwindigkeit der Aniline **1**, **5** bzw. **12** zeigt eine relativ geringe Lösungsmittelabhängigkeit (vgl. Tab. 9, 5 und 7). Dies ist charakteristisch für [3,3]-Reaktionen, bei denen im Laufe der Umlagerung nur kleine Polaritätsänderungen auftreten. Auch aromatische *Claisen*-Umlagerungen zeigen die gleiche, relativ geringe Abhängigkeit vom Lösungsmittel [65] [68].

Es kann somit kein Zweifel bestehen, dass die thermischen Amino-*Claisen*-Umlagerungen der *N*-Allylaniline über einen cyclischen, sechsgliedrigen Übergangszustand wenig polarer Natur erfolgen. Für solche Übergangszustände ist grundsätzlich eine Sessel(*S*)- bzw. Wannenordnung (*W*) denkbar⁴⁰⁾ (vgl. [71]). In Tabelle 20 sind die bei der thermischen Umlagerung von **12**, **13** und **14** beobachteten (*E*)/(*Z*)-Verhältnisse zusammen mit denen aus der Umlagerung entsprechender Allyläther [35] angegeben. Mit steigender Raumbeanspruchung des *o*-Substituenten steigt das (*E*)/(*Z*)-Verhältnis bei den Anilinen wie bei den Phenyläthern an. Wie schon früher für die Äther-Umlagerungen gezeigt wurde, kann dies als gutes Indiz für das Auftreten eines *S*-Übergangszustandes gewertet werden. Schema 22 verdeutlicht die sterischen Wechselwirkungen im sesselartigen Übergangszustand *S*(*Z*) (*Newman*-Projektionen entlang der zu berechnenden O,C(1')- bzw. N,C(1')-Bindung und der zu bildenden C(2),C(3')-Bindung) der zu (*Z*)-Phenolen bzw. -Anilinen führt, und im wannenartigen Übergangszustand *W*(*E*), aus dem sich die

³⁹⁾ Im Einklang mit dieser Annahme steht die Beobachtung, dass die *k*-Werte der Umlagerung von **1** im Bereich von 5-0,05proz. Lösungen in MBO mit steigender Verdünnung etwas zunehmen (vgl. Tab. 28, exper. Teil), was auf einer Wandkatalyse für k_3 beruhen könnte.

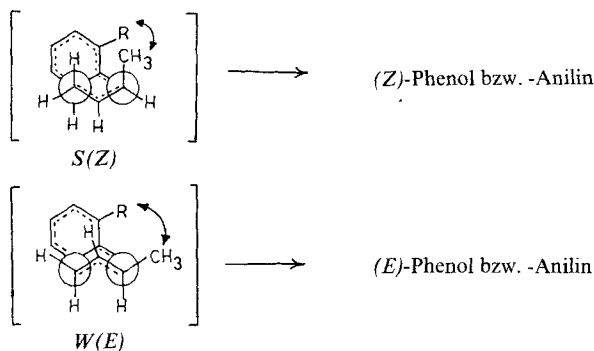
⁴⁰⁾ Bei der aliphatischen Amino-*Claisen*-Umlagerung eines *N*-Allyl-enamins wurde gezeigt [69], dass sie wie diejenige von Allylvinylläthern [70] bevorzugt über einen sesselartigen Übergangszustand erfolgt.

Tabelle 20. (E)/(Z)-Verhältnisse bei der thermischen Umlagerung der 2-R-N-(1'-Methylallyl)aniline sowie der entsprechenden Äther

Edukt	Aniline (X=NH) 12 , 13 und 14 in MBO bei 290,6°					Phenole (X=O) in Decan bei 169,3° [35]				
R	$k_{\text{rel}}^{\text{a)}$	(E)- Produkt (%)	(Z)- Produkt (%)	(E)/(Z)	$\Delta\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)	$k_{\text{rel}}^{\text{a)}$	(E)- Produkt (%)	(Z)- Produkt (%)	(E)/(Z)	$\Delta\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)
H	1,0	83,0	17,0	4,9	1,8	1,0	92,8	7,2	12,9	2,3
CH ₃	4,6	90,1	9,9	9,1	2,5	2,0	97,4	2,6	37,5	3,2
(CH ₃) ₃ C	9,1	97,1	2,9	35,5	3,9	2,8	98,8	1,2	82,3	3,9

a) $k_Z + k_E$ -Werte; sie sind statistisch korrigiert.

Schema 22



(E)-Phenole bzw. -Aniline bilden⁴¹⁾. Die Zunahme des (E)/(Z)-Verhältnisses ist demnach nur mit einer *S*-Konformation für den bestimmenden Übergangszustand vereinbar, denn bei der Bevorzugung eines wannenartigen Übergangszustandes würde man aufgrund der sterischen Wechselwirkung ($R \leftrightarrow \text{CH}_3$) eher den entgegengesetzten Gang im (E)/(Z)-Verhältnis erwarten.

Weiterhin lässt *Tabelle 20* erkennen, dass die aromatische *Claisen*- eine im Vergleich zur *Amino-Claisen*-Umlagerung etwas grössere (*E*)-Selektivität aufweist. Dies könnte damit zusammenhängen, dass im Übergangszustand die O,C(1')-Bindung weniger gedehnt ist als die N,C(1')-Bindung⁴²⁾. In die gleiche Richtung weist auch der grössere beschleunigende Effekt der *o*-Substituenten im Falle der Anilin-Umlagerungen. Durch die grössere Dehnung der N,C(1')-Bindung im Übergangszustand der *Amino-Claisen*-Umlagerung wird im Vergleich zur *Claisen*-Umla-

⁴¹⁾ Nicht dargestellt in *Schema 22* sind die Übergangszustände *S(E)* bzw. *W(Z)*, in denen die 1'-Methylgruppe pseudo-äquatorial bzw. -axial angeordnet ist und somit geringe sterische Wechselwirkung mit R zeigen sollte.

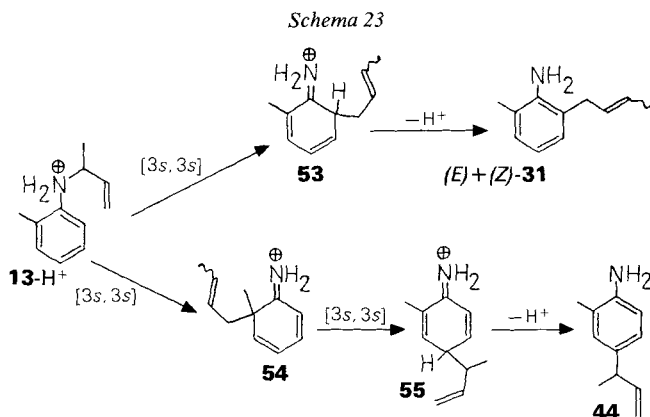
⁴²⁾ Hierbei ist zu beachten, dass Bindungslängendifferenzen schon in den Edukten bestehen: Die O,C(*sp*³)-Bindung (1,41 Å) ist durchschnittlich ca. 0,06 Å kürzer als die N,C(*sp*³)-Bindung (1,47 Å) (vgl. [55] S. 22).

gerung die sterische Wechselwirkung zwischen dem *o*-Substituenten und der 1'-Methylgruppe im Allylteil stärker herabgesetzt.

4.2. Säurekatalysierte Umlagerungen. - Für die beobachteten säurekatalysierten *N*-Allyl $\rightarrow$ *C*-Allyl-Anilinumlagerungen lassen sich mehrere Mechanismen diskutieren: a) [3,3]-Sigmatropische Umlagerung im Aniliniumion, welche auch Ammonium-Claisen-Umlagerung genannt werden kann. b) Dissoziation des Aniliniumions im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion in Anilin und Allylkation und nachfolgende rasche elektrophile aromatische Substitution. Das Anion bzw. Lösungsmittel spielt dabei keine Rolle. c) Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion tritt nukleophile Substitution des Aniliniumions durch das Anion oder Lösungsmittel ein. Hierbei entsteht Anilin und ein entsprechender Allylester oder -alkohol. Dann erfolgt elektrophile Substitution des Anilins durch das aus dem Allylester oder -alkohol im sauren Milieu gebildete Allylkation.

Folgende Kriterien schliessen die Mechanismen b) und c) aus:

1. *Keine Bildung von p-Produkten bzw. Kreuzprodukten.* Aromatische Umlagerungsreaktionen, die nach dem Mechanismus b) und/oder c) erfolgen, wie z. B. die *Hofmann-Martius*-Umlagerung oder ihre Variante, die *Reilly-Hickinbottom*-Umlagerung (vgl. [72] S. 250ff.) sowie die *Lewis*säure-katalysierte Umlagerung von Alkylaryläthern (vgl. [72] S. 82) führen grundsätzlich zur Bildung von *o*- und *p*-Produkten, wobei letztere häufig überwiegen (vgl. auch Fussnote 25). *p*-Produkte wurden aber weder bei der Umlagerung des *N*-(1', 1'-Dimethylallyl)- (**5**), des *N*-(1'-Methylallyl)- (**12**), des *N*-(2'-Butenyl)- (**16**) noch bei der Umlagerung des *N*-Allyl-anilins (**1**) oder seines *N*-Methylderivates **15** gefunden. Nur bei der Umlagerung von *N*-(1'-Methylallyl)-2-methylanilin (**13**) und *N*-(1', 1'-Dimethylallyl)-2, 6-dimethylanilin (**11**) in 2*N* Schwefelsäure wurden *p*-Produkte beobachtet. Da letztere ausschliesslich einen nichtinvertierten Allylrest besitzen, der zudem noch eine oder zwei Methylgruppen in der sterisch ungünstigen 1'-Stellung trägt, müssen sie aus zwei aufeinanderfolgenden [3,3]-sigmatropischen Reaktionen hervorgegangen sein wie es in *Schema 23* für die Umlagerung von **13**-H⁺ wiedergegeben ist. Amino-Claisen-Umlagerungen des Typs **54** $\rightarrow$ **55** wurden schon früher bei der säurekatalysierten Umlagerung von Allyl-tosylhydrazonen beobachtet [73]⁴³⁾.



⁴³⁾ Vergleichbare säurekatalysierte Umlagerungen wurden auch bei Allylphenyläthern beobachtet [31].

Der intramolekulare Verlauf der *N*-Allyl $\rightarrow$ C-Allyl-Umlagerung ergibt sich auch aus dem in *Schema 13* aufgeführten Kreuzexperiment von 2',3',3'-d₃-**5** und 3,5-d₂-**5**.

2. *Inversion der Allylkette*. Alle untersuchten säurekatalysierten Anilinium-Umlagerungen erfolgten unter Inversion der Allylkette. Dies gilt auch für die Umlagerung von *N*-Allylanilin (**1**) in wässriger Schwefelsäure, denn die Umlagerung von 3',3'-d₂-**1** ergab innerhalb der NMR.-spektroskopischen Nachweisbarkeitsgrenze nur 1',1'-d₂-**2**.

3. *Sekundärer kinetischer Deuterium-Isotopieeffekt (SKIDI)*. Der für die Umlagerungen von *N*-(1',1'-Dimethylallyl)anilin (**5**) und von 2',3',3'-d₃-**5** in 2 *N* Schwefelsäure bzw. TWD beobachtete inverse SKIDI (vgl. *Tab. 13*) zeigt eindeutig, dass die Ausbildung der C(2),C(3')-Bindung am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion beteiligt ist. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass bei der Äthanolyse von α,α -Dimethylallylchlorid und seinem γ,γ -d₂-Isomeren, welche nach einem S_N1-Mechanismus über das α,α -Dimethylallylkation verläuft, kein SKIDI ($k_H/k_D = 1,00$) beobachtet wird [74]⁴⁴.

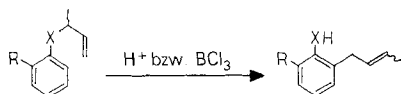
Bei der Umlagerung von **1** und 2',3',3'-d₃-**1** (vgl. *Schema 17*) tritt nahezu kein SKIDI auf. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der säurekatalysierten Umlagerung von **50** und seinem 2',3',3'-d₃-Isomeren d₃-**50** in TWD. Der beobachtete Wert von $0,97 \pm 0,13$ ist wesentlich grösser als der der thermischen Umlagerung (vgl. *Tab. 19*). Es muss deshalb angenommen werden, dass im Übergangszustand der säurekatalysierten Umlagerung von **50** und von **1** die Ausbildung der neuen C(2),C(3')-Bindung nicht weit fortgeschritten ist. Nimmt man ferner an, dass der bei der Umlagerung von **50** in Trifluoressigsäure bzw. Deuterio-trifluoressigsäure in Gegenwart von Lithiumperchlorat beobachtete Lösungsmittelisotopieeffekt von 1,1 [41] im wesentlichen als SKIDI aufgefasst werden kann, so ergibt sich, dass im Übergangszustand der säurekatalysierten *Claisen*-Umlagerung eine stark gedehnte O,C(1')-Bindung vorliegt. Der Übergangszustand ähnelt also dem entsprechenden Phenol und Allylkation. In Analogie dazu dürfte der Übergangszustand der Umlagerung von 1-H⁺ Anilin- und Allylkation-Charakter haben.

4. *S-artiger Übergangszustand*. Wie bei der thermischen Amino-*Claisen*-Umlagerung (vgl. Kap. 3.1.2.) wird auch bei der säurekatalysierten Reaktion der *N*-(1'-Methylallyl)aniline **12–14** eine Zunahme des (*E*)/(*Z*)-Verhältnisses der Produkte mit steigender Raumerfüllung des *o*-Substituenten beobachtet (*Tab. 21*, vgl. auch *Tab. 15*). Aufgrund der in Kap. 4.1. (*Schema 22*) angeführten Kriterien ergibt sich somit, dass auch die Ammonium-*Claisen*-Umlagerung bevorzugt über einen sesselartigen Übergangszustand erfolgt.

Die $\Delta G^\ddagger$ -Werte der Amino- und Ammonium-*Claisen*-Umlagerung sind sehr ähnlich (vgl. auch *Tab. 20*), was zeigt, dass in den Übergangszuständen beider Umlagerungen die zu brechende N,C(1')-Bindung etwa gleich stark gedehnt ist, so dass vergleichbare sterische Wechselwirkungen um diese Bindung herum auftreten müssen. Die etwa gleich grossen inversen SKIDI's der thermischen und säure-

⁴⁴) Die Äthanolyse von γ,γ -Dimethylallylchlorid und seinem α,α -d₂-Isomeren weist ein k_H/k_D von 1,20 auf [74].

Tabelle 21. (E)/(Z)-Verhältnisse bei der ladungsaccelerierten Umlagerung der 2-R-N-(1'-Methylallyl)-aniline sowie der entsprechenden Äther



Edukt	Aniline (X=NH) 12 , 13 und 14 in 2N H ₂ SO ₄ bei 120,0°					Phenole (X=O) in C ₆ H ₅ Cl/BCl ₃ bei -31° ^{a)}			
	<i>k</i> _{rel} ^{b)}	(E)-Produkt (%)	(Z)-Produkt (%)	(E)/(Z)	ΔΔ <i>G</i> [‡] (kcal/mol)	(E)-Produkt (%)	(Z)-Produkt (%)	(E)/(Z)	ΔΔ <i>G</i> [‡] (kcal/mol)
R	(%)								
H	1,0	86,7	13,3	6,5	1,5	89,5	10,5	8,5	1,0
CH ₃	5,6	92,3	7,7	12,0	1,9	93,2	6,8	13,7	1,3
(CH ₃) ₃ C	103	98,9	1,1	89,9	3,5	99,0	1,0	99,0	2,2

^{a)} Werte aus [31]. Der Übersicht halber wurden die *p*-Produkte (R=H: 0%; R=CH₃: 49%; R=(CH₃)₃C: 67%) nicht aufgeführt.

^{b)} *k*_E+*k*_Z-Werte; sie sind statistisch korrigiert.

katalysierten Umlagerung von *N*-(1',1'-Dimethylallyl)anilin (**5**) und 2',3',3'-d₃-**5** stehen mit diesem Befund im Einklang (vgl. Kap. 4.2., 3)).

Ein Vergleich mit den (E)/(Z)-Verhältnissen der Bortrichlorid-katalysierten Umlagerung der entsprechenden (1'-Methylallyl)phenyläther zeigt (Tab. 21), dass sich letztere wie bei der thermischen Reaktion mit etwas grösserer (E)-Selektivität umlagern. Wie bei der thermischen Umlagerung der *N*-(1'-Methylallyl)aniline (vgl. Tab. 20) bewirkt die wachsende Raumbeanspruchung der *o*-Substituenten auch bei der säurekatalysierten Reaktion eine beträchtliche Erhöhung der Umlagerungsgeschwindigkeit (vgl. Tab. 21). Dabei ist der Beschleunigungsfaktor für die *t*-Butyl-Verbindung annähernd 10mal grösser als bei der rein thermischen Reaktion. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich in einer durch die *o*-(*t*-Butyl)-Gruppe bedingten schlechteren Solvation von **14**-H⁺ im Vergleich zu **12**-H⁺ zu suchen.

4.3. Einfluss der Ladung auf die Amino-Claisen-Umlagerung. - In Tabelle 22 sind die kinetischen Daten der thermischen und säurekatalysierten Amino-Claisen-Umlagerung der Verbindungen **1**, **5**, **12**, **15** und **16** zusammengestellt. Es ist ersichtlich, dass die Protonierung des Anilinstickstoffatoms zu einer enormen Beschleunigung der Reaktion im Vergleich zur thermischen Umlagerung führt (ladungsaccelerierter Reaktion [23b])⁴⁵⁾. Dieser Effekt ist auf eine bei der ladungsaccelerierten Reaktion kleinere freie Aktivierungsenthalpie zurückzuführen: für die Umlagerung der Amine **1**, **5** und **12** in 2N Schwefelsäure liegt Δ*G*[‡] durchschnittlich 15–16 kcal/mol niedriger als für die thermische Umlagerung in MBO (vgl. auch Tab. 17).

⁴⁵⁾ Bei der säurekatalysierten Claisen-Umlagerung von Allyl(*p*-tolyl)äther (**50**) in Trifluoressigsäure wurden gegenüber der rein thermischen Reaktion durchschnittliche Beschleunigungseffekte von 10⁴–10⁵ festgestellt [40]. In TWD (110–130°) bestimmten wir für die säurekatalysierte Umlagerung folgende Aktivierungsparameter: Δ*H*[‡]=24,4 kcal/mol; Δ*S*[‡]= -15 e.u.; Δ*G*[‡]=30,3 kcal/mol. Im Vergleich zur thermischen Umlagerung von **50** in 2-Octanol [65] berechnet sich daraus für 170° ein Beschleunigungsfaktor von ca. 10³.

Auch in den Aktivierungsenthalpien, die für die folgende Diskussion besser geeignet sind, findet man Differenzen von 6–10 kcal/mol. Hierfür können im wesentlichen zwei Ursachen verantwortlich gemacht werden⁴⁶⁾ (vgl. [23c]): 1. Aufhebung der Konjugation bei der säurekatalysierten Umlagerung. Durch Protonierung des Anilinstickstoffatoms ist die Konjugation der Ph-N-Gruppierung schon aufgehoben. Für die thermische Amino-Claisen-Umlagerung muss diese Konjugation dagegen auf dem Weg zum Übergangszustand weitgehend unterbrochen werden (vgl. Schema 19). Als Maximalwert dieser Konjugationsenergie kann wie erwähnt (Kap. 4.1., 4) ein Wert von 5 ± 1 kcal/mol angenommen werden. Dieser zusätzliche Energiebeitrag zur thermischen Umlagerung entfällt also bei der protonierten Spezies. Würde der ladungsaccelerierende Effekt ausschliesslich durch die Aufhebung der Konjugation hervorgerufen, so würde man Differenzen in den $\Delta H^\ddagger$ -Werten der thermischen und säurekatalysierten Umlagerung von maximal 5 kcal/mol erwarten. Die gemessenen $\Delta \Delta H^\ddagger$ -Werte von 6–10 kcal/mol zeigen jedoch, dass noch andere Effekte mitwirken.

2. Herabsetzung der π -Energie des Übergangszustandes bei der ladungsaccelerierten Reaktion. Mit Hilfe einfacher HMO-Betrachtungen [75] lässt sich zeigen, dass im Falle des geladenen Reaktionskomplexes eine Erniedrigung der

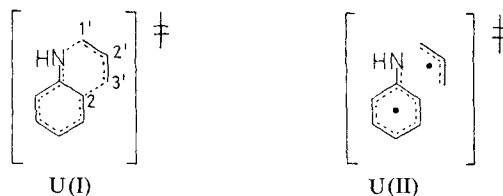
Tabelle 22. Aktivierungsparameter und Beschleunigungseffekte bei den thermischen und säurekatalysierten Amino-Claisen-Umlagerungen

Verbindung							
							
		5	12	1	15	(E)-16	(Z)-16
Temperaturbereich	Δ	200–260°	290–310°	310–340°	310–330°	335°	335°
	H ⁺	50–70°	105–125°	170–150°	145–170°	160°	160°
$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	Δ	33,9	34,3	37,6	40,2	–	–
	H ⁺	28,1	27,3	27,1	30,3	–	–
$\Delta S^\ddagger$ (e. u.)	Δ	– 13	– 19	– 17	– 14	–	–
	H ⁺	+ 9	– 4	– 12	– 3	–	–
$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)	Δ	40,6	45,6	47,5	48,5	–	–
	H ⁺	25,3	28,9	32,3	31,8	–	–
k (s ^{–1})	Δ (MBO)	$9,86 \cdot 10^{-5}$	$5,11 \cdot 10^{-5}$	$2,56 \cdot 10^{-5}$	$9,43 \cdot 10^{-6}$	$\approx 7,4 \cdot 10^{-6}$	$\approx 9,1 \cdot 10^{-6}$
		(250,2°)	(290,6°)	(310,0°)	(310,0°)	(335°)	(335°)
	H ⁺ (2N H ₂ SO ₄)	$2,24 \cdot 10^{-4}$	$4,48 \cdot 10^{-4}$	$4,24 \cdot 10^{-4}$	$8,98 \cdot 10^{-4}$	$7,88 \cdot 10^{-4}$	$7,79 \cdot 10^{-4}$
		(60,0°)	(115,0°)	(160,1°)	(160,0°)	(160,1°)	(160,1°)
	Δ (330°)	122	4,3	1,0	0,4	$\approx 0,1$	$\approx 0,1$
k_{rel}	H ⁺ (160°)	13000	48	1,0	2,1	1,9	1,8
$k_{\text{H}}/k_{\text{A}}^a$)		$2 \cdot 10^7$	$7 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^6$	–	–

^{a)} Aus den Aktivierungsparametern für die Temperatur der thermischen Umlagerungen berechnet.

⁴⁶⁾ Lösungsmittelleffekte werden dabei vernachlässigt.

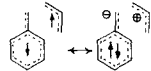
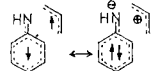
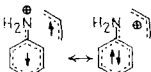
Schema 24



π -Energie des Übergangszustandes im Vergleich zur ungeladenen Spezies zu erwarten ist. In grober Näherung kann der Übergangszustand U(I) der Amino-Claisen-Umlagerung als ein Interaktionskomplex U(II) aus einem 1-Azabenzyl- und einem Allyl-radikal betrachtet werden (vgl. [44] [71b] und Schema 24).

Die π -Energie (E_π) des aktivierten Komplexes U(II) wurde durch die Summe der E_π beider Radikale angenähert (vgl. Tab. 23)⁴⁷⁾. Diese Betrachtungsweise behandelt jedoch die beiden Radikale als vollständig voneinander getrennt. Ein etwas realistischeres Modell des Übergangszustandes ergibt sich, wenn man eine Wechselwirkung zwischen beiden Teilsystemen berücksichtigt. Gemäss Struktur U(I) wurde deshalb ein 10-Zentren-10-Elektronen-System berechnet (isokonjugat mit Chinolin), welches zwischen C(2), C(3') und N, C(1') je eine halbe Bindung ($k(\text{N}-\text{C}(1')) = k(\text{C}(2)-\text{C}(3')) = 0,5$) besitzt. E_π der Reaktanden und Zwischenprodukte wurden analog durch Störungsrechnung 1. Ordnung ermittelt. Die berechneten Werte sind in Tabelle 23 zusammengestellt.

Tabelle 23. Hückel- π -Energien (in Einheiten von β) für die aromatischen Cope- und Amino-Claisen-Umlagerungen

Typ der aromat. Umlagerung	Edukt	Übergangszustand		Zwischenprodukt
		Diradikal-Modell U(II)	10-Zentren-10-Elektronen-Modell U(I)	
Cope				
$E_\pi(\beta)$:	10,00	11,55 11,55	12,50	8,99
Amino-Claisen				
$E_\pi(\beta)$:	13,23	13,32 14,06	14,49	9,57
Ammonium-Claisen				
$E_\pi(\beta)$:	10,00	14,38 15,14	15,53	12,00

⁴⁷⁾ E_π des 1-Aza-benzyl-systems bzw. seines protonierten Analogons wurde durch Störungsrechnung 1. Ordnung mit Hilfe unterschiedlicher Heteroatom-Parameter (h_x) berechnet (vgl. [75]).

Sowohl das Betrachten eines Diradikal-Übergangszustands U(II) als auch eines 10-Zentren-10-Elektronen-Systems U(I) führt zur gleichen Schlussfolgerung: Im Falle der thermischen Amino-Claisen-Umlagerung lässt sich nur eine relativ geringe «Stabilisierung des Übergangszustandes im Vergleich zum Edukt» erzielen (Modell U(II): $-0,09$ bis $-0,83 \beta$, Modell U(I): $-1,26$; vgl. Tab. 23). Dies ist auf den beim Übergang zum aktivierten Komplex erfolgenden Verlust der Ph- $\ddot{N}$ -Konjugation zurückzuführen. Ganz anders liegen die Verhältnisse hingegen bei der säurekatalysierten Umlagerung: hier werden zwischen Reaktand und Übergangszustand ΔE_π -Werte von $-4,38$ bis $-5,14 \beta$ im Modell U(II) und sogar $-5,53 \beta$ im realistischen Modell U(I) erreicht. Bei der ladungsaccelerierten Reaktion wird also die Energie des Übergangszustandes durch Delokalisation der π -Elektronen erniedrigt (E_π ist gross). Anders ausgedrückt heisst dies, dass im Reaktand die Ladung auf dem Stickstoffatom lokalisiert ist, während im Übergangszustandsmodell U(II) eine Delokalisation der positiven Ladung in den Allylteil erfolgen kann (vgl. [41a])⁴⁸⁾.

Der Effekt der Ladungsdelokalisation lässt sich unseres Erachtens gut an den k_{rel} -Werten der thermischen und säurekatalysierten Umlagerung der *N*-allylierten Aniline erkennen (Tab. 22). Der Beschleunigungseffekt der 1'-Methylgruppen ist bei der thermischen Umlagerung von **5** im Vergleich zu **1** etwa um den Faktor 100 kleiner als bei der säurekatalysierten Reaktion. Hierin spiegelt sich die grössere Fähigkeit des *a,a*-Dimethylallylrestes zur partiellen Übernahme der positiven Ladung im Vergleich zum Allylrest wieder⁴⁹⁾. Etwa 10mal kleinere Effekte werden für den *a*-Methylallylrest beobachtet (vgl. k_{rel} (**1**) mit k_{rel} (**12**) bzw. k_{rel} (**16**) in Tab. 22).

Des weiteren sind die Aktivierungsentropien der säurekatalysierten Umlagerungen grundsätzlich positiver als die der thermischen, wobei die grösste Differenz ($\Delta S^\ddagger$ (**4**) $-\Delta S^\ddagger$ (**H**⁺) = 22 e. u.) bei der *a,a*-Dimethylallyl-Verbindung **5** auftritt. Unter der Voraussetzung, dass bei den Anilinium-Umlagerungen die $\Delta S^\ddagger$ -Werte im wesentlichen durch die Solvation (Ordnungsgrad des Lösungsmittels) bestimmt werden, wird der positive $\Delta S^\ddagger$ -Wert der Umlagerung von **5**-H⁺ verständlich: Durch die Delokalisierung der positiven Ladung im Übergangszustand wird die Solvation im Vergleich zum Ausgangszustand (Ladung auf dem Stickstoffatom) geringer (Herabsetzung des Ordnungsgrades des Lösungsmittels).

Abschliessend sei noch auf den Einfluss der Kernsubstituenten auf die säurekatalysierte Umlagerung eingegangen. Alle untersuchten *p*-substituierten *N*-(1',1'-Dimethylallyl)aniline (mit Ausnahme der *p*-Chlor-Verbindung **8**) enthalten entweder induktiv (CH₃, iso-C₃H₇) oder mesomer (CH₃O) wirkende Substituenten. Im Gegensatz zur rein thermischen Reaktion (Tab. 3) führen diese Reste bei der Umlagerung in 2*N* Schwefelsäure oder in TWD (Tab. 11) zu einer Verlangsamung der Reaktion. Dieser Effekt wird verständlich, wenn man in Betracht zieht, dass gerade die energetisch ungünstige Lokalisation der positiven Ladung auf dem Anilinium-Stickstoffatom eine der treibenden Kräfte für die ladungsaccelerierte Umlagerung ist. Wird nun durch die *p*-ständigen Substituenten die Stabilität des

⁴⁸⁾ Auch im Modell U(I) lässt sich eine Ladungsdelokalisation in Richtung des Allylteils an den Ladungsdichten der Atome des Allylteils erkennen.

⁴⁹⁾ Die relativen Solvolysengeschwindigkeiten von Allylchlorid, γ -Methylallylchlorid und γ,γ -Dimethylallylchlorid in 99,5proz. Ameisensäure bei 44,6° betragen $1:4 \cdot 10^3:1,5 \cdot 10^7$ [76].

Aniliniumkations vergrössert, muss dieses zu einem Abfall der Umlagerungsgeschwindigkeit führen. Hiermit im Einklang steht der schwach positive ρ -Wert ($\rho = +0,84$ für 2 N Schwefelsäure und $+0,83$ für TWD).

Für die ladungsaccelerierte Umlagerung von Allylaryläthern in Trifluoressigsäure [41] wurde ein wesentlich stärkerer Einfluss der Substituenten festgestellt: ρ beträgt $-4,0$ und entstammt einer *Hammett*-Korrelation mit gemittelten σ_p und σ_m -Werten. Im Gegensatz zur ladungsaccelerierten Umlagerung der Amine ($\rho > 0$) führen hier induktive und mesomere Donatoren zu einer Beschleunigung der Umlagerung ($\rho < 0$). Diese Inversion des Vorzeichens von ρ könnte auf die schwache Basizität der Äther zurückgeführt werden⁵⁰): *p*-ständige Elektronendonatoren erhöhen die Basizität und erleichtern dadurch den einleitenden Schritt der Umlagerung, nämlich die Protonierung am Sauerstoffatom. Bei den entsprechenden Aminen spielt dieser Effekt eine untergeordnete Rolle, da in 2 N Schwefelsäure oder in TWD alle Amine protoniert vorliegen.

5. Schlussbemerkung. Die ausgeführten Versuche zeigen, dass zwischen Allylaryläthern und *N*-Allylanilinen sowohl für die thermische wie auch für die ladungsaccelerierte Umlagerung keine prinzipiellen, sondern nur graduelle Unterschiede bestehen. In beiden Fällen handelt es sich um [3,3]-sigmatropische Umlagerungen.

Für präparative Zwecke (Herstellung von 2-allylierten Anilinen) dürfte infolge ihrer Einfachheit und geringen Spaltungsrate die säurekatalysierte Umlagerung der *N*-Allylaniline von besonderem Interesse sein. Die Bildung von hydratisierten Produkten und Indolinen lässt sich durch die Verwendung von 0,1 N Schwefelsäure nahezu ganz unterdrücken.

Wir danken Herrn *J.-L. Clément* für experimentelle Mitarbeit, der Mikroanalytischen Abteilung (Leitung *H. Frohofer*) des organisch-chemischen Institutes der Universität Zürich für Elementar- und Deuterium-Analysen, Herrn Prof. *K. Grob*, EAWAG Dübendorf (ZH) für Glaskapillarkolonnen, Herrn Dr. *U. Baumann* (Université de Fribourg) für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn Prof. *A. von Zelewsky* (Université de Fribourg) für die bereitwillige Gewährung von Rechenzeit an einem *Varian 620/L*-Computer. Dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* danken wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

⁵⁰) Der pK_a -Wert von protoniertem *N*-Allylanilin (**1**) beträgt 4,17 (25°) [77], derjenige von protoniertem Propylphenyläther $-6,40$ (0°) [78].

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Smp. mit Schmelzpunktapparat Büchi SMP 20. NMR.-Spektren, wenn nicht anders vermerkt, in CCl_4 bei 60 MHz. Chemische Verschiebungen (Bereiche oder Signalzentren) in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard ($=0$ ppm), Kopplungskonstanten J in Hz; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, qa = Quartett, qi = Quintett, $sept.$ = Septett, m = Multipllett, FS. = Feinaufspaltung. – IR.-Spektren, wenn nicht anders vermerkt, als Film; Angaben in cm^{-1} ; Ar = Aromat. – Massenspektren (MS.) an einem Du Pont-21-491-Gerät bei 70 eV. Angaben der Pike in m/e (%). – UV.-Spektren, Angaben der $\lambda(\text{max})$ und $\lambda(\text{min})$ in nm (ϵ). – Analytische Gas-Chromatogramme (GC.) an einem Carlo-Erba-Gerät, Modell GI (FID); verwendete Trennkolonne: Glaskapillare ($25\text{ m} \times 0,35\text{ mm}$) nach Grob [79], beladen mit Emulphor; Trägergas Wasserstoff. Die quantitative Auswertung der analytischen GC. erfolgte mit einem elektronischen Integrator (Infotronics CRS-208). – Präparative GC. an einem Carlo-Erba-Gerät, Modell 2400 V; Kolonne ($4\text{ m} \times 10\text{ mm}$) beladen mit 10% Carbowax 20M auf Chromosorb W (NAW, 60–80 mesh). Abdampfoperationen in Rotationsverdampfer (RV.) bei 20–60°/12 Torr. Destillation kleiner Mengen im Kugelrohr (KR.) mit Angabe der Luftbadtemperatur. Fraktionierung der *N*-(1'-Methylallyl)aniline an einer Mikro-Spaltrohrkolonne (Fischer), Typ MMS 150. – Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Calciumhydrid (Diäthyläther und 2-Methyl-2-butanol (MBO) über Natrium) getrocknet und destilliert. – Analytische Dünnschichtchromatogramme (DC.) an Kieselgel HF_{254} (Merck); Sprühreagens: Iproz. Cersulfatlösung in 2*N* Schwefelsäure. Präparative DC. an Kieselgel F_{254} (Woelm). – Die quantitativen D-Bestimmungen erfolgten nach Horaček [80]-Frohofer mit IR.-spektroskopischer Bestimmung des erhaltenen Verbrennungswassers und NMR.-spektroskopisch (vgl. [81]).

1. Herstellung der *N*-allylierten Aniline. – 1.1. *N*-(1',1'-Dimethylallyl)anilin (**5**) (vgl. [29]). – 1.1.1. *N*-(1',1'-Dimethyl-2'-propinyl)anilin [24]. 27,9 g (0,3 mol) Anilin und 40,5 g (0,4 mol) Triäthylamin wurden mit 100 ml Äther, 25 ml Wasser, 0,3 g Kupferpulver (rein; Siegfried AG) und 0,3 g Kupfer(I)-chlorid versetzt. Unter Rühren wurde eine Lösung von 25,5 g (0,25 mol) 3-Chlor-3-methyl-1-butan [26] in 25 ml Äther so zugegeben, dass die Temperatur unterhalb 25° blieb. Das Gemisch wurde für weitere 2 Std. bei RT. gerührt und dann in 1000 ml Wasser gegossen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase 3mal mit Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, im RV. eingengt und der Rückstand i.HV. über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Die bei 70–130°/1,0 Torr übergehende Fraktion wurde in 300 ml Äther gelöst und die Propinylverbindung mit Chlorwasserstoff als Hydrochlorid gefällt. Dieses wurde aus Äthanol/Äther umkristallisiert; 21,7 g farblohes Hydrochlorid vom Smp. 176–178°. Das Hydrochlorid wurde mit verdünnter Natronlauge zerlegt, die Lösung mit Äther extrahiert, die organische Phase mit 20 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Abdampfen des Äthers im RV. und Entfernung von Ätherspuren i.HV. bei RT. ergab 17,0 g (34%) der gewünschten Propinylverbindung vom Smp. 49–49,5° ([24]: Smp. 49–50°). – IR. (CCl_4): 3413 (NH), 3300 ($\equiv\text{C}-\text{H}$), 1595/1500 (Ar), 1380/1360 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$). – NMR.: 6,5–7,3 (m , 5 arom. H), 3,42 (s , HN), 2,20 (s , $\text{H}-\text{C}(3')$), 1,51 (s , 6H, $2\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1')$). – MS.: 159 (M^+ , 80), 144 (100), 92 (47).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}$ (159,23) Ber. C 82,97 H 8,23 N 8,80% Gef. C 82,68 H 8,26 N 8,53%

Bei der Reinigung der Propinylverbindung über das Hydrochlorid wurden Anilin und ein Nebenprodukt abgetrennt. Letzteres wurde durch Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Äther 4:1 als im Vergleich zur Propinylverbindung und Anilin rasch laufende Zone isoliert. Es stellte 2,2-Dimethyl-1,2-dihydrochinolin (**18**, $\text{R}=\text{H}$) dar (vgl. [27]). – IR.: 3370 (NH), 1630 ($\text{C}=\text{C}$), 1380/1350 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$). – NMR.: 6,1–7,0 (m , 4 arom. H, $\text{H}-\text{C}(4)$), 5,39 (d , $J(3,4)=10$, $\text{H}-\text{C}(3)$), 3,40 (s , HN), 1,27 (s , 6H, $2\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$).

1.1.2. Hydrierung der Propinylverbindung. 600 mg Lindlar-Katalysator wurden in 200 ml Hexan nach Zugabe von ca. 5 mg Lindlar-Katalysatorzusatz zur selektiven Hydrierung (Fluka AG) während 20 Min. vorhydriert. Danach wurden 11,0 g (69 mmol) Propinylverbindung in 180 ml Hexan zugegeben. Die Wasserstoffaufnahme (1,15 Mol.-Äquiv.) war nach 6 Std. beendet. Der Katalysator wurde abfiltriert, das Hexan im RV. entfernt und der Rückstand bei 63–63,5°/0,5 Torr destilliert. Das Destillat (9,8 g) enthielt laut GC. noch 4,5% Anilin, das durch Chromatographie an 250 g Kieselgel mit Benzol/Äther 4:1 abgetrennt wurde. Man isolierte schliesslich 8,5 g (76%) reines **5** (vgl. [29]). – UV. (MBO): Max. 242 (13500), 289 (2300); Min. 268 (1400). – UV. ($2N\text{ H}_2\text{SO}_4$): Max. 249 (310), 255 (380), 259 (360), 265 (300); Min. 230 (120), 251 (305), 257 (340), 263 (280); Schulter 260 (350), 276 (150). – IR.: 3400 (NH), 3090

(=CH₂), 1600/1500 (Ar), 1376/1360 (C(CH₃)₂), 995/916 (CH=CH₂). – NMR.: 7,2–6,4 (*m*, 5 aromat. H), 6,01 (*d* × *d*, *J*(3',2'; *trans*) = 18, *J*(2',3'; *cis*) = 10, H–C(2')), 5,12 (*d* × *d*, *J*(3',2'; *trans*) = 18, *J*(*gem*) = 2, H(Z)–C(3')), 5,02 (*d* × *d*, *J*(3',2'; *cis*) = 10, *J*(*gem*) = 2, H(E)–C(3'))⁵¹), 3,41 (*s*, HN), 1,31 (*s*, 6H, 2H₃C–C(1')). – MS.: 161 (*M*⁺, 53), 146 (53), 93 (100), 69 (14).

C₁₁H₁₅N (161,25) Ber. C 81,93 H 9,38 N 8,69% Gef. C 81,66 H 9,25 N 8,80%

1.2. N-(2',3',3'-Trideuterio-1',1'-dimethylallyl)anilin (2',3',3'-d₃-5). – 1.2.1. N-(3'-Deuterio-1',1'-dimethyl-2'-propinyl)anilin. 2,0 g des nach 1.1.1 erhaltenen Propinylanilins wurden in 10 ml trockenem Äther gelöst und 3mal mit 2 ml Deuteriumoxid ausgeschüttelt. Die ätherische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und in ein Bombenrohr gefüllt. Der Äther wurde i.HV. abgezogen und 60 mg frisch geglähtes Kaliumcarbonat, 6 ml Deuteriumoxid und 20 ml Dioxan eingeführt (vgl. [31]). Das Bombenrohr wurde unter Vakuum abgeschmolzen und 17 Std. auf 85° erhitzt. Das Gemisch wurde mit 100 ml Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Destillation des Rückstandes der eingedampften Ätherlösung bei 100°/0,1 Torr lieferte 1,21 g (60%) deuteriertes Material. – IR. (CCl₄): 3412 (NH), 2590 (≡C–D), 1597/1495 (Ar), 1375/1357 (C(CH₃)₂). – NMR.: 7,3–6,5 (*m*, 5 aromat. H), 3,43 (*s*, HN), 1,57 (*s*, 6H, 2H₃C–C(1')). Im Bereich von 2,20 (H–C(3')) war kein Signal nachweisbar. – MS.: 160 (*M*⁺, 48), 145 (100), 93 (53). Laut MS. enthält die Substanz noch 6,5% nicht deuteriertes Material.

1.2.2. Deuterierung der Propinylverbindung zu 2',3',3'-d₃-5. 100 mg Lindlar-Katalysator wurden in 9 ml Hexan in Gegenwart von 0,5 mg Lindlar-Katalysatorzusatz (1.1.2.) während 15 Min. vordeuteriert. Danach wurden 1,0 g (6,24 mmol) der deuterierten Propinylverbindung in 9 ml Hexan zugegeben. Die Deuteriumaufnahme (1,03 Mol.-Äquiv.) war nach 6 Std. beendet. Der Katalysator wurde abfiltriert, das Hexan im RV. entfernt und der Rückstand bei 65°/0,2 Torr destilliert. Das Destillat (0,82 g) enthielt laut GC. noch Anilin. Dieses wurde durch Chromatographie an 40 g Kieselgel mit Benzol/Äther 4:1 abgetrennt. Es wurden schliesslich 0,70 g (69%) reines 2',3',3'-d₃-5 isoliert. – IR.: 3410 (NH), 1600/1500 (Ar), 752/698 (CD=CD₂). – NMR.: 7,2–6,4 (*m*, 5 aromat. H), 3,45 (*s*, HN), 1,34 (*s*, 6H, 2H₃C–C(1')). Laut NMR. (Integrationsstandard: 2H₃C–C(1')) befanden sich noch 0,15H an C(2') und C(3') (Deuterierungsgrad = 95%). – MS.: 164 (*M*⁺, 44), 149 (58), 134 (16), 93 (100), 72 (10). Laut MS. enthält die Substanz noch 5,5% d₂-Verbindung (Deuterierungsgrad = 94,5%). – Die Verbrennungsanalyse ergab 2,83 D/Molekel (Deuterierungsgrad = 94,3%).

C₁₁H₁₂D₃N (164,22) Ber. H 7,37% Gef. H 7,42%

1.3. 3,5-Dideuterio-N-(1',1'-Dimethylallyl)anilin (3,5-d₂-5). – 1.3.1. 2,3,4,5,6-Pentadeuterio-anilin [32]. Ein ausgeglühtes Bombenrohr wurde mit 15 mg Platinoxid und 4,5 ml Deuteriumoxid beschickt und für 15 Min. unter Normaldruck in einer Deuteriumgasatmosphäre geschüttelt. Das Bombenrohr wurde dann mit weiteren 4,5 ml Deuteriumoxid und 5,0 g Anilin beschickt, unter HV. abgeschmolzen und für 3 Tage auf 140° gehalten. Danach wurde die ölige Schicht abgetrennt und die Deuterierung in gleicher Weise 2mal wiederholt. Schliesslich wurde mit 100 ml Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Die ätherische Phase wurde 5mal mit 50 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und der Rückstand bei 100°/12 Torr destilliert: 2,8 g (52%) Pentadeuterio-anilin. – IR.: 3420/3345 (NH₂), 2275 (Ar–D), 1614 (NH₂), 1198 (Ar). – NMR.: 3,39 (*s*, H₂N). Laut NMR. (Integrationsstandard = H₂N) befanden sich noch 0,12H am aromatischen Kern (Deuterierungsgrad = 97,6%). – MS.: 98 (*M*⁺, 100), 71 (14). Laut MS. enthielt die Substanz 5,4% d₄-Verbindung und 1,7% d₃-Verbindung (Deuterierungsgrad = 92,9%).

1.3.2. 3,5-Dideuterio-anilin (vgl. [33]). 2,8 g (28,7 mmol) 2,3,4,5,6-Pentadeuterio-anilin wurden in 150 ml 15proz. Salzsäure gelöst und 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde mit verdünnter Natriumhydroxidlösung alkalisch gestellt und mit Äther extrahiert. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat, Abdampfen des Äthers im RV. und Destillation bei 100°/12 Torr wurden 2,26 g (83%) 3,5-Dideuterio-anilin erhalten. – IR.: 3420/3345 (NH₂), 3020 (Ar–H), 2260 (Ar–D), 1610 (NH₂), 1592/1492/1172 (Ar). – NMR.: 6,64 (*s*, 0,86H, H–C(4)), 6,51 (*s*, 1,63H, H–C(2), –C(6)), 3,39 (*s*, 2H, H₂N). – MS.: 97 (40), 96 (100), 95 (*M*⁺, 90), 94 (12), 69 (18), 68 (23), 67 (11). Laut MS. enthielt die Verbindung 2,24H und 2,76D im aromat. Ring.

⁵¹⁾ Die nachfolgenden Verbindungen gleichen Typs zeigen die gleichen Kopplungen. Sie werden deshalb nicht mehr separat angegeben.

1.3.3. *3,5-Dideuterio-N-(1',1'-dimethyl-2'-propinyl)anilin*. 2,2 g (23,1 mmol) 3,5-Dideuterio-anilin wurden in Analogie zu 1.1.1. mit 2,37 g (23,1 mmol) 3-Chlor-3-methyl-1-butan zu 2,6 g farblosem Hydrochlorid umgesetzt, aus dem 2,0 g (55%) reine Propinylverbindung freigesetzt wurden. – IR. (Nujol): 3360 (NH), 3220 ($\equiv\text{C-H}$), 2270 (Ar-D), 1580 (Ar). – NMR.: 6,77 (s, 1,43H, H-C(2), -C(6)), 6,65 (s, 0,94H, H-C(4)), 3,40 (s, HN), 2,18 (s, H-C(3')), 1,54 (s, 6H, $2\text{H}_3\text{C-C}(1')$) (Integrationsstandard = CH_3 -Gruppen an C(1')).

1.3.4. *Hydrierung der Propinylverbindung*. 1,89 g (11,7 mmol) des Produktes aus 1.3.3. wurden in 70 ml Hexan in Gegenwart von 300 mg Lindlar-Katalysator und 2,5 mg Lindlar-Katalysatorzusatz wie unter 1.1.2. hydriert. Nach der Abtrennung von Anilin wurden 1,06 g (55%) reines 3,5-d₂-5 isoliert. – IR.: 3400 (NH), 3079 ($=\text{CH}_2$), 2268 (Ar-D), 1623 (C=C), 1570 (Ar), 1375/1359 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 995/918 ($\text{CH}=\text{CH}_2$). – NMR.: 6,50 (s, 2,35H, H-C(2), -C(4), -C(6)), 5,96 ($d \times d$, H-C(2')), 5,3–4,9 (m, $2\text{H-C}(3')$), 3,49 (s, HN), 1,33 (s, 6H, $2\text{H}_3\text{C-C}(1')$) (Integrationsstandard = CH_3 -Gruppen an C(1')). Nach Zugabe von $\text{Eu}(\text{FOD})_3^{52}$ zeigten H-C(2) und -C(6) eine von H-C(4) verschiedene chemische Verschiebung. – MS.: 165 (24), 164 (50), 163 (M^+ , 44), 150 (27), 149 (62), 148 (56), 97 (40), 96 (100), 95 (89), 69 (30), 41 (21). Laut MS. enthält die Verbindung 2,24H und 2,76D im arom. Ring. Die Verbrennungsanalyse ergab 2,03D/Molekel.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{D}_2\text{N}$ (163,23) Ber. H 8,03% Gef. H 7,83%

1.4. *N-(1',1'-Dimethylallyl)-4-methylanilin (6)*. – 1.4.1. *N-(1',1'-Dimethyl-2'-propinyl)-4-methylanilin* [25]. Aus 26,8 g (0,25 mol) *p*-Toluidin wurde gemäss 1.1.1. die Propinylverbindung bereitet, welche bei der Destillation kristallisierte (in [25] wird diese Verbindung als Öl beschrieben). Umkristallisation aus Pentan ergab 16,7 g (47%) farbloses Produkt vom Smp. 36–36,5°. – IR. (CCl_4): 3413 (NH), 3311 ($\equiv\text{C-H}$), 1615/1510 (Ar), 1380/1360 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$). – NMR.: 7,1–6,6 (m, $AA'BB'$ -System, $J = 8, 4$ arom. H), 3,24 (s, HN), 2,24 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-C}(4)$), 2,18 (s, H-C(3')), 1,54 (s, 6H, $2\text{H}_3\text{C-C}(1')$). – MS.: 173 (M^+ , 66), 158 (100), 143 (14), 107 (55), 106 (42), 91 (10).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$ (173,26) Ber. C 83,19 H 8,73 N 8,08% Gef. C 83,28 H 8,73 N 7,88%

Eine weitere Fraktion (4,2 g) destillierte bei 100–115°/0,15 Torr. Sie stellte 2,2,6-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin (**18**, R = CH_3) dar (vgl. [27]). – IR.: 3365 (NH), 1495 (Ar), 1377/1353 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$). – NMR.: 6,8–6,5 (m, 2H, H-C(5), -C(7)), 6,17 (d , $J(8,7) = 8$, H-C(8)), 6,13 (d , $J(4,3) = 10$, H-C(4)), 5,35 (d , $J(3,4) = 10$, H-C(3)), 3,28 (s, HN), 2,16 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-C}(6)$), 1,22 (s, 6H, $2\text{H}_3\text{C-C}(2)$).

1.4.2. *Hydrierung der Propinylverbindung*. 8,67 g (0,05 mol) des Produkts aus 1.4.1. wurden in 300 ml Hexan in Gegenwart von 450 mg Lindlar-Katalysator und 4,0 mg Katalysatorzusatz, wie unter 1.1.2. angegeben, hydriert. Nach chromatographischer Abtrennung von *p*-Toluidin wurden 5,1 g (58%) reines **6** erhalten. – IR.: 3390 (NH), 3077 ($=\text{CH}_2$), 1607/1502 (Ar), 1372/1355 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 990/913 ($\text{CH}=\text{CH}_2$). – NMR.: 7,0–6,4 (m, $AA'BB'$ -System, $J = 8, 4$ arom. H), 5,99 ($d \times d$, 1H, H-C(2')), 5,3–4,9 (m, 6H, $2\text{H}_3\text{C-C}(1')$). – MS.: 175 (M^+ , 77), 160 (66), 148 (11), 145 (13), 107 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}$ (175,28) Ber. C 82,23 H 9,78 N 7,99% Gef. C 82,36 H 9,76 N 7,96%

1.5. *N-(1',1'-Dimethylallyl)-4-isopropylanilin (7)*. – 1.5.1. *N-(1',1'-Dimethyl-2'-propinyl)-4-isopropylanilin*. 27,0 g (0,2 mol) 4-Isopropylanilin wurden in Analogie zu 1.1.1. zur Propinylverbindung umgesetzt, welche durch Destillation bei 93–97°/0,2 Torr weitgehend rein erhalten wurde. Ausbeute: 20,1 g (60%). Die GC.-Analyse zeigte noch 7% Anilin. Eine Probe der Propinylverbindung wurde über das Hydrochlorid gereinigt. – IR.: 3380 (NH), 3280 ($\equiv\text{C-H}$), 1608/1508 (Ar), 1375/1355 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$). – NMR.: 7,0–6,6 (m, $AA'BB'$ -System, $J = 8, 4$ arom. H), 3,25 (s, HN), 2,77 ($sept.$, $J = 7$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,16 (s, H-C(3')), 1,53 (s, 6H, $2\text{H}_3\text{C-C}(1')$), 1,20 (d , $J = 7$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). – MS.: 201 (M^+ , 38), 186 (100), 120 (74).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}$ (201,31) Ber. C 83,53 H 9,51 N 6,96% Gef. C 83,24 H 9,33 N 7,23%

1.5.2. *Hydrierung der Propinylverbindung*. 14 g (0,07 mol) des Destillates von 1.5.1. wurden in Gegenwart von 900 mg Lindlar-Katalysator und 7,0 mg Katalysatorzusatz in 600 ml Hexan hydriert. Destillation bei 68–90°/0,2 Torr und Chromatographie (Kieselgel; $\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$ 2:3) ergaben 2,5 g (18%) reines **7**. – IR.: 3400 (NH), 3080 ($=\text{CH}_2$), 1610/1510 (Ar), 1375/1358 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 995/914 ($\text{CH}=\text{CH}_2$). –

⁵²) $\text{Eu}(\text{FOD})_3 = \text{Tris}(1,1,1,2,2,3,3\text{-heptafluor-7,7-dimethylocta-4,6-dionato})\text{europium (III)}$ (vgl. [82]).

NMR.: 7,0–6,4 (*m*, *AA'BB'*-System, *J* = 8, 4 arom. H), 5,98 (*d* × *d*, 1H, H–C(2')), 5,3–4,9 (*m*, 2H–C(3')), 3,47 (*s*, HN), 2,73 (*sept.*, *J* = 7, CH(CH₃)₂), 1,33 (*s*, 6H, 2H₃C–C(1')), 1,17 (*d*, *J* = 7, 6H, CH(CH₃)₂). – MS.: 203 (*M*⁺, 43), 188 (38), 135 (23), 120 (100), 69 (14), 58 (52), 43 (100).

C₁₄H₂₁N (203,33) Ber. C 82,70 H 10,41 N 6,89% Gef. C 82,62 H 10,71 N 7,21%

1.6. 4-Chlor-N-(*l,l'*-dimethylallyl)anilin (**8**). – 1.6.1. 4-Chlor-N-(*l,l'*-dimethyl-2'-propinyl)anilin [25]. 31,9 g (0,25 mol) 4-Chloranilin wurden gemäss 1.1.1. zur Propinylverbindung umgesetzt, von der nach Destillation bei 85–107°/0,1 Torr 26,7 g (66%) erhalten wurden. Sie war laut GC. noch mit 4-Chloranilin verunreinigt. Eine Probe der Propinylverbindung wurde durch Chromatographie (Kieselgel; Benzol/Äther 4:1) gereinigt, Smp. 29,2° (in [25] als Öl beschrieben). – IR. (CCl₄): 3413 (NH), 3306 (≡C–H), 1592/1493 (Ar), 1377/1357 (C(CH₃)₂). – NMR.: 7,2–6,7 (*m*, *AA'BB'*-System, *J* = 8, 4 arom. H), 3,48 (*s*, HN), 2,23 (*s*, H–C(3')), 1,53 (*s*, 6H, H₃C–C(1')). – MS.: 195/193 (*M*⁺, 18/49), 180/178 (26/100), 143 (12), 129/127 (24/67).

C₁₁H₁₂ClN (193,68) Ber. C 68,22 H 6,25 N 7,23% Gef. C 68,17 H 6,31 N 7,13%

1.6.2. Hydrierung der Propinylverbindung. 26,5 g (0,14 mol) des Destillates von 1.6.1. wurden in Gegenwart von 1,3 g Lindlar-Katalysator und 7,5 g Katalysatorzusatz in 400 ml Hexan hydriert. Nach Abtrennung von 4-Chloranilin durch Chromatographie und Destillation bei 104–111°/0,2 Torr wurden 15,3 g (57%) reines **8** erhalten. – UV. (Äthanol): Max. 257 (14800), 306 (1600); Min. 221 (840), 281 (1450). – IR.: 3412 (NH), 3067 (=CH₂), 1592/1490 (Ar), 1375/1355 (C(CH₃)₂), 990/916 (CH=CH₂). – NMR.: 7,1–6,4 (*m*, *AA'BB'*-System, *J* = 9, 4 arom. H), 5,97 (*d* × *d*, H–C(2')), 5,3–4,9 (*m*, 2H–C(3')), 3,53 (*s*, HN), 1,33 (*s*, 6H, 2H₃C–C(1')). – MS.: 197/195 (*M*⁺, 13/46), 182/180 (10/30), 144 (18), 129/127 (27/100), 69 (18).

C₁₁H₁₄ClN (195,69) Ber. C 67,51 H 7,21 N 7,16% Gef. C 67,27 H 7,22 N 6,96%

1.7. N-(*l,l'*-Dimethylallyl)-4-methoxy-anilin (**9**). – 1.7.1. N-(*l,l'*-Dimethyl-2'-propinyl)-4-methoxy-anilin [25]. 30,8 g (0,25 mol) 4-Methoxy-anilin wurden gemäss 1.1.1. zur Propinylverbindung umgesetzt. Die bei 100–103°/0,15 Torr übergehende Fraktion (25,5 g, 69%) enthielt laut DC. noch 4-Methoxy-anilin. Eine Probe der Propinylverbindung wurde durch Chromatographie gereinigt. – IR.: 3367 (NH), 3289 (≡C–H), 1501 (Ar), 1377/1355 (C(CH₃)₂). – NMR.: 7,0–6,5 (*m*, *AA'BB'*-System, *J* = 8, 4 arom. H), 3,69 (*s*, 6H, 2H₃C–C(1')). – MS.: 189 (*M*⁺, 83), 174 (100), 123 (34), 122 (55), 108 (36).

C₁₂H₁₅NO (189,26) Ber. C 76,16 H 7,99 N 7,40% Gef. C 76,09 H 8,12 N 7,20%

Bei der chromatographischen Reinigung der Propinylverbindung wurde als schneller laufende Fraktion noch 6-Methoxy-2,2-dimethyl-1,2-dihydrochinolin (**18**, R = CH₃O) (vgl. [27]) isoliert. – IR.: 3361 (NH), 1580 (Ar), 1375/1351 (C(CH₃)₂). – NMR.: 6,6–6,3 (*m*, 2H, H–C(5), –C(7)), 6,20 (*d*, *J*(8,7) = 8, H–C(8)), 6,13 (*d*, *J*(4,3) = 10, H–C(4)), 5,38 (*d*, *J*(3,4) = 10, H–C(3)), 3,64 (*s*, 3H, CH₃O), 3,23 (*s*, HN), 1,21 (*s*, 6H, 2H₃C–C(2')).

1.7.2. Hydrierung der Propinylverbindung. 7,92 g (45 mmol) des Destillates von 1.7.1. wurden mit 400 mg Lindlar-Katalysator und 3,0 g Katalysatorzusatz in 220 ml Hexan hydriert. Nach der chromatographischen Abtrennung von 4-Methoxy-anilin wurde bei 88–89°/0,05 Torr destilliert: 2,76 g (34%) reines **9**. – UV. (MBO): Max. 245 (9600); Schulter 290 (2300). UV. (2*N* H₂SO₄): Max. 225 (11200), 268 (3100); Min. 241 (1700); Schulter 276 (2600). – IR.: 3387 (NH), 3077 (=CH₂), 1376/1357 (C(CH₃)₂), 994/914 (CH=CH₂). – NMR.: 6,59 (*s*, 4 arom. H), 6,01 (*d* × *d*, H–C(2')), 5,3–4,9 (*m*, 2H–C(3')), 3,69 (*s*, 3H, CH₃O), 3,10 (*s*, HN), 1,28 (*s*, 6H, 2H₃C–C(1')). – MS.: 191 (*M*⁺, 85), 176 (47), 123 (100), 108 (76), 69 (12).

C₁₂H₁₇NO (191,28) Ber. C 75,35 H 8,96 N 7,32% Gef. C 75,13 H 8,90 N 7,17%

1.8. 4-Amino-N-(*l,l'*-dimethylallyl)benzonitril (**10**). – 1.8.1. 4-Amino-N-(*l,l'*-dimethyl-2'-propinyl)-benzonitril. 17,7 g (0,15 mol) 4-Aminobenzonitril wurden gemäss 1.1.1. zur Propinylverbindung umgesetzt. Destillation bei 110–123°/0,05 Torr ergab 17,3 g eines ca. 1:1-Gemisches der Propinylverbindung und 4-Aminobenzonitril. Eine Probe wurde durch Chromatographie gereinigt, Smp. 82,5–84°. – IR. (Nujol): 3320 (NH), 3278 (≡C–H), 2218 (C≡N), 1600/1540 (Ar), 1382/1375 (C(CH₃)₂). – NMR.: 7,5–6,7 (*m*, *AA'BB'*-System, *J* = 9, 4 arom. H), 4,46 (*s*, HN), 2,33 (*s*, H–C(3')), 1,63 (*s*, 6H, H₃C–C(1')). – MS.: 184 (*M*⁺, 36), 169 (100), 118 (99), 67 (34), 41 (22).

C₁₂H₁₂N₂ (184,24) Ber. C 78,23 H 6,57 N 15,20% Gef. C 78,52 H 6,46 N 14,91%

1.8.2. *Hydrierung der Propinylverbindung*. 16,3 g des Destillates von 1.8.1. wurden in Gegenwart von 1,0 g Lindlar-Katalysator und 8,0 mg Katalysatorzusatz in 230 ml Hexan hydriert. Das Gemisch (13,0 g) enthielt laut GC. 14% 4-Aminobenzonitril, 19% Propinylverbindung und 67% **10**. Zur Abtrennung der Propinylverbindung wurde das Gemisch über eine kurze Kolonne, die mit Kieselgel/Silbernitrat 98:2 gefüllt war, filtriert. Chromatographische (Kieselgel; Benzol/Äther 3:2) Abtrennung von 4-Aminobenzonitril ergab 3,1 g (19%) leicht gelbliches **10**, Smp. 75–77°. – IR. (Nujol): 3360 (NH), 2218 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1605 (Ar), 1380/1365 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 998/925 ($\text{CH}=\text{CH}_2$). – NMR. (CDCl_3): 7,5–6,5 (*m*, $\text{AA}'\text{BB}'$ -System, $J=9$, 4 arom. H), 5,97 ($d\times d$, $\text{H}-\text{C}(2')$), 5,4–5,0 (*m*, $2\text{H}-\text{C}(3')$), 4,38 (*s*, HN), 1,41 (*s*, 6H, $2\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1')$). – MS.: 186 (M^+ , 32), 171 (28), 118 (100), 69 (61), 41 (18).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (186,26) Ber. C 77,38 H 7,58 N 15,04% Gef. C 77,60 H 7,68 N 15,32%

1.9. N-(*1',1'*-Dimethylallyl)-2,6-dimethylanilin (**11**). – 1.9.1. N-(*1',1'*-Dimethyl-2'-propinyl)-2,6-dimethylanilin. 57,1 g (0,47 mol) 2,6-Dimethylanilin wurden gemäss 1.1.1. umgesetzt. Bei der Fraktionierung des Reaktionsgemisches wurde 2,6-Dimethylanilin grösstenteils zurückerhalten. Eine kleine Menge Produkt (6 g, 8%) destillierte bei 105–110°/13 Torr. Sie bestand zu 80% aus der gewünschten Propinylverbindung, die über das Hydrochlorid (Smp. 158–160°) gereinigt wurde. Man erhielt schliesslich 3,8 g (5%) reine Propinylverbindung. – IR.: 3345 (NH), 3295 ($\text{C}\equiv\text{H}$), 1590/1470 (Ar), 1380/1360 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 770 (3 benachbarte arom. H). – NMR.: 7,1–6,8 (*m*, 3 arom. H), 2,81 (*s*, HN), 2,34 (*s*, 6H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$, $-\text{C}(6)$), 2,08 (*s*, $\text{H}-\text{C}(3')$), 1,44 (*s*, 6H, $2\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1')$). – MS.: 187 (M^+ , 31), 172 (59), 121 (100), 120 (45), 106 (36), 91 (14), 77 (12).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$ (187,29) Ber. C 83,37 H 9,15 N 7,48% Gef. C 83,19 H 9,38 N 7,45%

1.9.2. *Hydrierung der Propinylverbindung*. 3,8 g (20 mmol) der Propinylverbindung aus 1.9.1. wurden in 105 ml Hexan in Gegenwart von 1,0 g Lindlar-Katalysator und 8,0 mg Katalysatorzusatz hydriert. Das Hydriergemisch bestand laut GC. aus 12% 2,6-Dimethylanilin und 88% **11**. Durch rasche Chromatographie (Kieselgel; Benzol/Äther 3:2) wurde 2,6-Dimethylanilin von **11** abgetrennt. – IR.: 3380 (NH), 3085 ($=\text{CH}_2$), 1634 ($\text{C}=\text{C}$), 1589 (Ar), 1372/1358 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1005/915 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 768 (3 benachbarte arom. H). – NMR.: 7,0–6,5 (*m*, 3 arom. H), 5,97 ($d\times d$, $\text{H}-\text{C}(2')$), 4,96 ($d\times d$, $\text{H}(\text{Z})-\text{C}(3')$), 4,81 ($d\times d$, $\text{H}(\text{E})-\text{C}(3')$), 2,59 (*s*, HN), 2,22 (*s*, 6H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$, $-\text{C}(6)$), 1,21 (*s*, 6H, $2\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1')$). – MS.: 189 (M^+ , 29), 174 (11), 121 (100), 106 (14), 69 (16).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}$ (189,30) Ber. C 82,48 H 10,12 N 7,40% Gef. C 82,23 H 10,39 N 7,37%

Bei langsamer Chromatographie an Kieselgel (Benzol) wurde **11** quantitativ in 4-(*1',1'*-Dimethylallyl)-2,6-dimethylanilin (**43**) umgelagert (siehe Kap. 3.2.1., theor. Teil).

1.10. N-(*1'*-Methylallyl)anilin (**12**) [29] (vgl. auch [83]). 36,3 g (0,39 mol) Anilin, 36,3 g (0,4 mol) 3-Chlor-1-buten und 25,4 g (0,24 mol) wasserfreies Natriumcarbonat wurden in 160 ml Äthanol und 40 ml Wasser 20 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Mischung wurde im RV. eingengt, mit Äther extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Eindampfen der Lösung wurde der Rückstand (38 g), der laut GC. 29% Anilin, 49% **12**, 16% Butenylverbindung **16**⁵³ und 6% mehrerer Nebenprodukte enthielt, mittels der Spaltrohrkolonne fraktioniert. Die bei 101°/11 Torr übergehende Fraktion (6,4 g, 11%) bestand laut GC. zu 3% aus **16** und zu 97% aus **12** ([83]: Sdp. von **12** 63–65°/2 Torr). – IR.: 3400 (NH), 3092 ($=\text{CH}_2$), 1640 ($\text{C}=\text{C}$), 1600/1500 (Ar), 995/922 ($\text{CH}=\text{CH}_2$). – NMR.: 7,2–6,3 (*m*, 5 arom. H), 5,80 ($d\times d\times d$, $J(2',3',\text{trans})=17$, $J(2',3',\text{cis})=10$, $J(2',1')=5$, $\text{H}-\text{C}(2')$), 5,13 ($d\times d\times d$, $J(3',2',\text{trans})=17$, $J(3',3')=2$, $J(3',1')=1$, $\text{H}-\text{C}(3')$ *trans* zu $\text{H}-\text{C}(2')$), 4,95 ($d\times d\times d$, $J(3',2',\text{cis})=10$, $J(3',3')=2$, $J(3',1')=1$, $\text{H}-\text{C}(3')$ *cis* zu $\text{H}-\text{C}(2')$), 3,73 (*qi* mit FS., $J(1',\text{CH}_3(1'))\approx J(1',2')\approx 6$, $\text{H}-\text{C}(1')$), 3,32 (*s*, HN), 1,27 (*d*, $J(1',\text{CH}_3(1'))=6,5$, 3H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1')$ ⁵¹). – MS.: 147 (M^+ , 53), 132 (100), 120 (21), 117 (17), 93 (17), 77 (11).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$ (147,22) Ber. C 81,58 H 8,90 N 9,52% Gef. C 81,70 H 8,77 N 9,37%

1.11. 2-Methyl-N-(*1'*-methylallyl)anilin (**13**). 42,9 g (0,4 mol) 2-Methylanilin wurden, wie unter 1.10. beschrieben, mit 36,2 g (0,4 mol) 3-Chlor-1-buten umgesetzt und das rohe Amingemisch, das laut

⁵³) Auf den Gehalt an (*E*)- und (*Z*)-Isomeren wurde nicht geprüft.

GC. 26% 2-Methylanilin, 32% **13**, 24% Butenylverbindung **19**⁵⁴) und 18% mehrerer Nebenprodukte enthielt, mittels der Spaltrohrkolonne fraktioniert. Die bei 97–98°/11 Torr übergehende Fraktion (7,4 g, 11%) bestand zu 3% aus **19** und zu 97% aus **13**. – IR.: 3435 (NH), 3080 (=CH₂), 1610/1512 (Ar), 1590 (NH), 995/925 (CH=CH₂), 752 (4 benachbarte arom. H). – NMR.: 7,2–6,4 (*m*, 4 arom. H), 5,87 (*d* × *d* × *d*, H–C(2')), 5,4–4,9 (*m*, 2H, 2H–C(3')), 3,99 (*qi*, H–C(1')), 3,27 (*s*, HN), 2,09 (*s*, 3H, H₃C–C(2)), 1,32 (*d*, 3H, H₃C–C(1')). – MS.: 161 (*M*⁺, 66), 146 (100), 134 (23), 131 (22), 106 (18).

C₁₁H₁₅N (161,25) Ber. C 81,94 H 9,38 N 8,68% Gef. C 81,87 H 9,60 N 8,85%

1.12. 2-(*t*-Butyl)-N-(*l'*-methylallyl)anilin (**14**). 22,0 g (0,147 mol) 2-(*t*-Butyl)anilin [34], 13,4 g (0,147 mol) 3-Chlor-1-buten und 9,37 g (0,088 mol) wasserfreies Natriumcarbonat wurden in 60 ml Äthanol und 15 ml Wasser für 36 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung lieferte 21 g Rohrückstand, der laut GC. 64% 2-(*t*-Butyl)anilin, 10% **14**, 17% N-(2'-Butenyl)-2-(*t*-butyl)anilin (**20**) und 9% mehrerer Nebenprodukte enthielt und mittels der Spaltrohrkolonne fraktioniert wurde. Die bei 111–128°/12 Torr übergehende Fraktion (16 g) bestand laut GC. aus einem Gemisch von 62% **14** und 38% **20**. 3 g dieses Gemisches wurden durch Chromatographie an 240 g Kieselgel mit Hexan/Chloroform 4:1 aufgetrennt. Aus der rascher laufenden Zone wurden 810 mg **14** erhalten. – IR.: 3480 (NH), 3090 (=CH₂), 1640 (C=C), 1603/1510 (Ar), 1580 (NH), 1399/1372 (C(CH₃)₃), 995/923 (RCH=CH₂), 748 (4 benachbarte arom. H). – NMR.: 7,2–6,3 (*m*, 4 arom. H), 5,91 (*d* × *d* × *d*, H–C(2')), 5,4–4,9 (*m*, 2H, 2H–C(3')), 4,00 (*qi*, H–C(1')), 3,77 (*s*, HN), 1,42 (*s*, 9H, (CH₃)₃C), 1,34 (*d*, 3H, H₃C–C(1')). – MS.: 203 (*M*⁺, 53), 188 (100), 134 (29), 132 (39), 83 (19), 57 (28), 55 (31), 43 (43).

C₁₄H₂₁N (203,33) Ber. C 82,70 H 10,41 N 6,89% Gef. C 82,72 H 10,39 N 6,89%

Die an der Säule langsamer laufende Zone enthielt N-(2'-Butenyl)-2-(*t*-butyl)anilin (**20**) (700 mg). – IR.: 3475 (NH), 1600/1500 (Ar), 1575 (NH), 1397/1368 (C(CH₃)₃), 967 (RHC=CHR, *trans*), 742 (4 benachbarte arom. H). – NMR.: 7,3–6,4 (*m*, 4 arom. H), 6,1–5,3 (*m*, 2H, H–C(2'), –C(3')), 3,73 (*s*, HN), 3,67 (*s* mit FS., 2H, 2H–C(1')), 1,8–1,6 (*m*, 3H, H₃C–C(3')), 1,39 (*s*, 9H, (CH₃)₃C). – MS.: 203 (*M*⁺, 65), 188 (39), 160 (16), 146 (20), 134 (56), 58 (32), 55 (31), 43 (100).

C₁₄H₂₁N (203,33) Ber. C 82,70 H 10,41 N 6,89% Gef. C 82,65 H 10,70 N 7,08%

1.13. (E)- und (Z)-N-(2'-Butenyl)anilin ((E)- bzw. (Z)-**16**). – 1.13.1. N-(2'-Butenyl)anilin (**21**). Eine Mischung aus 15 g (0,16 mol) Anilin, 21,4 g (0,16 mol) 1-Brom-2-buten⁵⁵) und 34,1 g (0,32 mol) wasserfreiem Natriumcarbonat wurden in 320 ml Äthanol 24 Std. unter Rückfluss gekocht. Aufarbeitung gemäss 1.10. und Destillation des Rohproduktes bei 81–153°/10 Torr lieferte **21** in einer Reinheit von 84%. Es wurde durch 3mal Umkristallisieren seines Hydrochlorids (Smp. 166°) in reiner Form erhalten. Ausbeute 6,8 g (29%). – IR.: 3400 (NH), 1600/1508 (Ar). – NMR.: 7,2–6,3 (*m*, 5 arom. H), 3,73 (*qa*, J(1',4')=2,5, 2H–C(1')), 3,59 (*s*, HN), 1,74 (*t*, J(4',1')=2,5, 3H–C(4')). – MS.: 145 (*M*⁺, 31), 144 (24), 93 (100), 77 (11), 66 (32), 65 (17), 58 (50), 42 (78), 27 (63).

C₁₀H₁₁N (145,21) Ber. C 82,72 H 7,64 N 9,64% Gef. C 82,50 H 7,77 N 9,83%

1.13.2. (E)-N-(2'-Butenyl)anilin ((E)-**16**). Zu einer Lösung von 1,33 g (35 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 7 ml Tetrahydrofuran (THF) wurden unter Rühren 3,00 g (20,7 mmol) Butinylverbindung **21** getropft. Es wurde 6 Std. unter Rückfluss gekocht, auf 0° abgekühlt und mit Eiswasser versetzt. Nach Zugabe von 1,0 g Natriumhydroxid wurde mit Äther extrahiert und der Rückstand der Ätherextrakte i. V. destilliert: 1,63 g (54%) (E)-**16**, das laut GC. noch 2,0% Anilin und 0,3% (Z)-**16** enthielt. – IR.: 3400 (NH), 1668 (C=C), 1600/1500 (Ar), 962 (RHC=CHR, *trans*). – NMR.: 7,2–6,3 (*m*, 5 arom. H), 6,0–5,2 (*m*, 2H, H–C(2'), –C(3')), 3,59 (*s* mit FS., 2H–C(1')), 3,42 (*s*, HN), 1,69 (*d* mit FS., J(4',3')=4, 3H–C(4')). – MS.: 147 (*M*⁺, 26), 132 (18), 106 (12), 93 (100), 66 (16).

C₁₀H₁₃N (147,22) Ber. C 81,59 H 8,90 N 9,51% Gef. C 81,63 H 9,11 N 9,62%

1.13.3. (Z)-N-(3'-Butenyl)anilin ((Z)-**16**). 3,00 g (20,7 mmol) Butinylverbindung **21** wurden in 120 ml Hexan in Gegenwart von 850 mg Lindlar-Katalysator und 8,0 mg Katalysatorzusatz gemäss 1.1.2.

⁵⁴) Struktur von **19** aufgrund des gas-chromatographischen Retentionszeitenverhältnisses von **19** zu **13**, das 1,16 beträgt, zugeordnet. Das vergleichbare Retentionszeitenverhältnis von **16** zu **12** beträgt bei gleichen gas-chromatographischen Bedingungen 1,15.

⁵⁵) Das Bromid wurde mit Phosphortribromid (vgl. [84]) aus dem entsprechenden Alkohol [85] erhalten.

hydriert. Nach Destillation i. V. wurden 2,50 g (82%) (*Z*)-**16** erhalten, das laut GC. 0,7% (*E*)-**16** enthielt. – IR.: 3400 (NH), 1657 (C=C), 1605/1508 (Ar), 700 (RHC=CHR, *cis*). – NMR.: 7,2–6,3 (*m*, 5 arom. H), 5,9–5,2 (*m*, 2H, H–C(2'), –C(3')), 3,67 (*d* mit FS., *J*(1',2')=5, 2H–C(1')), 3,35 (*s*, HN), 1,69 (*d* mit FS., *J*(4',3')=5, 3H–C(4')).

C₁₀H₁₃N (147,22) Ber. C 81,59 H 8,90 N 9,51% Gef. C 81,76 H 9,14 N 9,45%

1.14. *N*-(3'-Methyl-2'-butenyl)anilin (**17**) (vgl. [21b]). Zu einer Mischung aus 18,6 g (0,2 mol) Anilin und 22,9 g (0,22 mol) wasserfreiem Natriumcarbonat in 400 ml Äthanol wurden 29,8 g (0,2 mol) γ,γ -Dimethylallylbromid [86] gegeben, wobei starke Erwärmung eintrat. Es wurde 4 Std. unter Rückfluss gekocht und gemäss 1.10. aufgearbeitet. Es wurden 29,2 g Amingemisch erhalten, das laut GC. aus 46% Anilin, *ca.* 1% **5**, 30% des gewünschten Anilins **17** und 23% *N,N*-Bis(3'-Methyl-2'-butenyl)anilin bestand. 2malige fraktionierte Destillation bei 125–130°/10 Torr lieferte 4,4 g (14%) **17** in 96proz. Reinheit. – IR.: 3402 (NH), 3020 (=CH), 1600/1501 (Ar), 1675 (C=C). – NMR.: 7,2–6,3 (*m*, 5 arom. H), 5,20 (*t* mit FS., *J*(2',1')=7, H–C(2')), 3,55 (*d*, *J*(1',2')=7, 2H–C(1')), 3,30 (*s*, HN), *ca.* 1,7 (*s* mit FS., 6H, 2H₃C–C(3')).

C₁₁H₁₅N (161,25) Ber. C 81,94 H 9,38 N 8,68% Gef. C 82,01 H 9,53 N 8,64%

1.15. *N*-Allylanilin (**1**). Ein Präparat der Firma Aldrich wurde durch Chromatographie gereinigt⁵⁶).

1.16. *N*-(3',3'-Dideuterio- und 2',3',3'-Trideuterio-allyl)anilin (3',3'-d₂- bzw. 2',3',3'-d₃-**1**). – 1.16.1. *N*-(2'-Propinyl)anilin (vgl. [29]). 27,9 g (0,3 mol) Anilin, 35,7 g (0,3 mol) 2-Propinylbromid und 34,2 g (0,32 mol) wasserfreies Natriumcarbonat wurden in 600 ml Äthanol gemäss 1.13.1. umgesetzt. Destillation bei 115–118°/12 Torr ergab 28,0 g eines Produktes, das laut GC. aus 0,4% Anilin, 85,3% der gewünschten Verbindung und 14,4% *N,N*-Dipropinylverbindung bestand. Die Reinigung der Propinylverbindung erfolgte über das Hydrochlorid (Smp. 137°) und ergab 17,4 g (44%) reines Produkt.

1.16.2. *N*-(3'-Deuterio-2'-propinyl)anilin. 5,5 g (42 mmol) *N*-(2'-Propinyl)anilin wurden in 40 ml Äther gelöst und für den H/D-Austausch am N-Atom 3mal mit 1 ml Deuteriumoxid ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde mit 25 ml *N*-Methylpyrrolidin/Deuteriumoxid 1:1 versetzt und 12 Std. bei RT. gerührt. Dann wurde mit 250 ml 2M Kaliumdihydrogenphosphatlösung versetzt und das weniger basische aromatische Amin mit Äther extrahiert. Wiederholung der beschriebenen Deuterierungsprozedur lieferte schliesslich 5,0 g (91%) reines *N*-(3'-Deuterio-2'-propinyl)anilin. – IR.: 3385 (NH), 2590 (≡C–D), 1597/1493 (Ar). – NMR.: 7,3–6,3 (*m*, 5 arom. H), 3,75 (*s*, 2H–C(1')), 3,70 (*s*, HN), 2,2–2,0 (kein H integrierbar für H–C(3')). – MS.: 133 (16), 132 (*M*⁺, 74), 131 (100), 130 (20), 104 (13), 93 (14), 77 (16), 65 (19), 27 (54). Laut MS. enthielt die Substanz noch 9,2% nicht deuterierte Propinylverbindung. – Die Verbrennungsanalyse ergab 0,96 D/Molekel.

C₉H₈DN (132,17) Ber. H 6,10% Gef. H 6,00%

1.16.3. *N*-(3',3'-Dideuterio-allyl)anilin (3',3'-d₂-**1**) (vgl. [36]). Zu einer Lösung von 2,3 g (61 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 12 ml THF wurden 5 g (37,8 mmol) *N*-(3'-Deuterio-2'-propinyl)anilin in 25 ml THF gegeben. Anschliessend wurde in einer N₂-Atmosphäre 20 Std. unter Rückfluss gekocht, dann mit *ca.* 20 ml eiskaltem Deuteriumoxid hydrolisiert, mit 1,7 g Natriumhydroxid versetzt und mit Äther extrahiert. Der Rohrückstand (4,5 g, 87%) bestand aus *ca.* 27% 3',3'-d₂-**1** und 73% Edukt. Nach 2maliger Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/CHCl₃ 1:1 bzw. Hexan/Äther 5:1 wurden schliesslich 340 mg (6,7%) 3',3'-d₂-**1** in einer Reinheit von 97% erhalten. – IR.: 3400 (NH), 2252 (≡CD₂), 1600/1500 (Ar). – NMR.: 7,3–6,3 (*m*, 5 arom. H), 5,87 (*s* mit FS., H–C(2')), 5,4–4,9 (*m*, 0,17H, 2H–C(3')), 3,67 (*d*, *J*(1',2')=5, 2H–C(1')), 3,45 (*s*, HN) (Integrationsstandard=aromat. H). – MS.: 136 (12), 135 (*M*⁺, 100), 134 (57), 106 (78), 104 (17), 77 (23), 42 (22). Laut MS. enthielt die Substanz 5,1% d₃-, 93,2% d₂- und 1,7% d₁-Verbindung. – Die Verbrennungsanalyse ergab 1,90 D/Molekel.

C₉H₉D₂N (135,18) Ber. H 6,71% Gef. H 6,85%

1.16.4. *N*-(2',3',3'-Trideuterio-allyl)anilin (2',3',3'-d₃-**1**). 5,7 g (43 mmol) *N*-(3'-Deuterio-2'-propinyl)anilin wurden wie unter 1.2.2. beschrieben in 150 ml Hexan in Gegenwart von 900 mg Lindlar-Katalysator und 80 mg Katalysatorzusatz mit Deuteriumgas zu 2',3',3'-d₃-**1** deuteriert, das noch 8% der deuterierten Propinylverbindung enthielt. Letzteres wurde durch Chromatographie (Kieselgel, Benzol) abge-

⁵⁶) Das Präparat war vor allem mit *N,N*-Diallylanilin verunreinigt.

trennt. Die Ausbeute an reinem 2',3',3'-d₃-1 betrug 75%. – IR.: 3405 (NH), 2210 (=CD₂), 1600/1505 (Ar). – NMR.: 7,2–6,3 (*m*, 5 arom. H), 3,65 (*s*, 2H–C(1')), 3,46 (*s*, HN). Laut NMR. (Integrationsstandard = arom. H) befanden sich noch insgesamt 0,16H an C(2') und C(3'). – MS.: 137 (11), 136 (*M*⁺, 100), 135 (73), 134 (24), 119 (12), 107 (13), 106 (72), 104 (16), 77 (18). Laut MS. enthielt die Substanz noch 5,8% d₂-Verbindung. – Die Verbrennungsanalyse ergab 2,58 D/Molekel.

C₉H₈D₃N (137,17) Ber. H 5,92% Gef. H 6,38%

1.17. *N*-Allyl-*N*-methylanilin (**15**) (vgl. [22]). Die Verbindung wurde durch Allylierung von *N*-Methylanilin gemäss 1.13.1. in 38% Ausbeute erhalten, Sdp. 96,5°/10 Torr.

2. Thermische Umlagerungen der *N*-allylierten Aniline. – 2.1. Präparative Umlagerungen. Diese Reaktionen erfolgten in Pyrexampullen von 1 mm Wandstärke und 15 ml Inhalt in einem Bombenofen (Temperaturkonstanz: ± 2°). Die Ampullen wurden unter HV. abgeschmolzen und enthielten ca. 10 ml der 10–15proz. Reaktionslösungen. Nach der Umlagerung wurden die basischen Produkte durch Ausschütteln mit 10proz. Schwefelsäure isoliert. Die freien Amine wurden auf chromatographischem Wege weiter gereinigt.

2.1.1. 2-(3'-Methyl-2'-butenyl)anilin (**22**) aus **5**. 1,0 g Anilin **5** wurden in 7,5 ml Undecan 60 Std. auf 250° erhitzt. Die nach der Aufarbeitung erhaltene Amin-Fraktion bestand laut DC. zur Hauptsache aus **22**. Daneben liessen sich Anilin und nicht umgelagertes **5** nachweisen. Chromatographie an Kieselgel (Benzol/Äther 4:1) und anschliessende Destillation bei 100°/0,3 Torr ergab 0,46 g (46%) reines **22**. – UV. (MBO): Max. 237 (8300), 287 (2600); Min. 261 (780). – IR.: 3436/3356 (NH₂), 1616/1493 (Ar). – NMR.: 7,1–6,4 (*m*, 4 arom. H), 5,25 (*t* mit FS., *J*(2',1') = 7, H–C(2')), 3,40 (*s*, H₂N), 3,16 (*d* mit FS., *J*(1',2') = 7, 2H–C(1'))⁵¹, 1,74 (*s* mit FS., 6H, 2H₃C–C(3')). – MS.: 161 (*M*⁺, 100), 146 (75), 131 (25), 118 (24), 106 (74).

C₁₁H₁₅N (161,25) Ber. C 81,93 H 9,38 N 8,69% Gef. C 81,68 H 9,34 N 8,63%

2.1.2. 2-(1',1',2'-Trideutério-3'-methyl-2'-butenyl)anilin (1',1',2'-d₃-**22**) aus 2',3',3'-d₃-**5**. Die Umlagerung von 210 mg trideutერიertem Anilin **5** in 10 ml MBO während 48 Std. bei 235° lieferte nach Aufarbeitung gemäss 2.1.1. 100 mg (42%) reines 1',1',2'-d₃-**22**. – IR.: 3442/3365 (NH₂), 1617/1492 (Ar). – NMR.: 7,1–6,4 (*m*, 4 arom. H), 3,53 (*s*, H₂N), 1,74 (*s*, 6H, 2H₃C–C(3')). Im Bereich von 5,25 (H–C(2')) und 3,16 (H–C(1')) waren keine Signale erkennbar. – MS.: 164 (*M*⁺, 100), 149 (67), 134 (29), 120 (16), 108 (88), 93 (13). Laut MS. enthielt die Substanz noch 10% d₂-Verbindung (= 2,90 D/Molekel). – Die Verbrennungsanalyse ergab 2,95 D/Molekel.

C₁₁H₁₂D₃N (164,22) Ber. H 7,37% Gef. H 6,98%

2.1.3. 4-Methyl-2-(3'-methyl-2'-butenyl)anilin (**23**) aus **6**. 500 mg **6** wurden in 10 ml MBO im Bombenrohr 10 Tage auf 200° erhitzt und wie unter 2.1.1. beschrieben aufgearbeitet. Nach der Chromatographie wurden 190 mg (38%) reines **23** erhalten. – IR.: 3440/3359 (NH₂), 1622/1504 (Ar), 815 (R₂C=CHR). – NMR.: 6,8–6,6 (*m*, 2H, H–C(3), –C(5)), 6,37 (*d*, *J*(6,5) = 8, H–C(6)), 5,19 (*t* mit FS., H–C(2')), 3,27 (*s*, H₂N), 3,10 (*d* mit FS., 2H–C(1')), 2,23 (*s*, 3H, H₃C–C(4)), 1,75 (*s* mit FS., 6H, 2H₃C–C(3')). – MS.: 175 (*M*⁺, 100), 160 (74), 145 (27), 132 (19), 120 (99).

C₁₂H₁₇N (175,28) Ber. C 82,23 H 9,78 N 7,99% Gef. C 82,42 H 9,51 N 8,29%

2.1.4. Versuch der Umlagerung von 4-Chlor-*N*-(1',1'-dimethylallyl)anilin (**8**). Alle Versuche der präparativen Umlagerung von **8** in Undecan oder MBO bei 200–250° in Pyrexbombenrohren scheiterten am Platzen der Bombenrohre nach ca. 20–40% Umlagerung. Ausführung der Reaktion im Stahlautoklaven (Inhalt 100 ml) führte im wesentlichen zur Verharzung: 1,2 g (6,2 mmol) **8** wurden in 25 ml MBO 10 Tage im Autoklaven auf 200° erhitzt. Extraktion der zähflüssigen Mischung mit Äther und Destillation bei 120°/0,2 Torr ergab 40 mg 6-Chlor-2,2-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (**28**, R = Cl) neben 980 mg Destillationsrückstand. – IR.: 3395 (NH), 1600/1490 (Ar), 1384/1367 (C(CH₃)₂). – NMR.: 7,0–6,7 (*m*, 2H, H–C(5), –C(7)), 6,22 (*d*, *J*(8,7) = 9, H–C(8)), 3,40 (*s*, HN), 2,70 (*t*, *J*(4,3) = 7, 2H, 2H–C(4)), 1,62 (*t*, *J*(3,4) = 7, 2H, 2H–C(3)), 1,16 (*s*, 6H, 2H₃C–C(2)).

2.1.5. 4-Amino-3-(3'-methyl-2'-butenyl)benzonitril (**27**) aus **10**. 250 mg des Aminonitrils **10** wurden in 6 ml MBO 8 Std. im Bombenofen auf 250° erhitzt. Es bildeten sich zwei Phasen. Aufarbeitung gemäss 2.1.1. und Chromatographie (Kieselgel; Benzol/Äther 1:1) ergab 140 mg 4-Aminobenzonitril und 45 mg (18%) **27**, das durch Destillation bei 140°/0,03 Torr als gelbes Öl erhalten wurde. – IR.: 3480/3370 (NH₂), 2220 (C≡N), 1600/1500 (Ar), 825 (R₂C=CHR). – NMR. (CDCl₃): 7,4–7,2 (*m*, 2H, H–C(2), –C(6)), 6,62

(*d*, $J(5,6)=9$, $H-C(5)$), 5,21 (*t* mit FS., $H-C(2')$), 3,98 (*s*, H_2N), 3,17 (*d* mit FS., 2H, $2H-C(1')$), 1,77 (*d* mit FS., $J(3',2')=3$, 6H, $2H_3C-C(3')$).

Als weiteres Produkt liess sich 2,2-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-carbonitril (**28**, $R=CN$) im Gemisch nachweisen (vgl. Kap. 3.1.14).

2.1.6. *N*-(3'-Methyl-2'-butenyl)-2,6-dimethylanilin (**29**) aus **11**. 650 mg des *N*-(1',1'-Dimethylallyl)-anilins **11** wurden in 10 ml MBO 35 Min. auf 250° erhitzt. Aus der dunkelbraunen Lösung wurde durch übliche Aufarbeitung ein Amingemisch isoliert, aus dem durch Chromatographie (Kieselgel; Benzol/Äther 8:1) 140 mg (21%) rohes **29** erhalten wurden. Destillation bei 150°/10 Torr ergab 100 mg (15%) reines **29**. – IR.: 3370 (NH), 3030 (=CH), 1668 (C=C), 1590 (Ar), 820 ($R_2C=CHR$), 762 (3 benachbarte arom. H). – NMR.: 7,0–6,5 (*m*, 3 arom. H), 5,32 (*t* mit FS., $J(2',1')=7$, $H-C(2')$), 3,45 (*d*, $J(1',2')=7$, $2H-C(1')$), 2,85 (*s*, HN), 2,24 (*s*, 6H, $H_3C-C(2)$, $-C(6)$), 1,72 (*s* mit FS., 3H, $H_3C-C(3')$), 1,63 (*s* mit FS., 3H, $H_3C-C(3')$). – MS.: 189 (M^+ , 100), 174 (18), 162 (15), 159 (22), 158 (16), 145 (77), 144 (86), 134 (25), 132 (18), 128 (21), 121 (75), 106 (70), 91 (21), 76 (38), 69 (37), 43 (22).

$C_{13}H_{19}N$ (189,30) Ber. C 82,48 H 10,12 N 7,40% Gef. C 82,39 H 10,26 N 7,15%

2.1.7. 2-(1',1',2'-Trideuterio-allyl)anilin (1',1',2'- d_3 -**2**) aus 2',3',3'- d_3 -**1**. 5 Ampullen, gefüllt mit je 600 mg des Trideuterioanilins **1** in 10 ml 1-Decanol, wurden 5 Std. auf 310° erhitzt. Durch übliche Aufarbeitung wurden 2,46 g Amingemisch erhalten, das im wesentlichen aus Anilin, nicht umgelagertem 2',3',3'- d_3 -**1** und dem gewünschten 1',1',2'- d_3 -**2** bestand. Chromatographie an Kieselgel (Benzol/Äther 10:1) ergab 380 mg (13% bzw. 20% bezogen auf umgesetztes d_3 -**1**) reines 1',1',2'- d_3 -**2**. – IR.: 3440/3365 (NH_2), 3070 (=CH₂), 2238 (CD₂), 1623/1496 (Ar). – ¹H-NMR.: 7,1–6,3 (*m*, 4 arom. H), 5,2–4,8 (*m*, $2H-C(3')$), 3,40 (*s*, H_2N). Laut ¹H-NMR. (Integrationsstandard = arom. H) befanden sich noch insgesamt 0,5H an C(1') und C(2'). – ²H-NMR. (CCl₄)⁵⁷: 6,02 (*s*, $D-C(2')$), 3,30 (*s*, $2D-C(1')$). – MS.: 137 (16), 136 (M^+ , 100), 135 (57), 134 (23), 121 (16), 120 (26), 119 (22), 118 (13), 117 (12), 108 (27). Laut MS. enthielt die Substanz noch 5,3% d_2 - und 2,1% d_1 -**2**. – Die Verbrennungsanalyse ergab 2,77 D/Molekel.

$C_9H_8D_3N$ (136,17) Ber. H 5,92% Gef. H 6,20%

2.2. *Analytische Umlagerungen*. Sie erfolgten in ca. 2proz. Lösungen in MBO, 1-Heptanol bzw. Undecan in der Regel in evakuierten (0,2 Torr) Pyrexbömbchen (Wandstärke 2 mm, Inhalt ca. 1 ml). Die Umlagerung der *N*-(1',1'-Dimethylallyl)aniline erfolgte im Temperaturbereich von 200–260° in einem Siliconöl-Thermostaten (Temperaturkonstanz $\pm 0,1^\circ$), die der *N*-(1'-Methylallyl)aniline im Temperaturbereich von 290–310° in einem Bombenofen (Temperaturkonstanz $\pm 1,0^\circ$) und die des *N*-Allyl-(**1**)- bzw. *N*-Allyl-*N*-methylanilins (**15**) im Temperaturbereich von 310–340° in einem Kupferblock, der sich im Ofen eines GC. befand (Temperaturkonstanz $\pm 1,0^\circ$). Zu 5–8 verschiedenen Zeiten wurde die Zusammensetzung des Bömbcheninhaltes (0,05 ml Lösung) gas-chromatographisch bestimmt, wobei jeweils 3 GC. aufgenommen wurden, von denen der Mittelwert bestimmt wurde.

Alle kinetischen Umlagerungen wurden in Gegenwart von Standardsubstanzen durchgeführt, für die Eichkurven erstellt wurden. Als Standardsubstanzen dienten: 4-Methoxy-anilin für **1**, 2',3',3'- d_3 -**1**, **5**, 2',3',3'- d_3 -**7** und **14**, 2-Methoxy-anilin für **11**, 2,5-Dimethoxy-anilin für **8** und **9**, 4-Chloranilin für **6**, 4-Methylanilin für **15** und **16**, und *N*-Butylanilin für **12** und **13**. Die Kinetik der Anilin-Umlagerungen wurde aus der zeitlichen Abnahme der Eduktkonzentration mit Hilfe eines Kleincomputers (Varian 620/L bzw. HP 9830 A) mittels eines Regressionsgeraden-Programms berechnet. Die erhaltenen Kinetikwerte (berechnet für 5% Irrtumswahrscheinlichkeit) sind in den Tabellen 3 bis 9 sowie in den nachfolgenden Tabellen 25 bis 30 wiedergegeben.

Beispiel einer Kinetik. 40 mg *N*-(1',1'-Dimethylallyl)anilin (**5**) und 30 mg 4-Methoxy-anilin als Standard wurden in 2,0 ml MBO gelöst und jeweils 0,05 ml der Lösung in Pyrexbömbchen unter Stickstoff abgefüllt. Es wurde mit Stickstoff gespült, unter HV. zugeschmolzen und im Siliconölthermostaten auf $260,0 \pm 0,1^\circ$ erhitzt. Alle 30 Min. wurde ein Bömbchen entnommen, das in Eiswasser abgeschreckt wurde. Die Daten der GC.-Auswertung sind in Tabelle 24 angegeben.

⁵⁷) Die Aufnahme der ²H-NMR.-Spektren erfolgte unter Protonenentkopplung bei 15,4 MHz und einer spektralen Breite von 1000 Hz. Angaben in ppm bezogen auf Deuteriochloroform (= 7,25 ppm) als interner Standard.

Tabelle 24. Kinetische Umlagerung von N-(1',1'-Dimethylallyl)anilin (**5**) in MBO bei 260,0°

Zeit (Min.)	Reaktand 5 (%)	Umlagerungs- produkt 22 (%)	Anilin (%)	Standard (%)	Reaktand/ Standard	Korr. Edukt- menge (%)
0	74,7	—	—	22,3	3,350	100
30	56,1	17,4	1,2	22,1	2,538	70,1
60	43,2	29,4	1,6	22,0	1,964	50,6
90	34,1	37,4	2,0	22,4	1,522	36,6
120	25,9	45,1	2,1	23,1	1,121	25,7
150	19,9	49,3	2,5	22,8	0,873	19,2
185	15,8	53,8	2,3	23,2	0,681	14,3
210	11,3	57,4	2,7	23,3	0,485	10,0

k aus korr. Eduktmenge = $(1,77 \pm 0,09) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Tabelle 25. Kinetikwerte zur Bestimmung der Aktivierungsparameter bei der thermischen Umlagerung von N-(1',1'-Dimethylallyl)anilin (**5**) in MBO

Temp. (°)	k (s ⁻¹)	Temp. (°)	k (s ⁻¹)
200,2	$(2,89 \pm 0,20) \cdot 10^{-6}$	250,2	$(9,86 \pm 0,44) \cdot 10^{-5}$
225,1	$(1,50 \pm 0,19) \cdot 10^{-5}$	260,0	$(1,77 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$
237,2	$(3,97 \pm 0,33) \cdot 10^{-5}$		

Tabelle 26. Kinetikwerte zur Bestimmung der Aktivierungsparameter bei der thermischen Umlagerung von N-(1'-Methylallyl)anilin (**12**) in MBO

Temp. (°)	Abnahme des Reaktanden k (s ⁻¹)	k_U/k_S	k_U (s ⁻¹)	k_S (s ⁻¹)
290,6	$(5,39 \pm 0,36) \cdot 10^{-5}$	18,15 ^{a)}	$(5,11 \pm 0,34) \cdot 10^{-5}$	$(2,82 \pm 0,19) \cdot 10^{-6}$
300,1	$(1,05 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$	5,31	$(8,83 \pm 1,27) \cdot 10^{-5}$	$(1,66 \pm 0,24) \cdot 10^{-5}$
304,7	$(1,32 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	4,52	$(1,08 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$	$(2,39 \pm 0,09) \cdot 10^{-5}$
309,5	$(1,78 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$	4,43	$(1,45 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	$(3,28 \pm 0,11) \cdot 10^{-5}$

^{a)} Wert aus einer Einzelbestimmung, der sehr wahrscheinlich ein zu grosses k_U/k_S -Verhältnis angibt.

Tabelle 27. Kinetikwerte zur Bestimmung der Aktivierungsparameter bei der thermischen Umlagerung von N-Allylanilin (**1**) in MBO^{a)}

Temp. (°)	Abnahme des Reaktanden k (s ⁻¹)	k_U/k_S	k_U (s ⁻¹)	k_S (s ⁻¹)
310,0	$(3,35 \pm 0,27) \cdot 10^{-5}$	3,22	$(2,56 \pm 0,21) \cdot 10^{-5}$	$(7,94 \pm 0,64) \cdot 10^{-6}$
314,0	$(3,92 \pm 0,18) \cdot 10^{-5}$	3,18	$(2,98 \pm 0,13) \cdot 10^{-5}$	$(9,38 \pm 0,42) \cdot 10^{-6}$
324,0	$(7,55 \pm 0,51) \cdot 10^{-5}$	2,71	$(5,52 \pm 0,38) \cdot 10^{-5}$	$(2,04 \pm 0,14) \cdot 10^{-5}$
330,0	$(1,10 \pm 0,07) \cdot 10^{-4}$	2,37	$(7,75 \pm 0,51) \cdot 10^{-5}$	$(3,27 \pm 0,21) \cdot 10^{-5}$
340,0	$(1,84 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$	2,15	$(1,26 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$	$(5,84 \pm 0,11) \cdot 10^{-5}$

^{a)} Umlagerungen in 2proz. Lösungen.

Tabelle 28. Kinetikwerte und Spaltungsraten der Umlagerung von **1** in MBO bei unterschiedlich Konzentrationen bei 340°

Konzentration ^{a)} (%)	Abnahme der Reaktanden k (s ⁻¹)	k_U/k_S	k_U (s ⁻¹)	k_S (s ⁻¹)
5	$(1,40 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$	0,78	$(6,13 \pm 0,26) \cdot 10^{-5}$	$(7,87 \pm 0,34) \cdot 10^{-5}$
0,5	$(1,12 \pm 0,13) \cdot 10^{-4}$	1,93	$(7,38 \pm 0,86) \cdot 10^{-5}$	$(3,82 \pm 0,44) \cdot 10^{-5}$
0,05	$(1,49 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}$	2,70	$(10,87 \pm 2,19) \cdot 10^{-5}$	$(4,03 \pm 0,82) \cdot 10^{-5}$

^{a)} Versuche, Umlagerungen in 10proz. Lösung auszuführen, führten zu Verharzung.

Tabelle 29. Spaltungsraten bei der Umlagerung von N-Allylanilin (**1**) in MBO in Ampullen an verschiedenen Glasarten bei 310°

Glassorte	Produkt 2 (%) ^{a)}	Anilin (%) ^{a)}	k_U/k_S
Pyrex	76,3	23,7	3,22
Quarz	65,3	34,7	1,88
Supremax	64,9	35,1	1,85
Bleiglas	55,4	44,6	1,24

^{a)} Mittlere relative %-Werte. Sie sind unabhängig von der Umsetzung.

Tabelle 30. Kinetikwerte zur Bestimmung der Aktivierungsparameter bei der thermischen Umlagerung von N-Allyl-N-methylanilin (**15**) in MBO

Temp. (°)	Abnahme des Reaktanden k (s ⁻¹)	k_U/k_S	k_U (s ⁻¹)	k_S (s ⁻¹)
310	$(3,49 \pm 0,25) \cdot 10^{-5}$	0,37	$(9,43 \pm 0,68) \cdot 10^{-6}$	$(2,55 \pm 0,18) \cdot 10^{-5}$
314	$(4,37 \pm 0,26) \cdot 10^{-5}$	0,36	$(1,18 \pm 0,07) \cdot 10^{-5}$	$(3,19 \pm 0,19) \cdot 10^{-5}$
320	$(6,40 \pm 0,32) \cdot 10^{-5}$	0,35	$(1,66 \pm 0,08) \cdot 10^{-5}$	$(4,74 \pm 0,24) \cdot 10^{-5}$
325	$(9,21 \pm 0,45) \cdot 10^{-5}$	0,34	$(2,34 \pm 0,11) \cdot 10^{-5}$	$(6,87 \pm 0,34) \cdot 10^{-5}$
330	$(1,28 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$	0,31	$(3,03 \pm 0,19) \cdot 10^{-5}$	$(9,77 \pm 0,61) \cdot 10^{-5}$

3. Säurekatalysierte Umlagerungen. – 3.1. Präparative Umlagerungen. Diese Umlagerungen erfolgten im Falle der *N*-(1',1'-Dimethylallyl)- und *N*-(1'-Methylallyl)aniline bei den angegebenen Säurekonzentrationen im offenen System, im Falle der *N*-Butenyl- und *N*-Allylaniline in evakuierten (0,2 Torr) Pyrexampullen. Zum Aufarbeiten wurden die Reaktionslösungen alkalisch gestellt und die freien Amine in Äther aufgenommen. Die weitere Reinigung der Amine erfolgte auf chromatographischem Wege.

3.1.1. Umsetzung von **5** zu 2-(3'-Hydroxy-3'-methylbutyl)anilin (**35**). 0,55 g **5** wurden in 20 ml 2*N* Schwefelsäure 35 Min. unter Rückfluss gekocht. Die Aminfraktion bestand laut gas-chromatographischer Analyse ausschliesslich aus **35**. Durch Zugabe von 4-(3'-Hydroxy-3'-methylbutyl)anilin (**42**) (vgl. Kap. 3.1.2) zu einer Probe der Aminfraktion liess sich durch GC. zeigen, dass dieses nicht darin enthalten war (Nachweisbarkeitsgrenze: 0,2%; Retentionszeit von **42** grösser als diejenige von **35**). Umkristallisation der Aminfraktion aus Wasser ergab 240 mg (40%) reines **35** vom Smp. 98–99°. – IR. (Nujol): 3370 (NH₂), 3200 (OH), 1600 (Ar). – NMR. (100 MHz, CDCl₃): 7,2–6,6 (*m*, 4 arom. H), 2,97 (*s*, 3H, H₂N, HO), 2,8–2,5 und 1,9–1,6 (*m*, AA'XX'-System, $J(A, A') = -12$, $J(A, X) = +11$, $J(A, X') = +4$, $J(A', X) = +4$, $J(A', X') = +11$, $J(X, X') = -12$, 4H, 2H–C(1'), –C(2'))⁵⁸, 1,29 (*s*, 6H, 2H₃C–C(3')). – MS.: 179 (*M*⁺, 74), 161 (14), 146 (75), 120 (15), 118 (20), 106 (100), 77 (13).

C₁₁H₁₇NO (179,26) Ber. C 73,70 H 9,56 N 7,81% Gef. C 73,84 H 9,33 N 8,09%

⁵⁸⁾ Die Kopplungskonstanten wurden einem berechneten Spektrum entnommen. Die nachfolgenden Verbindungen gleichen Typs zeigen die gleichen Kopplungen. Sie werden deshalb nicht mehr separat angegeben.

3.1.2. *Herstellung von 4-(3'-Hydroxy-3'-methylbutyl)anilin (42)* (vgl. [87]). 8,0 g (35 mmol) 3-(4-Aminophenyl)-propionsäure-äthylester-hydrochlorid (Smp. 181–182°) [88] wurden portionenweise zu einer heftig gerührten Lösung von 0,25 mol Methylmagnesiumbromid in 175 ml Äther gegeben. Der Äther wurde abdestilliert und durch 150 ml trockenes Benzol ersetzt. Nach 5 Std. Kochen unter Rückfluss wurde vorsichtig mit Eiswasser und dann mit 10proz. Salzsäure versetzt und nochmals 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von verdünnter Natriumhydroxidlösung wurde mit Methylenchlorid extrahiert. Der Rückstand der Methylenchloridauszüge wurde bei 160°/0,03 Torr destilliert: 1,32 g (21%) reines **42** vom Smp. 83,5–84°. – IR. (Nujol): 3440 (OH, frei), 3375/3295 (NH₂), 3195 (OH, geb.), 1672 (NH₂), 1618/1515 (Ar). – NMR. (CDCl₃): 7,2–6,5 (*m*, AA'BB'-System, *J*=8, 4 arom. H), 2,85 (*s*, 3H, H₃N, HO), 2,8–2,4 und 2,0–1,6 (*m*, AA'XX'-System, 4H, 2H–C(1'), –C(2')), 1,27 (*s*, 6H, 2H₃C–C(3')). – MS.: 179 (*M*⁺, 42), 161 (28), 146 (88), 106 (100).

C₁₁H₁₇NO (179,26) Ber. C 73,70 H 9,56 N 7,81% Gef. C 73,80 H 9,80 N 8,11%

3.1.3. *Umsetzung von 2',3',3'-d₃-5 zu 2-(1',1',2'-Trideuterio-3'-hydroxy-3'-methylbutyl)anilin (1',1',2'-d₃-35)*. 25 mg d₃-5 wurden in 1,5 ml 2N Schwefelsäure 2 Std. auf 65° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu 3.1.1. Nach Umkristallisation aus Wasser wurden 10 mg (36%) 1',1',2'-d₃-35 isoliert. – MS.: 182 (*M*⁺, 44), 181 (13), 149 (36), 148 (20), 109 (25), 108 (100), 107 (29), 59 (11). Laut MS. enthielt die Verbindung 2,76 D/Molekel.

3.1.4. *Umsetzung von 3,5-d₂-5 zu 3,5-Dideuterio-2-(3'-hydroxybutyl)anilin (3,5-d₂-35)*. 90 mg 3,5-d₂-5 wurden in 5,5 ml 2N Schwefelsäure 2 Std. auf 65° erhitzt. Aufarbeitung und Umkristallisation analog zu 3.1.1 lieferte 70 mg (90%) 3,5-d₂-35 vom Smp. 102°. – IR. (Nujol): 3372 (NH₂), 3220 (OH), 1570 (NH₂). – NMR. (CDCl₃): 6,9–6,7 (*m*, 1,65H, arom. H), 2,84 (*s*, 3H, H₂N, HO), 2,7–2,4 und 2,0–1,6 (*m*, AA'XX'-System, 4H, 2H–C(1'), –C(2')), 1,28 (*s*, 6H, 2H₃C–C(3')); Integrationsstandard: 2CH₃ an C(3'). – MS.: 183 (12), 182 (46), 181 (*M*⁺, 63), 163 (14), 150 (11), 149 (42), 148 (62), 110 (16), 109 (62), 108 (100). Laut MS. enthielt die Substanz 1,37H und 2,63D im aromatischen Ring. – Die Verbrennungsanalyse ergab 1,97 D/Molekel.

3.1.5. *Kreuzexperiment: Umlagerung eines 1:1 Gemisches von 2',3',3'-d₃-5 und 3,5-d₂-5*. 27,0 mg (0,164 mmol) 2',3',3'-d₃-5 und 28,4 mg (0,174 mmol) 3,5-d₂-5 wurden in 5 ml 2N Schwefelsäure 2 Std. bei 65° gehalten. Die Mischung wurde mit verdünnter Natriumhydroxidlösung alkalisch gestellt, mit Äther extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und im RV. eingengt. Der Rückstand wurde aus Wasser umkristallisiert: 20 mg eines Gemisches von 1',1',2'-d₃-35 und 3,5-d₂-35. – MS.: Im *M*⁺-Bereich: 185 (<0,2), 184 (2,0), 183 (17,3), 182 (100), 181 (68,5), 180 (4,3). Das Gemisch enthielt demnach weniger als 0,2% d₃-35.

3.1.6. *Umsetzung von 6 zu 2-(3'-Hydroxy-3'-methylbutyl)-4-methylanilin (36)*. 400 mg (2,28 mmol) **6** wurden in 5 ml 2N Schwefelsäure 1 Std. auf 70° erhitzt. Umkristallisation aus Hexan/Chloroform lieferte 300 mg (68%) reines **36** vom Smp. 63°. – IR. (Nujol): 3382 (NH₂), 3250 (OH), 1627 (Ar). – NMR. (CDCl₃): 7,0–6,7 (*m*, 2H, H–C(3), –C(5)), 6,60 (*d*, *J*(6,5)=8, H–C(6)), 2,82 (*s*, 3H, H₂N, HO), 2,8–2,4 und 1,9–1,5 (*m*, AA'XX'-System, 4H, 2H–C(1'), –C(2')), 2,22 (*s*, 3H, H₃C–C(4)), 1,28 (*s*, 6H, 2H₃C–C(3')). – MS.: 193 (*M*⁺, 56), 175 (16), 160 (58), 132 (12), 120 (100).

C₁₂H₁₉NO (193,29) Ber. C 74,57 H 9,91 N 7,25% Gef. C 74,82 H 10,20 N 7,33%

3.1.7. *Umsetzung von 7 zu 4-Isopropyl-2-(3'-methyl-2'-butenyl)anilin (24)*. 500 mg (2,46 mmol) **7** wurden in 100 ml 0,1N Schwefelsäure 8 Std. auf 75° erhitzt. Nach präp. DC. (Kieselgel; Hexan/Chloroform 1:1) und Destillation bei 95–100°/0,07 Torr wurden 350 mg (70%) reines **24** isoliert. – IR.: 3442/3362 (NH₂), 1622/1502 (Ar), 822 (R₂C=CHR). – NMR.: 6,9–6,6 (*m*, 2H, H–C(3), –C(5)), 6,37 (*d*, *J*(6,5)=8, H–C(6)), 5,19 (*t* mit FS., 2H–C(1')), 3,26 (*s*, H₂N) 3,13 (*d* mit FS., H–C(2')), 2,73 (*sept.*, CH(CH₃)₂), 1,73 (*s* mit FS., 6H, 2H₃C–C(3')), 1,16 (*d*, 6H, CH(CH₃)₂). – MS.: 203 (*M*⁺, 47), 188 (100), 148 (28), 132 (26).

C₁₄H₂₁N (203,33) Ber. C 82,70 H 10,41 N 6,89% Gef. C 82,47 H 10,39 N 7,02%

3.1.8. *Umsetzung von 7 zu 2-(3'-Hydroxy-3'-methylbutyl)-4-isopropylanilin (37)*. 250 mg (1,23 mmol) **7** wurden in 25 ml 2N Schwefelsäure 5 Std. unter Rückfluss gekocht. Aufarbeitung (3.1.1) und Umkristallisation aus Hexan/Chloroform lieferte 90 mg (33%) reines **37** vom Smp. 73–73,5°. – IR. (Nujol): 3377 (NH₂), 3250 (OH), 1615/1498 (Ar). – NMR. (CDCl₃): 7,0–6,8 (*m*, 2H, H–C(3), –C(5)), 6,58 (*d*, *J*(6,5)=8, H–C(6)), 2,91 (*s*, 3H, H₂N, HO), 2,8–2,4 und 1,9–1,5 (*m*, AA'XX'-System mit überlagertem *sept.*,

5H, 2H–C(1'), –C(2'), CH(CH₃)₂), 1,28 (s, 6H, 2H₃C–C(3')), 1,20 (d, 6H, CH(CH₃)₂). – MS.: 221 (M⁺, 49), 206 (32), 203 (14), 188 (100), 148 (59), 132 (17), 43 (22).

C₁₄H₂₃NO (221,35) Ber. C 75,97 H 10,47 N 6,33% Gef. C 75,76 H 10,44 N 6,42%

3.1.9. *Umsetzung von 8 zu 4-Chlor-2-(3'-methyl-2'-butenyl)anilin (25)*. 500 mg (2,55 mmol) **8** wurden in 15 ml TWD 3,5 Std. auf 60° erhitzt. Zur Entfernung von nicht reagiertem **8** wurde chromatographiert (50 g Kieselgel; Benzol/Äther 4:1). Destillation bei 90–100°/0,04 Torr ergab 270 mg (54%) reines **25**. – IR.: 3455/3370 (NH₂), 1617/1485 (Ar), 810 (R₂C=CHR). – NMR.: 7,0–6,8 (m, 2H, H–C(3), –C(5)), 6,43 (d, J(6,5)=10, H–C(6)), 5,17 (t mit FS., H–C(2')), 3,46 (s, H₂N), 3,12 (d mit FS., 2H–C(1')), 1,74 (s, 6H, 2H₃C–C(3')). – MS.: 197/195 (M⁺, 33/100), 182/180 (16/48), 160 (20), 145 (43), 142/140 (81), 58 (21), 42 (40).

C₁₁H₁₄ClN (195,70) Ber. C 67,51 H 7,21 N 7,16% Gef. C 67,33 H 7,32 N 7,21%

3.1.10. *Umsetzung von 8 zu 4-Chlor-2-(3'-hydroxy-3'-methylbutyl)anilin (38)*. 500 mg (2,55 mmol) **8** wurden in 10 ml 2N Schwefelsäure 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Aufarbeitung und Umkristallisation aus Hexan/Chloroform ergab 350 mg (43%) reines **38** vom Smp. 65–67°. – IR. (Nujol): 3388/3252 (NH₂), 3165 (OH). – NMR. (CDCl₃): 7,1–6,8 (m, 2H, H–C(3), –C(5)), 6,58 (d, J(6,5)=9, H–C(6)), 3,01 (s, 3H, H₂N, HO), 2,8–2,3 und 2,0–1,5 (m, AA'XX'-System, 4H, 2H–C(1'), –C(2')), 1,29 (s, 6H, 2H₃C–C(3')). – MS.: 215/213 (M⁺, 13/42), 195 (17), 182/180 (15/45), 142/140 (31/100), 86 (31).

C₁₁H₁₆ClNO (213,71) Ber. C 61,82 H 7,55 N 6,55% Gef. C 61,69 H 7,36 N 6,62%

3.1.11. *Umsetzung von 9 zu 4-Methoxy-2-(3'-methyl-2'-butenyl)anilin (26)*. 500 mg (2,81 mmol) **9** wurden in 15 ml TWD 3,5 Std. auf 60° erhitzt. Chromatographie (Kieselgel; Benzol/Äther 2:3) und Destillation bei 90–100°/0,5 Torr ergab 100 mg (20%) reines **26**. – IR.: 3425/3355 (NH₂), 1607/1500 (Ar), 815 (R₂C=CHR). – NMR.: 6,47 (s mit FS., 3 arom. H), 5,23 (t mit FS., H–C(2')), 3,68 (s, 3H, CH₃O), 3,26 (s, H₂N), 3,14 (d mit FS., 2H, 2H–C(1')), 1,76 (s, 6H, 2H₃C–C(3')). – MS.: 191 (M⁺, 100), 176 (46), 136 (34), 123 (46), 108 (36), 80 (27), 59 (23).

C₁₂H₁₇NO (191,28) Ber. C 73,70 H 9,56 N 7,32% Gef. C 73,95 H 9,34 N 7,60%

3.1.12. *Umsetzung von 9 zu 2-(3'-Hydroxy-3'-methylbutyl)-4-methoxy-anilin (39)*. 400 mg (2,25 mmol) **9** wurden in 10 ml 2N Schwefelsäure 3,5 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Umkristallisation aus Hexan/Chloroform wurden 240 mg (55%) reines **39** vom Smp. 100–102° isoliert. – IR. (Nujol): 3380 (NH₂), 3200 (OH), 1610/1498 (Ar). – NMR. (CDCl₃): 6,63 (s, 3 arom. H), 3,70 (s, 3H, CH₃O), 2,73 (s, 3H, H₂N, HO), 2,7–2,4 und 2,0–1,5 (m, AA'XX'-System, 4H, 2H–C(1'), –C(2')), 1,28 (s, 6H, 2H₃C–C(3')). – MS.: 209 (M⁺, 83), 191 (28), 176 (62), 136 (100).

C₁₂H₁₉NO₂ (209,29) Ber. C 68,87 H 9,15 N 6,69% Gef. C 69,04 H 9,12 N 6,72%

3.1.13. *Säurekatalysierte Umsetzung von 10*. 800 mg (4,3 mmol) der Cyanoverbindung **10** wurden in 40 ml 2N Schwefelsäure 40 Min. unter Rückfluss gekocht. Aufarbeitung (3.1.1) und Chromatographie (Kieselgel; Benzol/Äther 1:1) lieferte in einer ersten Fraktion 50 mg (6%) 2,2-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-carbonitril (**28**, R=CN), dann 4-Aminobenzonitril (≈ 30%) und schliesslich 4-Amino-3-(3'-hydroxy-3'-methylbutyl)benzonitril (**40**), von dem nach Umkristallisation aus Wasser 110 mg (12%) erhalten wurden. **28** (R=CN): Smp. 119,5–121,5° (nach Destillation). – IR. (Nujol): 3350 (NH), 2210 (C≡N), 1600 (Ar). – NMR. (CDCl₃): 7,4–7,1 (m, 2H, H–C(5), –C(7)), 6,40 (d, J(8,7)=9, H–C(8)), 4,17 (s, HN), 2,76 (t, J(4,3)=7, 2H, 2H–C(4)), 1,69 (t, J(3,4)=7, 2H, 2H–C(3)), 1,21 (s, 6H, 2H₃C–C(2)).

40: Smp. 95–95,5°. – IR. (Nujol): 3450/3375 (NH₂), 3205 (OH), 2225 (C≡N), 1601/1502 (Ar). – NMR. (CDCl₃): 7,3–7,1 (m, 2H, H–C(2), –C(6)), 6,59 (d, J(5,6)=9, H–C(5)), 3,78 (s, 3H, H₂N, HO), 2,7–2,4 und 1,8–1,5 (m, AA'XX'-System, 4H, 2H–C(1'), –C(2')), 1,27 (s, 6H, 2H₃C–C(3')). – MS.: 204 (M⁺, 44), 186 (18), 171 (72), 131 (100).

C₁₂H₁₆N₂O (204,27) Ber. C 70,56 H 7,90% Gef. C 70,95 H 7,97%

3.1.14. *Umsetzung von 12 zu (E)- und (Z)-2-(2'-Butenyl)anilin ((E)- und (Z)-30)*. 2,0 g (13,6 mmol) **12** wurden in 30 ml 2N Schwefelsäure 18 Std. unter Rückfluss gekocht. Chromatographie an Kieselgel (Benzol/Äther 4:1) ergab 790 mg eines Gemisches aus 88% (E)- und 12% (Z)-2-(2'-Butenyl)anilin (**30**). Durch präp. GC. bei 220° an der Carbowax-Kolonnen wurden 400 mg (E)-**30** und 30 mg (Z)-**30** (grös-

sere Retentionszeit) isoliert. (*E*)-**30**: IR.: 3440/3360 (NH₂), 1615/1490 (Ar), 1578 (NH₂), 970 (CH=CH, *trans*), 750 (4 benachbarte arom. H). - NMR.: 7,1-6,4 (*m*, 4 arom. H), 5,6-5,4 (*m*, 2H, H-C(2'), -C(3')), 3,41 (*s*, H₂N), 3,3-3,0 (*m*, 2H-C(1')), 1,7-1,6 (*m*, 3H, H₃C-C(3')). - MS.: 147 (*M*⁺, 100), 132 (63), 118 (23), 106 (46).

C₁₀H₁₃N (147,22) Ber. C 81,59 H 8,90 N 9,51% Gef. C 81,45 H 8,91 N 9,66%

(*Z*)-**30**: IR.: 3450/3368 (NH₂), 1620/1495 (Ar), 1582 (NH₂), 752 (4 benachbarte arom. H), 695 (CH=CH, *cis*). - NMR.: 7,1-6,4 (*m*, 4 arom. H), 5,8-5,3 (*m*, 2H, H-C(2'), -C(3')), 3,44 (*s*, H₂N), 3,23 (*d* mit FS., *J*(1',2')=5, 2H-C(1')), 1,76 (*d* mit FS., *J*(3',4')=5, 3H, H₃C-C(3')). - MS.: 147 (*M*⁺, 100), 132 (64), 118 (24), 106 (48).

3.1.15. Umsetzung von **13** zu (*E*)- und (*Z*)-2-(2'-Butenyl)-6-methylanilin ((*E*)- und (*Z*)-**31**). 1,5 g (9,3 mmol) **13** wurden in 40 ml 2N Schwefelsäure 18 Std. unter Rückfluss gekocht. Chromatographie gemäss 3.1.14. ergab in der schneller laufenden Fraktion 1,12 g (75%) eines Gemisches aus 93% (*E*)- und 7% (*Z*)-2-(2'-Butenyl)-6-methylanilin (**31**)⁵⁹, aus dem durch präp. GC. (Carbowax) bei 200° reines (*E*)-**31** erhalten wurde. Die langsamer laufende Zone der Chromatographie ergab nach Destillation bei 60°/0,05 Torr 60 mg (4%) reines 2-Methyl-4-(1'-methylallyl)anilin (**44**). (*E*)-**31**: IR.: 3460/3380 (NH₂), 3062 (=CH₂), 1617/1465 (Ar), 972 (CH=CH, *trans*), 760 (3 benachbarte arom. H). - NMR.: 6,9-6,4 (*m*, 3 arom. H), 5,6-5,5 (*m*, 2H, H-C(2'), -C(3')), 3,46 (*s*, H₂N), 3,18 (*s* mit FS., 2H-C(1')), 2,10 (*s*, 3H, H₃C-C(6)), 1,7-1,6 (*m*, 3H, H₃C-C(3')). - MS.: 161 (*M*⁺, 100), 146 (65), 132 (28), 131 (30), 120 (38).

C₁₁H₁₅N (161,25) Ber. C 81,94 H 9,38 N 8,69% Gef. C 81,84 H 9,33 N 8,60%

44: IR.: 3458/3362 (NH₂), 3078 (=CH₂), 1620/1502 (Ar), 1583 (NH₂), 995/911 (CH=CH₂), 885/820 (2 benachbarte arom. H und isoliertes arom. H). - NMR.: 6,8-6,6 (*m*, 2H, H-C(3), -C(5)), 6,40 (*d*, *J*(6,5)=9, H-C(6)), 5,91 (*d*×*d*×*d*, *J*(2',3', *trans*)=18, *J*(2',3', *cis*)=9,5, *J*(1',2')=6, H-C(2')), 5,1-4,7 (*m*, 2H-C(3')), 3,24 (*s*, H₂N), 3,24 (*t*×*qa*, *J*(1',CH₃(1'))=7, *J*(1',2')=6, H-C(1')), 2,07 (*s*, 3H, H₃C-C(2)), 1,26 (*d*, *J*(1',CH₃(1'))=7, 3H, H₃C-C(1')). - MS.: 161 (*M*⁺, 88), 146 (100), 131 (29).

C₁₁H₁₅N (161,25) Ber. C 81,94 H 9,38% Gef. C 81,64 H 9,27%

3.1.16. Umsetzung von **14** zu (*E*)- und (*Z*)-2-(2'-Butenyl)-6-(*t*-butyl)anilin ((*E*)- und (*Z*)-**32**). 400 mg (1,97 mmol) **14** wurden in 30 ml 2N Schwefelsäure 20 Min. unter Rückfluss gekocht. Chromatographie der Aminfraktion (Kieselgel; Hexan/CHCl₃ 3:1) lieferte 280 mg (70%) eines Gemisches aus 98,5% (*E*)- und 1,5% (*Z*)-**32**⁵⁹). (*Z*)-**32** wurde nicht abgetrennt. - IR.: 3495/3385 (NH₂), 1618 (Ar), 1395/1365 (C(CH₃)₃), 972 (CH=CH). - NMR.: 7,2-6,4 (*m*, 3 arom. H), 5,8-5,1 (*m*, 2H, H-C(2'), -C(3')), 3,71 (*s*, H₂N), 3,18 (*s* mit FS., 2H-C(1')), 1,8-1,6 (*m*, 3H, H₃C-C(3')), 1,40 (*s*, 9H, (CH₃)₃C). - MS.: 203 (*M*⁺, 67), 188 (68), 146 (72), 43 (19), 32 (26), 28 (100).

C₁₄H₂₁N (203,33) Ber. C 82,70 H 10,41 N 6,89% Gef. C 82,41 H 10,50 N 7,01%

3.1.17. Umsetzung von (*Z*)-**16** zu 2-(1'-Methylallyl)anilin (**33**). 750 mg (5,1 mmol) (*Z*)-**16** wurden in 12 ml 2N Schwefelsäure 70 Min. auf 175° erhitzt. Das entstandene Amingemisch bestand laut GC. aus 2% Anilin, 6,1% *trans*-2,3-Dimethylindolin (**45**), 69% **33** sowie 3,5 bzw. 9,9% *erythro*- bzw. *threo*-2-(2'-Hydroxy-1'-methylpropyl)anilin (*erythro*- bzw. *threo*-**46**) (Verbindungen geordnet nach steigender Retentionszeit). Aus diesem Gemisch liessen sich durch Chromatographie (Kieselgel, Benzol) 220 mg (29%) reines **33** erhalten. - IR.: 3440/3360 (NH₂), 3075 (=CH₂), 1615/1490 (Ar), 1000/917 (CH=CH₂), 750 (4 benachbarte arom. H). - NMR.: 7,0-6,3 (*m*, 4 arom. H), 5,87 (*d*×*d*×*d*, *J*(2',3', *trans*)=17, *J*(2',3', *cis*)=9, *J*(2',1')=7, H-C(2')), 5,2-4,7 (*m*, 2H-C(3')), 3,40 (*s*, H₂N), 3,37 (*q*×*d*, *J*(1',CH₃(1'))=7, *J*(1',2')=7, H-C(1')), 1,33 (*d*, *J*(CH₃(1'), 1')=7, 3H, H₃C-C(1')). - MS.: 147 (*M*⁺, 92), 132 (100), 117 (19), 115 (13).

C₁₀H₁₃N (147,22) Ber. C 81,58 H 8,90 N 9,52% Gef. C 81,53 H 9,01 N 9,51%

In einem weiteren Versuch wurden 2,0 g (13,6 mmol) (*E*)/(*Z*)-**16** in 25 ml 2N Schwefelsäure 80 Min. auf 175° erhitzt und dann 14 Tage bei RT. stehengelassen. Das Gemisch bestand nach dieser Zeit laut

⁵⁹) Hydrierung dieses Gemisches in Gegenwart von 10% Pd/C in Hexan ergab als einziges Produkt das entsprechende 2-Butyl-6-alkylanilin.

GC. aus 48% *trans*-**45**, 22% **33** sowie 5 bzw. 10% *erythro*- bzw. *threo*-**46**. Daneben liessen sich noch weitere 8 Produkte in kleineren Mengen nachweisen. Säulenchromatographie (Kieselgel; Benzol/Methylenchlorid 3:2) ergab 3 Fraktionen, die reines **33** (300 mg, 15%), reines *trans*-**45** (390 mg, 20%) bzw. das Gemisch von *erythro*- und *threo*-**46** (820 mg, 41%) enthielten. Die weitere Auftrennung von *erythro*- und *threo*-**46** erfolgte durch präp. DC. an Kieselgel mit Benzol/Methylenchlorid 8,5:1. *trans*-**45**: IR.: 3360 (NH), 3022 (Ar-H), 1604/1480 (Ar), 745 (4 benachbarte arom. H). - NMR.: 7,0-6,2 (*m*, 4 arom. H), 3,47 (*s*, HN), 3,36 (*qa* $\times$ *d*, $J(3, \text{CH}_3(3)) = 6$, $J(3,2) = 8$, H-C(3)), 2,72 (*qa* $\times$ *d*, $J(2, \text{CH}_3(2)) = 7$, $J(2,3) = 8$, H-C(2)), 1,23 (*d*, $J \approx 6,5$, 6H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$, -C(3)). Nach Zugabe von $\text{Eu}(\text{FOD})_3^{52}$ zeigten $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ und -C(3) sowie H-C(7), -C(5) und H-C(4)-C(6) unterschiedliche chemische Verschiebungen. - MS.: 147 (M^+ , 49), 133 (13), 132 (100), 130 (12), 119 (12), 117 (28).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$ (147,22) Ber. C 81,58 H 8,90 N 9,52% Gef. C 81,89 H 9,11 N 9,28%

threo-**46**: IR.: 3320 (OH, geb.), 3010 (Ar-H), 1612/1488 (Ar), 1080 (C-O), 750 (4 benachbarte arom. H). - NMR. (90 MHz, CDCl_3^{60}): 7,1-6,5 (*m*, 4 arom. H), 3,94 (*qa* $\times$ *d*, $J(2', \text{CH}_3(2')) = 6,4$, $J(2', 1') = 4,8$, H-C(2')), 3,40 (*s*, 3H, H_2N , HO), 2,99 (*qa* $\times$ *d*, $J(1', \text{CH}_3(1')) = 7,0$, $J(1', 2') = 4,8$, H-C(1')), 1,23 (*d*, $J(\text{CH}_3(1'), 1') = 7,0$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1')$), 1,03 (*d*, $J(\text{CH}_3(2'), 2') = 6,4$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$). - MS.: 165 (M^+ , 17), 120 (23), 119 (56), 105 (15), 102 (19), 57 (40), 42 (66), 31 (71), 27 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}$ (165,24) Ber. C 72,69 H 9,15 N 8,48% Gef. C 72,53 H 9,27 N 8,37%

erythro-**46** (enthielt noch 11% *threo*-**46** und 12% Nebenprodukte): NMR. (90 MHz, CDCl_3): 7,3-6,5 (*m*, 4 arom. H), 3,62 (*qa* $\times$ *d*, $J(2', \text{CH}_3(2')) = 6$, $J(2', 1') = 7,5$, H-C(2')), 3,13 (*s*, 3H, H_2N , HO), 2,79 (*qa* $\times$ *d*, $J(1', \text{CH}_3(1')) = 7,5$, $J(1', 2') = 7,5$, H-C(1')), 1,24 (*d*, $J(\text{CH}_3(2'), 2') = 6$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$), 1,20 (*d*, $J(\text{CH}_3(1'), 1') = 7,5$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1')$).

3.1.18. Säurekatalysierte Umsetzung von **17**. 700 mg (4,3 mmol) **17** wurden in 20 ml 0,1N Schwefelsäure 60 Min. auf 160° erhitzt. Es wurden 690 mg eines Amingemisches erhalten, das laut GC. aus 30% (48% in bezug auf umgesetztes **17**) Anilin, 10% (16%) 2,2-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (**28**, R=H), 36% Edukt, 6% (9%) **22** und zu 18% (28%) aus einer Vielzahl nicht identifizierter Nebenprodukte bestand. Durch mehrmalige präp. DC. wurden 45 mg (6,5%) reines **28** (R=H) gewonnen. - IR.: 3400 (NH), 1608/1505 (Ar), 1380/1368 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 751 (4 benachbarte arom. H). - NMR.: 6,9-6,1 (*m*, 4 arom. H), 3,37 (*s*, HN), 2,72 (*t*, $J(4,3) = 6$, 2H-C(4)), 1,65 (*t*, $J(3,4) = 6$, 2H-C(3)), 1,17 (*s*, 6H, $2\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$).

3.1.19. Umsetzung von 3',3'-*d*₂-**1** zu 2-(1',1'-Dideuterio-allyl)anilin (1',1'-*d*₂-**2**). 170 mg (1,26 mmol) des Anilins wurden in 10 ml 0,2N Schwefelsäure 2 Std. auf 185° erhitzt. Die übliche Aufarbeitung mit nachfolgender chromatographischer Reinigung lieferte 90 mg (53%) reines 1',1'-*d*₂-**2**. - IR.: 3440/3360 (NH_2), 1620/1492 (Ar), 1000/920 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 750 (4 benachbarte arom. H). - ¹H-NMR.: 7,1-6,3 (*m*, 4 arom. H), 5,93 (*d* $\times$ *d*, $J(2', 3', \text{trans}) = 18$, $J(2', 3', \text{cis}) = 9$, H-C(2')), 5,2-4,8 (*m*, 2H-C(3')), 3,43 (4 *s*, H_2N). Laut ¹H-NMR. (Integrationsstandard = arom. H) befanden sich noch 0,1H an C(1'). - ²H-NMR. (CDCl_3^{57}): 3,39 (*s*, 2D-C(1')). - MS.: 136 (11), 135 (M^+ , 100), 134 (46), 133 (12), 120 (28), 119 (34), 108 (29). Laut MS. enthielt die Substanz noch 4,2% *d*₁-Verbindung. - Die Verbrennungsanalyse ergab 1,90 D/Molekel.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{D}_2\text{N}$ (135,18) Ber. H 6,71% Gef. H 7,00%

3.1.20. Erhitzen von **1** in TWD. 600 mg (4,5 mmol) **1** wurden in 15 ml TWD 25 Min. auf 170° erhitzt. Das erhaltene Amingemisch bestand zu 33% aus **1**, zu 45% aus **2** und zu 9% aus dem Trifluoressigsäureester von 2-(2'-Hydroxypropyl)anilin (**48**). Bei der Chromatographie an Kieselgel (Benzol/Äther 1:1) wurde der Ester hydrolysiert, was 35 mg (6%) reines **48** ergab. - IR.: 3360 (OH, geb.), 1620/1490 (Ar), 1575 (NH_2), 750 (4 benachbarte arom. H). - NMR. (CDCl_3): 7,2-6,4 (*m*, 4 arom. H), 4,00 (*qa* $\times$ *t*, $J(2', 1') = 6$, $J(2', 3') = 6$, H-C(2')), 3,43 (*s*, 3H, H_2N , HO), 2,60 (*d*, $J(1', 2') = 6$, 2H-C(1')), 1,19 (*d*, $J(3', 2') = 6$, 3H-C(3')). - MS.: 151 (M^+ , 41), 107 (75), 106 (100), 43 (26).

3.1.21. Umsetzung von **15** zu 2-Allyl-N-methylanilin (**34**). 800 mg (5,43 mmol) **15** wurden in 15 ml 2N Schwefelsäure 1,5 Std. auf 165° erhitzt. Das rohe Amingemisch bestand laut GC. aus 0,8% N-Methylanilin, 7,5% Reaktand **15**, 88% **34** sowie 2,3% des Aminoalkohols **49**⁶¹). Das umgelagerte Anilin **34** wurde

⁶⁰) Die Strukturzuordnung von *erythro*- und *threo*-**46** erfolgte aufgrund der chemischen Verschiebung der 3'-ständigen Protonen (vgl. [89]).

⁶¹) Zugeordnet aufgrund der Retentionszeit.

durch Chromatographie an Kieselgel in reiner Form erhalten (460 mg, 57%). - IR.: 3435 (NH), 3078 ($=CH_2$), 2818 (N-CH₃), 1632 (C=C), 1603/1513 (Ar), 1000/920 (CH=CH₂), 750 (4 benachbarte aromat. H). - NMR.: 7,2-6,3 (*m*, 4 aromat. H), 5,84 ($d \times d \times t$, $J(2',3',trans)=18$, $J(2',3',cis)=9$, $J(2',1')=6$, H-C(2')), 5,2-4,7 (*m*, 2H-C(3')), 3,51 (*s*, HN), 3,17 (*d* mit FS., $J(1',2')=6$, 2H-C(1')), 2,77 (*s*, 3H, H₃C-N). - MS.: 147 (M^+ , 100), 132 (67), 130 (22), 120 (23), 118 (61), 105 (22), 91 (31), 57 (19).

C₁₀H₁₃N (147,22) Ber. C 81,59 H 8,90 N 9,51% Gef. C 81,69 H 9,08 N 9,34%

3.2. *Analytische Umlagerungen.* Sie erfolgten in *ca.* 2proz. Lösung in 2N Schwefelsäure, in TWD bzw. in 95proz. Trifluoressigsäure in Pyrexbömbchen. Verwendete Standardsubstanzen: siehe 2.2.

Die Kinetik der Umlagerung der *N*-(1',1'-Dimethylallyl)aniline wurde im Temperaturbereich von 55-70°, die der *N*-(1'-Methylallyl)aniline im Temperaturbereich von 105-125°, die der *N*-(2'-Butenyl)aniline sowie des *N*-Allyl-(1) und *N*-Allyl-*N*-methylanilins (15) im Temperaturbereich von 150-170° bestimmt. Für Temperaturen bis 80° wurde ein Wasserthermostat (Temperaturkonstanz $\pm 0,05^\circ$), ansonsten der erwähnte Siliconöthermostat verwendet. Zu 5-8 verschiedenen Zeiten wurde die Zusammensetzung des Bömbcheninhaltes (0,20 ml) gas-chromatographisch bestimmt, indem der Bömbcheninhalt mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und mit Äther extrahiert wurde. Die Auswertungen erfolgten wie unter 2.2. angegeben. Die erhaltenen Kinetikwerte sind in den Tabellen 11-13, 15 und 16 (theor. Teil) sowie in den nachfolgenden Tabellen 32-37 wiedergegeben.

Beispiel einer Kinetik. 40 mg *N*-(1',1'-Dimethylallyl)anilin (5) und 25 mg 4-Methoxy-anilin als Standard wurden in 2,0 ml 2N Schwefelsäure gelöst und jeweils 0,2 ml der Lösung in die Pyrexbömbchen abgefüllt. Diese wurden mit Stickstoff gespült, unter HV. abgeschmolzen und im Wasserthermostaten auf $70,15 \pm 0,05^\circ$ erhitzt. Alle 6 Min. wurde ein Bömbchen entnommen, in Eiswasser abgeschreckt und der Inhalt in 2 ml ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben. Es wurde 30 s mit 0,5 ml Äther geschüttelt und die organische Phase im GC. analysiert. Die Daten der GC.-Auswertung sind in Tabelle 31 angegeben.

Tabelle 31. Kinetische Umlagerung von *N*-(1',1'-Dimethylallyl)anilin (5) in 2N Schwefelsäure bei 70,15°

Zeit (Min.)	Reaktand 5 (%)	Umlage- rungs- produkt 35 (%)	Hydrat. Umlage- rungs- produkt 35 (%)	Anilin (%)	Standard (%)	Reaktand/ Standard	Korr. Menge Reaktand (%)
0	59,5	-	-	-	40,1	1,484	100
6	49,6	8,3	0,6	0,6	39,7	1,250	77,9
12	41,3	11,1	3,4	0,6	42,3	0,976	55,3
18	34,2	15,0	7,2	0,7	42,2	0,810	45,0
24	28,0	16,1	10,5	0,7	42,3	0,661	34,0
30	22,2	11,5	14,0	0,7	42,0	0,528	28,0
36	19,4	11,1	18,4	0,7	41,7	0,465	21,5

k aus korr. Menge Reaktand = $(6,84 \pm 0,47) \cdot 10^{-4} s^{-1}$.

Tabelle 32. Kinetikwerte zur Bestimmung der Aktivierungsparameter bei der Umlagerung von *N*-(1',1'-Dimethylallyl)anilin (5) in 2N Schwefelsäure

Temp. (°)	k (s ⁻¹)	k_{mittel} (s ⁻¹)	Temp. (°)	k (s ⁻¹)	k_{mittel} (s ⁻¹)
50,25	$(6,16 \pm 0,87) \cdot 10^{-5}$ $(7,40 \pm 0,33) \cdot 10^{-5}$	$(6,78 \pm 0,60) \cdot 10^{-5}$	65,05	$(3,31 \pm 0,22) \cdot 10^{-4}$ $(5,49 \pm 0,25) \cdot 10^{-4}$	$(3,31 \pm 0,22) \cdot 10^{-4}$
55,00	$(7,62 \pm 0,35) \cdot 10^{-5}$ $(1,92 \pm 0,17) \cdot 10^{-4}$	$(7,62 \pm 0,35) \cdot 10^{-5}$	67,50	$(5,65 \pm 0,42) \cdot 10^{-4}$	$(5,57 \pm 0,34) \cdot 10^{-4}$
60,05	$(2,14 \pm 0,24) \cdot 10^{-4}$ $(2,66 \pm 0,22) \cdot 10^{-4}$	$(2,24 \pm 0,21) \cdot 10^{-4}$	70,15	$(6,84 \pm 0,47) \cdot 10^{-4}$ $(9,07 \pm 0,94) \cdot 10^{-4}$	$(7,95 \pm 0,71) \cdot 10^{-4}$

Tabelle 33. Kinetikwerte zur Bestimmung der Aktivierungsparameter bei der Umlagerung von N-(1',1-Dimethylallyl)anilin (**5**) in TWD

Temp. (°)	k (s ⁻¹)	Temp. (°)	k (s ⁻¹)
50,25	$(8,26 \pm 1,09) \cdot 10^{-5}$	65,05	$(4,72 \pm 0,33) \cdot 10^{-4}$
55,05	$(1,77 \pm 0,17) \cdot 10^{-4}$	70,15	$(8,60 \pm 0,87) \cdot 10^{-4}$
60,05	$(2,70 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$		

Tabelle 34. Kinetikwerte zur Bestimmung der Aktivierungsparameter bei der Umlagerung von N-(1-Methylallyl)anilin (**12**) in 2N Schwefelsäure

Temp. (°)	k_U (s ⁻¹)	Temp. (°)	k_U (s ⁻¹)
105,1	$(1,78 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$	120,0	$(6,52 \pm 0,49) \cdot 10^{-4}$
110,1	$(2,94 \pm 0,24) \cdot 10^{-4}$	125,0	$(1,24 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$
115,1	$(4,48 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$		

Tabelle 35. Kinetikwerte zur Bestimmung der Aktivierungsparameter bei der Umlagerung von N-Allylanilin (**1**) in 2N Schwefelsäure

Temp. (°)	k (s ⁻¹)	Temp. (°)	k (s ⁻¹)
150,1	$(1,94 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$	165,1	$(6,33 \pm 0,29) \cdot 10^{-4}$
155,1	$(2,70 \pm 0,07) \cdot 10^{-4}$	170,0	$(8,13 \pm 0,60) \cdot 10^{-4}$
160,1	$(4,24 \pm 0,11) \cdot 10^{-4}$		

Tabelle 36. Kinetikwerte zur Bestimmung der Aktivierungsparameter bei der Umlagerung von N-Allyl-N-methylanilin (**15**) in 2N Schwefelsäure

Temp. (°)	k (s ⁻¹)	Temp. (°)	k (s ⁻¹)
145,0	$(2,23 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	160,0	$(8,98 \pm 0,67) \cdot 10^{-4}$
150,0	$(3,44 \pm 0,12) \cdot 10^{-4}$	165,0	$(1,18 \pm 0,06) \cdot 10^{-3}$
155,0	$(5,26 \pm 0,13) \cdot 10^{-4}$		

Tabelle 37. Kinetikwerte zur Bestimmung der Aktivierungsparameter bei der Umlagerung von Allyl-(p-tolyl)äther (**50**) in TWD

Temp. (°)	k (s ⁻¹)	Temp. (°)	k (s ⁻¹)
110,4	$(5,43 \pm 0,40) \cdot 10^{-5}$	125,2	$(1,88 \pm 0,23) \cdot 10^{-4}$
115,1	$(6,72 \pm 0,42) \cdot 10^{-5}$	130,3	$(2,51 \pm 0,18) \cdot 10^{-4}$
120,6	$(1,16 \pm 0,07) \cdot 10^{-4}$		

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. S. Tarbell, Org. Reactions 2, 1 (1944).
 [2] a) S. J. Rhoads, in P. de Mayos 'Molecular Migrations', Interscience Publ., New York 1963, Vol. I, S. 655; b) S. J. Rhoads & N. R. Raulins, Org. Reactions 22, 42 (1975).
 [3] a) D. L. Dalrymple, T. L. Kruger & W. N. White, in S. Patai 'The Chemistry of the Ether Linkage', Interscience Publ., London 1967, S. 635; b) A. Jefferson & F. Scheinmann, Quart. Rev. 22, 391 (1968); c) H.-J. Hansen & H. Schmid, Chemistry in Britain 5, 111 (1969); *idem*, Chimia 24, 89 (1970).
 [4] a) B. S. Thyagarayan, Adv. heterocycl. Chemistry 8, 143 (1967); b) E. Winterfeldt, Fortschr. chem. Forsch. 16, 75 (1970).

- [5] F. B. Dains, R. Q. Brewster, J. S. Blair & W. C. Thompson, *J. Amer. chem. Soc.* **44**, 2637 (1922).
- [6] F. L. Carnahan & C. D. Hurd, *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 4586 (1930).
- [7] S. Marcinkiewicz, *Bull. Acad. polon. Sci., Sér. Sci. chim.* **19**, 603 (1971).
- [8] G. de Saqui-Sannes, M. Rivière & A. Lattes, *Bull. Soc. pharm. Quest.* **16**, 165 (1975).
- [9] G. de Saqui-Sannes, M. Rivière & A. Lattes, *Tetrahedron Letters* **1974**, 2073.
- [10] P. Scheiner, *J. org. Chemistry* **32**, 2628 (1967).
- [11] S. Inada & M. Okazaki, *Chem. Letters* **1973**, 1213; vgl. auch S. Inada, A. Arikawa & M. Okazaki, *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi* **31**, 597 (1973); *Chem. Abstr.* **79**, 145718f (1973).
- [12] S. Marcinkiewicz, J. Green & P. Mamalis, *Tetrahedron* **14**, 208 (1961); *Chemistry & Ind.* **1961**, 438.
- [13] H. L. Goering & R. R. Jacobson, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 3277 (1958).
- [14] a) H. E. O'Neal & S. W. Benson, 'Free Radicals', Ed. J. K. Kochi, John Wiley & Sons, New York 1973, Vol. II, S. 275; b) S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw & R. Walsh, *Chem. Rev.* **69**, 279 (1969).
- [15] G. L. Esteban, J. A. Kerr & A. F. K. Trotman-Dickenson, *J. chem. Soc.* **1963**, 3879.
- [16] S. Jolidon & H.-J. Hansen, *Chimia* **30**, 21,23 (1976); *idem*, *ibid.* **31**, 46 (1977).
- [17] K. Krowicki, N. Paillous, M. Rivière & A. Lattes, *J. heterocycl. Chemistry* **13**, 555 (1976); vgl. auch A. Lattes in R. N. Castles & M. Tislers 'Lectures in Heterocyclic Chemistry', Hetero Corporation Orem (Utah) 1976, Vol. III, S. S-93.
- [18] A. R. Bader, R. J. Bridgwater & P. R. Freeman, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 3319 (1961).
- [19] J. E. Hyre & A. R. Bader, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 437 (1958).
- [20] B. G. McDonald & G. R. Proctor, *J. chem. Soc. Perkin I* **1975**, 1446.
- [21] a) C. D. Hurd & W. W. Jenkins, *J. org. Chemistry* **22**, 1418 (1957); b) N. Takamatsu, S. Inoue & Y. Kishi, *Tetrahedron Letters* **1971**, 4661; c) M. Elliot & N. F. Janes, *J. chem. Soc. (C)* **1967**, 1780.
- [22] M. Schmid, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **56**, 105 (1973).
- [23] a) U. Widmer, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **56**, 75 (1973); b) U. Widmer, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **56**, 2644 (1973); c) H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid in H. Böhm & H. G. Viehes 'Iminium Salts in Organic Chemistry', Vol. 9 in the series 'Advances in Organic Chemistry' (E. C. Taylor, ed.), Wiley-Interscience, New York 1977, part 2, im Druck.
- [24] G. F. Hennion & R. S. Hanzel, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 4908 (1960).
- [25] N. R. Easton & G. F. Hennion, *US.* **3,285, 913** (Cl 260-247) Nov. 15, 1966; *Chem. Abstr.* **66**, 55004x (1967).
- [26] G. F. Hennion, J. J. Sheehan & D. E. Maloney, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 3542 (1950).
- [27] G. F. Hennion & R. S. Hanzel, *J. org. Chemistry* **27**, 4713 (1962).
- [28] U. Koch-Pomeranz, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **56**, 2981 (1973).
- [29] V. Wolf & D. Ramin, *Liebigs Ann. Chem.* **626**, 47 (1959).
- [30] V. L. Tweedie & J. C. Allabashi, *J. org. Chemistry* **26**, 3676 (1961).
- [31] J. Borgulya, R. Madeja, P. Fahrni, H.-J. Hansen, H. Schmid & R. Barner, *Helv.* **56**, 14 (1973).
- [32] R. R. Fraser & R. N. Renard, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 4365 (1966).
- [33] a) D. I. Lobanov, E. N. Tsvetkov, E. V. Saltanova, E. A. Yakovleva, A. I. Shatenshtein & M. I. Kabachnik, *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Chim.* **1968**, 2050; b) A. F. Thomas, 'Deuterium Labeling in Organic Chemistry', Appleton-Century Crofts, New York 1971, S. 129.
- [34] J. B. Shoesmith & A. Mackie, *J. chem. Soc.* **1928**, 2336.
- [35] G. Fráter, A. Habich, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **52**, 335 (1969).
- [36] U. Koch-Pomeranz, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **60**, 768 (1977).
- [37] H. H. Jaffé, *Chem. Rev.* **53**, 191 (1953).
- [38] a) E. N. Marvell & B. Schatz, *Tetrahedron Letters* **1967**, 67; b) G. Fráter & H. Schmid, *Helv.* **49**, 1957 (1966).
- [39] a) K. W. Egger, *J. chem. Soc. Perkin II* **1973**, 2007; b) P. Vitins & K. W. Egger, *Helv.* **57**, 17 (1974); c) K. W. Egger & P. Vitins, *Int. J. chem. Kin.* **6**, 371 (1974); vgl. auch K. W. Egger & P. Vitins, *J. Amer. chem. Soc.* **96**, 2714 (1974).
- [40] U. Svanholm & V. D. Parker, *Chem. Commun.* **1972**, 645.
- [41] U. Svanholm & V. D. Parker, *J. chem. Soc. Perkin II* **1974**, 169.
- [42] H. Günther, 'NMR-Spektroskopie', Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973, S. 184ff.; *idem*, *Angew. Chem.* **84**, 907 (1972).
- [43] M. Randall & G. N. Scott, *J. Amer. chem. Soc.* **49**, 647 (1927).
- [44] R. Hoffmann & R. B. Woodward, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4389 (1965).

- [45] *H. J. Rosenkranz, B. Winkler-Lardelli, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* 57, 887 (1974).
[46] *A. Grieder*, Dissertation, Universität Basel 1970.
[47] *N. Paillous & A. Lattes*, *Tetrahedron Letters* 1971, 4945.
[48] a) *W. Adam, H. Fischer, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, H. Schmid & H.-R. Waespe*, *Angew. Chem.* 85, 669 (1971); b) *H.-R. Waespe*, Dissertation, Universität Zürich 1974.
[49] *R. Wehrli, H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.*, in Vorbereitung.
[50] *W. v. E. Doering & R. A. Bragole*, *Tetrahedron* 22, 385 (1966).
[51] *P. Grütter*, Diplomarbeit, Universität Fribourg 1974.
[52] *W. N. White, D. Gwynn, R. Schlitt, C. Girard & W. Fife*, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 3271 (1958).
[53] *J. A. Kerr, M. Watter & A. F. Trotman-Dickenson*, *J. chem. Soc.* 1964, 3584.
[54] *K. W. Egger & A. T. Cocks*, *Helv.* 56, 1537 (1973).
[55] *J. March*, 'Advanced Organic Chemistry', McGraw-Hill Kogakusha Ltd., Tokyo 1968.
[56] *J. A. Kerr*, *Chem. Rev.* 66, 465 (1966).
[57] *I. D. Blackburn, A. R. Katritzky & Y. Takeuchi*, *Accounts chem. Res.* 8, 300 (1975).
[58] *L. V. Vilkov & T. P. Timasheva*, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.* 161, 351 (1965); *Chem. Abstr.* 63 2531e (1965).
[59] *J.-M. Lehn*, *Fortschr. chem. Forsch.* 15, 311 (1970).
[60] *R. K. Mackenzie & D. D. MacNicol*, *Chem. Commun.* 1970, 1299.
[61] *R. E. Klinck, D. H. Marr & J. B. Stothers*, *Chem. Commun.* 1967, 409.
[62] a) *C. J. Collins & N. S. Bowman* (Ed.), 'Isotope Effects in Chemical Reactions', ACS Monograph 167, Van Nostrand Reinhold Company, New York 1970; b) *E. Buncl & C. C. Lee* (Ed.), 'Isotopes in Organic Chemistry', Vol. I, Elsevier Scient. Publ. Comp., Amsterdam 1975.
[63] *W. N. White & E. F. Wolfarth*, *J. org. Chemistry* 26, 3509 (1961).
[64] *K. Humski, R. Malojčić, S. Borčić & D. E. Sunko*, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 6534 (1970).
[65] *W. N. White & E. F. Wolfarth*, *J. org. Chemistry* 35, 2196 (1970).
[66] *R. Louw*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 90, 1119 (1971).
[67] *A. Wunderli, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* 56, 989 (1973).
[68] *J. A. Miller & C. M. Scrimgeour*, *J. chem. Soc. Perkin II* 1973, 1137.
[69] *R. K. Hill & N. W. Gilman*, *Tetrahedron Letters* 1967, 1421.
[70] *P. Vittorelli, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* 58, 1293 (1975).
[71] a) *W. v. E. Doering & W. R. Roth*, *Tetrahedron* 18, 67 (1962); *idem*, *Angew. Chem.* 75, 27 (1963); b) *H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Tetrahedron* 30, 1959 (1974).
[72] *H. J. Shine*, 'Aromatic Rearrangements', Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1967.
[73] *M. Schmid, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* 54, 937 (1971).
[74] a) *V. Belanič-Lipovač, S. Borčić & D. E. Sunko*, *Croat. chem. Acta* 37, 61 (1965); b) *A. Fry*, *Chem. Soc. Rev.* 1, 163 (1972).
[75] *E. Heilbronner & H. Bock*, «Das HMO-Modell und seine Anwendung», Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1968-1970, Band I und 3.
[76] *C. A. Vernon*, *J. chem. Soc.* 1954, 423.
[77] *Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber Co., 52nd Ed., Cleveland Ohio 1971-1972, S. D-117.
[78] *E. M. Arnett & C. Y. Wu*, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 5660 (1960).
[79] *K. Grob*, *Helv.* 48, 1362 (1965); *idem*, *ibid.* 51, 718 (1968).
[80] *J. Horaček*, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* 26, 772 (1961).
[81] *A. Habich, R. Barner, W. v. Philipsborn & H. Schmid*, *Helv.* 48, 1297 (1965).
[82] *R. E. Rondeau & R. E. Sievers*, *J. Amer. chem. Soc.* 93, 1522 (1971).
[83] *R. M. Roberts & F. A. Hussein*, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 1950 (1960).
[84] *Org. Synth.*, Coll. Vol. III, 793 (1955).
[85] *Org. Synth.*, Coll. Vol. IV, 128 (1963).
[86] a) *P. Karrer, R. Escher & H. Rentschler*, *Helv.* 22, 1290 (1939); b) *H. L. Simon, A. Kaufmann & H. Schinz*, *Helv.* 29, 1137 (1946).
[87] *A. E. W. Smith*, *J. chem. Soc.* 1946, 572.
[88] *H. Salkowski*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 1921 (1895).
[89] *G. H. Schmid*, *Canad. J. Chemistry* 46, 3415 (1968).