

Neue Methode zur Herstellung von Aldiminen und Ketiminen

K. FINDEISEN*, H. HEITZER

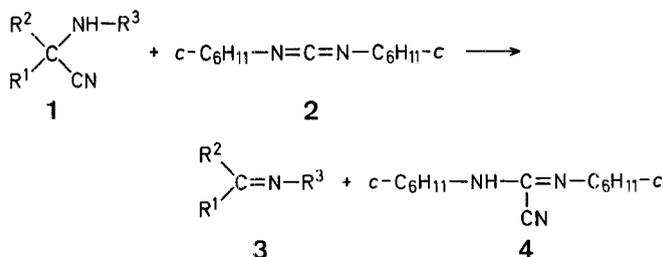
Zentralbereich Forschung und Entwicklung der Bayer AG, D-5090
Leverkusen - Bayerwerk

K. DEHNICKE

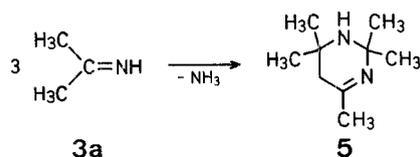
Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Lahnberge, D-3550
Marburg/Lahn

Die wichtigste Methode zur Synthese von Iminen ist die bereits von Schiff¹ beschriebene Kondensation von primären Aminen mit Carbonyl-Verbindungen. Durch säure-katalysierte, azeotrope Entfernung des entstehenden Wassers kann das vorliegende Gleichgewicht vollständig auf die Seite der Imine verschoben werden². Die Methode eignet sich jedoch schlecht für die Herstellung niedrigsiedender aliphatischer Imine.

Wir berichten hier über eine Möglichkeit, niedrig siedende Imine (**3**) aus α -Aminonitrilen (**1**) mittels Dicyclohexylcarbo-diimid (**2**) herzustellen.



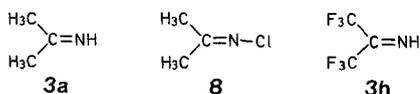
Das auf diese Weise erstmalig synthetisierte Aceton-imin (**3a**, 2-Propanimin) ist bei 0°C mehrere Tage haltbar. Allmählich erfolgt jedoch Umwandlung in 2,2,4,6,6-Pentamethyl-1,2,5,6-tetrahydropyrimidin (**5**, „Acetonin“)⁸ unter Abspaltung von Ammoniak.



Zur näheren Charakterisierung des Aceton-imins (**3a**) haben wir das Raman-Spektrum (Laser-Anregung 514.5 nm, Cary 83) registriert und zugeordnet. Unter den Bedingungen der Aufnahme des I.R.-Spektrums von **3a** in kapillarer Schicht ist eine einwandfreie Reproduktion nicht möglich. Bereits Spuren von Feuchtigkeit bedingen die Bildung von Aceton, was an der CO-Valenzschwingung bei $\nu = 1712 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen ist. Die Folge ist eine rasch fortschreitende Zersetzung der Probe. Jedoch erhält man ein korrektes Raman-Spektrum, wenn man eine mehrfach im Hochvakuum umkondensierte Probe Aceton-imin in eine Glaskapillare einschmilzt. Zwar findet auch unter diesen Bedingungen bei Raumtemperatur Zersetzung statt, doch ist diese so lang-

sam, daß sie eine sofort ausgeführte Messung nicht beeinflusst. Wir haben durch Kontrolle der Messungen im Abstand von Stunden bis Tagen von derselben Probe weitere Raman-Spektren registriert, um anhand der Veränderung der Spektren eine sichere Extrapolation des ersten Spektrums zu gewährleisten. Die Ergebnisse enthält Tabelle 3.

Das Molekül von **3a** gehört ebenso wie das Molekül des schon früher vermessenen *N*-Chloroaceton-imins (**8**)¹⁰ zur Punktgruppe C_s.



Für diese Punktgruppe sind alle Grundschnwingungen Raman-aktiv. Für die Gerüst-Atome C₂CNH sind neun Grundschnwingungen (7 A', 2 A'') zu erwarten; hinzu kommen unter der plausiblen Voraussetzung, daß die inneren Schnwingungen der Methyl-Gruppen nicht miteinander koppeln, fünf CH₃-Schnwingungen ($\nu_s, \nu_{as}, \delta_s, \delta_{as}, \rho$), was mit der Beobachtung von 15 Banden-Maxima (Tabelle 3) gut übereinstimmt.

Tabelle 1. Hergestellte Imine 3

3	R ¹	R ²	R ³	Ausbeute [%]	Kp [°C]/760 torr	Kp/760 torr (Lit.) oder Summenformel
a	CH ₃	CH ₃	H	64	57-59°	C ₃ H ₇ N (57.1)
b	CH ₃	H	CH ₃	73	28-29°	28-29° ^{3,5,7}
c	CH ₃	CH ₃	CH ₃	82	63-64°	65° ⁶
d	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	78	82-84°	C ₅ H ₁₁ N (85.1)
e	CH ₃	H	C ₃ H ₇	76	74-75°	74-75° ³
f	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇	79	106-107°	107° ⁴
g	<i>i</i> -C ₃ H ₇	H	C ₂ H ₅	77	90-91°	90° ³

Tabelle 2. Spektrometrische Daten der Imine 3

3	I.R. (kapillar) ^a $\nu_{C=N}$ [cm ⁻¹]	¹ H-N.M.R. (Solvens/TMS) ^b δ [ppm]
a	1658; 1670 (sh)	¹ 1.93 (s, CH ₃)
b	1672	¹ 7.6 (m, CH); 3.12 (quin, $J=1.5$ Hz, N-CH ₃); 1.81 (d von q, $J_1=4.5$ Hz, $J_2=1.5$ Hz, C-CH ₃)
c	1660	¹ 3.1 (m, N-CH ₃); 2.00 (q, $J=1.4$ Hz, CH ₃); 1.82 (s br, CH ₃)
d	1668	¹ 3.27 (q br, $J=7$ Hz, CH ₂); 2.00 (t, $J=2$ Hz, CH ₃); 1.82 (s, br, CH ₃); 1.20 (t, $J=7$ Hz, -CH ₂ -CH ₃)
e	1668	¹ 7.57 (q von t, $J_1=4.6$ Hz, $J_2=1.3$ Hz, CH); 3.22 (t br, $J=6.8$ Hz, N-CH ₂); 1.83 (d, $J=4.6$ Hz, CH-CH ₃); 1.45 (sex, $J=6.8$ Hz, CH ₂ -CH ₂ -CH ₃); 0.87 (t, $J=6.8$ Hz, CH ₂ -CH ₃)
f	1663	¹ 3.16 (t br, $J=7$ Hz, N-CH ₂); 2.00 (t, $J=1.3$ Hz, CH ₃); 1.85 (t, $J=0.7$ Hz, CH ₃); 1.57 (sex, mit Feinaufspaltungen, $J=7$ Hz, CH ₂ -CH ₂ -CH ₃); 0.93 (t, mit Feinaufspaltungen, $J=7$ Hz, CH ₂ -CH ₃)
g	1672	¹ 7.50 (d von t, $J_1=4.8$ Hz, $J_2=1.3$ Hz, CH); 3.37 (q, mit Feinaufspaltungen, $J=7.3$ Hz, N-CH ₂); 2.4 [m, CH(CH ₃) ₂]; 1.17 (t, $J=7.3$ Hz, CH ₂ -CH ₃); 1.07 [d, $J=6.8$ Hz, CH(CH ₃) ₂]

^a Gerät Perkin-Elmer 521 bzw. 580 B.

^b Gerät Bruker WP 60.

^c In Acetonitril-*d*₃.

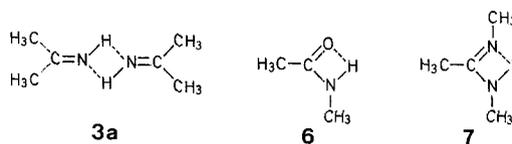
^d In CDCl₃.

Tabelle 3. Raman-Spektrum von Aceton-imin (**3a**) (Symmetrie C_s)

ν [cm ⁻¹]	Intensität	Depolarisationsgrad ^a	Zuordnung	Rasse
3326	schwach	0	V _{NH}	A'
3260	schwach	0.1		
2980	Schulter	1.0	V _{asCH₃}	A''
2938	sehr stark	0	V _{sCH₃}	A'
2740	sehr schwach	0		
1659	mittel	0.1	V _{C=N}	A'
1433	schwach-mittel	0.4	δ_{asCH3	A'
1400	sehr schwach	~0.1	δ_{NH}	A'
1344	sehr schwach	~0.2	δ_{sCH3	A'
1125	sehr schwach, breit	~0.3	ρ_{CH3	A''
1070	schwach	0	V _{asCC₂}	A''
808	sehr stark	0.02	V _{sCC₂}	A'
752	mittel	0	δ_{CCN}	A'
515	sehr schwach	0.8	$\delta_{CC2}, \gamma_{C=N}$	A', A''
473	sehr schwach	~0.9		
398	sehr schwach	~0.7		

^a $\rho=0$ bis 0.2 polarisiert; 0.8-1 depolarisiert; Zwischenwerte teilweise polarisiert.

Für die NH-Valenzschwingung wird ein Dublett bei $\nu=3326/3260$ cm⁻¹ beobachtet. Hierfür ist die Ursache Fermi-Resonanz mit der ersten Oberschwingung von $\nu_{C=N}$. Die mittlere Lage von ν_{NH} (3293 cm⁻¹) ist deutlich langwelliger, als sie für primäre aliphatische Amine beobachtet wird¹¹ (z. B. für Dimethylamin bei 3374/3368 cm⁻¹¹² oder Diethylamin bei 3352/3328 cm⁻¹^{12,13}). Dieses Verhalten läßt auf intermolekulare Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen schließen (**3a**), wie sie als intramolekulare Spezies bei Säureamiden (**6**)^{13,14} ($\nu_{NH}=3300$ cm⁻¹) oder *N,N'*-Dimethylamidinen (**7**)¹⁵ ($\nu_{NH}=3246$ cm⁻¹) diskutiert werden:



In der entsprechenden perfluorierten Verbindung **3h** scheint gegenüber einer intermolekularen Wasserstoffbrücke eine intramolekulare F...H-Brücke zu dominieren¹⁶, was mit dem niedrigen Siedepunkt von -6 bis -8°C¹⁷ übereinstimmt.

Die C=N-Valenzschwingung von **3a** liegt mit 1659 cm⁻¹ kurzwelliger als im *N*-Chloroaceton-imin, wo sie als Dublett bei $\nu=1612/1630$ cm⁻¹ auftritt¹⁰. Hierbei dürfte es sich um einen Masseneffekt handeln, der die CN-Kraftkonstante nicht merklich beeinflusst. Aufgrund der kurzwelligeren Lage von $\nu_{C=N}$ in **3a** rückt diese Bande aus dem Oberschwingungsbereich der symmetrischen CC₂-Valenz-Schwingung (808 cm⁻¹) heraus, so daß es im Gegensatz zum Spektrum von **8** nicht zu Fermi-Resonanz kommen kann. Insgesamt ist das Raman-Spektrum von **3a** einschließlich der Ergebnisse der Polarisationsmessungen im Einklang mit der Symmetrie C_s. Für **3h** wurde das Schwingungsspektrum ebenfalls auf der Grundlage der Symmetrie C_s zugeordnet¹⁶, in der Gasphase wurde aus Elektronenbeugungsexperimenten ein Torsionswinkel CNH/NCC₂ von 35.1±1° ermittelt¹⁸, so daß die Punktgruppe C_s nur angenähert gilt.

Aceton-imin (**3a**); typische Arbeitsvorschrift:

In einem 750 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer und Destillationsbrücke erhitzt man ein Gemisch von Dicyclohexylcarbodiimid (**2**; 330 g, 1.6 mol) und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (15 g) auf 150-160°C und läßt hierzu unter Rühren innerhalb von 2 h 2-Amino-2-methylpropanitril (**1a**; 119.5 g, 1.42 mol) tropfen; das entstehende Produkt wird hierbei gleichzeitig abdestilliert. Gegen Ende der Umset-

zung wird die Innentemperatur kurz auf 190°C gesteigert. Das so erhaltene Destillat wird nochmals fraktionierend destilliert; Ausbeute: 64.5 g (64%); Kp: 57-59°C/760 torr.

C ₃ H ₇ N	ber.	C 63.11	H 12.36	N 24.53
(57.1)	gef.	63.20	12.42	24.38

Diese Arbeit ist Herrn Professor Herbert Grünwald zum 60. Geburtstag gewidmet.

Eingang: 11. Juni 1981

* Korrespondenzadresse.

- ¹ H. Schiff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **131**, 118 (1864).
- ² R. W. Layer, *Chem. Rev.* **63**, 489 (1963).
- ³ R. Tiollais, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1947**, 708.
- ⁴ D. G. Norton et al., *J. Org. Chem.* **19**, 1054 (1954).
- ⁵ N. Colebourne, R. G. Foster, E. Robson, *J. Chem. Soc. [C]* **1967**, 685.
- ⁶ N. Duffaut, J. P. Dupin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 3209.
- ⁷ H. Erlenmeyer, P. Schmidt, *Helv. Chim. Acta* **29**, 1957 (1946).
- ⁸ R. B. Bradbury, N. C. Hancox, H. H. Hatt, *J. Chem. Soc.* **1947**, 1394.
- ⁹ K. Findeisen, *German Patent (DOS) 2714770* (1977), Bayer AG; *C. A.* **90**, 5895 (1979).
- ¹⁰ F. Weller, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **110**, 3935 (1977).
- ¹¹ J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1981.
- ¹² G. Gamer, H. Wolff, *Spectrochim. Acta [A]* **29**, 129 (1973).
- ¹³ F. R. Dollish, W. G. Fateley, F. F. Bentley, *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, London, 1974.
- ¹⁴ F. Harada, Y. Sugawara, H. Mitsuura, T. Shimanouchi, *J. Raman Spectr.* **4**, 91 (1975).
- ¹⁵ F. Gerstner, *Diplomarbeit*. Universität Stuttgart, 1977.
- ¹⁶ F. A. Miller, F. E. Kiviat, *Spectrochim. Acta A* **25**, 1577 (1969).
- ¹⁷ *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Auflage, Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Hauptgruppenelemente, Teil 7, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1979, S. 40.
- ¹⁸ R. L. Hilderbrandt, A. L. Andreassen, S. H. Bauer, *J. Phys. Chem.* **74**, 1586 (1970).

0039-7881/81/0932-0704 \$ 03.00 © 1981 Georg Thieme Verlag · Stuttgart · New York