

Alexander Schönberg und Klaus Junghans

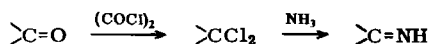
## Darstellung von Iminen durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf geminale Dihalogenide

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin (Eingegangen am 9. September 1965)

Imine der allgemeinen Formel  $RR'C=NH$  erhält man durch Umsetzung von reaktionsfähigen geminalen Dihalogeniden mit flüssigem Ammoniak in meist über 90% Ausbeute. Die NMR-Spektren der Imine **2a**–**2c** und **3** werden besprochen.

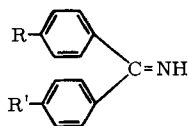
Es ist bemerkenswert, daß von einer Anzahl leicht erhältlich und gut untersuchter Ketone die entsprechenden Imine noch unbekannt sind. Hierzu gehören u. a. *p*-Methoxy-, *p,p'*-Dimethoxy-benzophenon, Xanthon und Thioxanthon. Soweit wir sehen können, sind auch keine Imine von Chromonen und 1-Thio-chromonen bekannt.

Da sich die oben erwähnten Ketone leicht durch Einwirkung von Thionyl- oder Oxalylchlorid in die entsprechenden Ketochloride überführen lassen, haben wir diese, in Äther oder Chloroform gelöst bzw. suspendiert, in flüssiges Ammoniak eingetragen. Das hierbei entstandene Imin wird nach Verdampfen des Ammoniaks und Lösungsmittels aus dem Rückstand mit warmem Benzol herausgelöst und, abgesehen vom 1-Thio-flavon-imin (**3**), in über 90% Ausbeute erhalten<sup>1)</sup>.



Auf diese Weise wurden neu dargestellt: *p*-Methoxy-benzophenon-imin (**1a**), *p,p'*-Dimethoxy-benzophenon-imin (**1b**), Xanthon-imin (**2a**), Thioxanthon-imin (**2b**) und 1-Thio-flavon-imin (**3**).

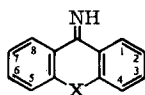
In analoger Weise wurden auch die bekannten Imine des *p,p'*-Bis-dimethylamino-benzophenons (**1c**) und *N*-Methyl-acridons (**2c**) dargestellt.



**1a:** R = H, R' = OCH<sub>3</sub>

**1b:** R = R' = OCH<sub>3</sub>

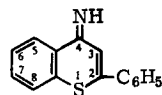
**1c:** R = R' = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



**2a:** X = O

**2b:** X = S

**2c:** X = NCH<sub>3</sub>



**3**

Zum Konstitutionsbeweis wurden die noch nicht bekannten Imine **1a**, **b** und **2b** durch Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure in die entsprechenden Ketone übergeführt. Für **2a** und **3** erwies sich die alkalische Hydrolyse als vorteilhaft.

<sup>1)</sup> Das Thema dieser Arbeit ist Gegenstand einer Patentanmeldung.

Die im Titel genannte Reaktion läßt sich, zumindest unter den angegebenen Bedingungen, nur mit reaktionsfähigen (leicht hydrolysierbaren) geminalen Dihalogeniden durchführen. Reaktionsträge geminale Dihalogenide wie z. B. Dichlor-diphenylmethan oder 9.9-Dibrom-fluoren bleiben hierbei unverändert, wie bereits früher gefunden wurde<sup>2)</sup>.

Ketochloride sind zur Darstellung von Iminen mit flüssigem Ammoniak schon von *D. F. J. Lynch* und *J. D. Reid*<sup>3)</sup>, im Gegensatz zu uns jedoch unter drastischen Bedingungen, umgesetzt worden. Die Autoren chlorierten z. B. *p.p'*-Bis-dimethylamino-benzophenon in Toluol mit Phosphoroxychlorid und setzten das Reaktionsgemisch mit flüssigem Ammoniak mehrere Stunden bei Dampfbadtemperatur im Bombenrohr um.

### NMR-Spektren

Über das NMR-Spektrum von Xanthon, Thioxanthon und der entsprechenden Thionverbindungen in  $\text{CDCl}_3$  haben kürzlich *R. H. Martin* et al.<sup>4)</sup> berichtet. Bemerkenswert ist bei diesen Verbindungen die durch die Wechselwirkung mit der CO-resp. CS-Gruppe hervorgerufene gestörte Abschirmung („desielding“) der Protonen an C-1 und C-8, während die Protonen an den Kohlenstoffatomen C-2 bis C-7 ungestört sind („unperturbed protons“). Analoges wurde im Hinblick auf das Proton an C-5 beim Chromon und 1-Thio-chromon gefunden.

Wie wir feststellen konnten, tritt derselbe Effekt auch bei den Iminen **2a**–**c** und **3** auf, vgl. Tab.:

NMR-Spektren \*)

Verbindung	C=O		C=NH	
	H <sub>1,8</sub>	H <sub>2-7</sub>	H <sub>1,8</sub>	H <sub>2-7</sub>
Xanthon resp. <b>2a</b>	8.31 <sup>4)</sup>	7.51 <sup>4)</sup>	8.20	7.45
Thioxanthon resp. <b>2b</b>	8.60 <sup>4)</sup>	7.45 <sup>4)</sup>	8.20	7.45
<i>N</i> -Methyl-acridon resp. <b>2c</b>	8.50	7.45	8.25	7.43
	H <sub>5</sub>	H <sub>6-8</sub>	H <sub>5</sub>	H <sub>6-8</sub>
1-Thio-flavon resp. <b>3</b>	8.58	7.63	8.50	7.50

\*) Die Spektren wurden mit einem Varian-Spektrographen A 60 bei 60 MHz in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen werden von dem geschätzten Zentrum der Multiplets in ppm (interner Standard TMS = 0) angegeben.

### Darstellung von Xanthonhydrazon (4)

Xanthonhydrazon (**4**) läßt sich durch Reaktion von Xanthon-dichlorid mit Thioessigsäure zu Thionxanthon, welches mit Hydrazinhydrat umgesetzt wird, erhalten<sup>5)</sup>.

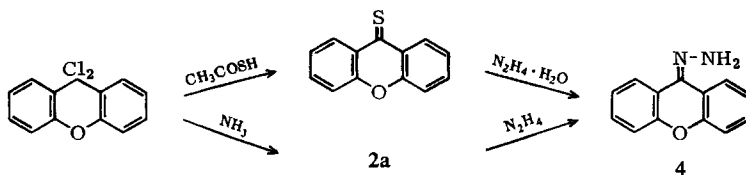
Leichter gewinnt man **4** über das Imin **2a**, das ohne Isolierung und Reinigung im Reaktionskolben mit wasserfreiem Hydrazin zum Hydrazon **4** umgesetzt werden kann. Die Ausbeuten liegen über 90%, bezogen auf Xanthon.

2) *L. A. Pinck* und *G. E. Hilbert*, *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 490 (1934).

3) *D. F. J. Lynch* und *J. D. Reid*, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 2515 (1933).

4) *R. H. Martin*, *N. Defay*, *F. Geerts-Evrard*, *P. H. Given*, *J. R. Jones* und *R. W. Wedel*, *Tetrahedron* [London] **21**, 1833 (1965).

5) *A. Schönberg* und *Th. Stolpp*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **63**, 3114 (1930).



Dem Herrn *Senator für Wirtschaft*, Berlin, danken wir für die finanzielle Unterstützung, Frau Dr. *U. Faass* für die Ausführung der Analysen und den *Farbenfabriken Bayer AG*, Wuppertal, für die Überlassung von Thioflavon.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit der Kofler-Heizbank bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer 125, wenn nicht anders angegeben, in KBr aufgenommen.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* 0.03 Mol der durch Einwirkung von Oxalylchlorid oder Thionylchlorid<sup>6)</sup> erhaltenen *Ketochloride*<sup>7)</sup> wurden in 100 ccm absol. Äther oder Chloroform (frisch über Phosphorpentoxid destilliert) gelöst bzw. suspendiert und schnell zu 100 ccm flüssigem *Ammoniak* getropft. Nach Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß (KOH-Rohr) wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand mit heißem Benzol behandelt und filtriert. Aus dem eingedampften Filtrat erhielt man das *Imin* nach Kristallisation aus dem jeweils angegebenen Lösungsmittel.

*p*-Methoxy-benzophenon-imin (**1a**): 97% (Ausbeute), schwach gelbes Öl, Sdp.<sub>0.1</sub> 165–175° (Badtemperatur),  $n_D^{25}$  1.6178.  $\nu_{\text{NH}}$  3261/cm (CCl<sub>4</sub>).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO (211.3) Ber. C 79.60 H 6.20 N 6.63 Gef. C 79.69 H 6.26 N 6.28

*Hydrochlorid*<sup>8)</sup> (aus **1a** in absol. Äther mit trockenem *Chlorwasserstoff*).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>NO]Cl (247.7) Ber. C 67.88 H 5.70 Cl 14.32 N 5.66  
Gef. C 67.88 H 5.71 Cl 14.30 N 5.80

*p*,*p*'-Dimethoxy-benzophenon-imin (**1b**): 87%, fahlgelbe Kristalle aus Benzol vom Schmp. 138°.  $\nu_{\text{NH}}$  3259/cm.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (241.3) Ber. C 74.66 H 6.26 N 5.80 Gef. C 74.54 H 6.32 N 5.82

*p*,*p*'-Bis-dimethylamino-benzophenon-imin (**1c**): 93%, farblose Kristalle aus Ligroin (Sdp. 100–140°) vom Schmp. 138° (Lit.<sup>3)</sup>: 134°).  $\nu_{\text{NH}}$  3238/cm.

C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub> (267.4) Ber. C 76.37 H 7.92 N 15.72 Gef. C 76.43 H 7.77 N 16.00

*Xanthon-imin* (**2a**): 95%, farblose Kristalle vom Schmp. 130° aus Benzol.  $\nu_{\text{NH}}$  3215/cm.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>NO (195.2) Ber. C 79.99 H 4.65 N 7.17 Gef. C 79.77 H 4.51 N 7.12

<sup>6)</sup> Bei Verwendung von Thionylchlorid erhielt man häufig schlechter kristallisierende und schwerer zu reinigende Produkte.

<sup>7)</sup> *p*-Methoxy-benzophenonchlorid: *A. Hantzsch* und *F. Kraft*, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 3518 (1891); *p*,*p*'-Dimethoxy-benzophenonchlorid: *H. Staudinger*, *K. Klar* und *E. Czako*, ebenda **44**, 1645 (1911); *p*,*p*'-Bis-dimethylamino-benzophenonchlorid: *H. Staudinger*, ebenda **42**, 3966 (1909); Xanthon-, Thioxanthonchlorid: *A. Schönberg*, *O. Schütz* und *S. Nickel*, ebenda **61**, 1382 (1928); *N*-Methyl-acridonchlorid: *K. Gleu*, *S. Nitzsche* und *A. Schubert*, ebenda **72**, 1099 (1939); 1-Thio-flavonchlorid: *A. Schönberg* und *W. Asker*, J. chem. Soc. [London] **1942**, 272.

<sup>8)</sup> *P. P. Peterson*, Amer. chem. J. **46**, 325 (1911).

*Thioxanthon-imin (2b)*: 89%, fahlgelbe Kristalle aus Benzol/Petroläther (Sdp. 40–60°) vom Schmp. 130°.  $\nu_{\text{NH}}$  3289/cm (CHCl<sub>3</sub>).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>NS (211.3) Ber. C 73.89 H 4.29 N 6.63 S 15.18  
Gef. C 74.05 H 4.13 N 6.45 S 14.98

*N-Methyl-acridon-imin (2c)*: 90%, schwach gelbe Kristalle aus Benzin (Sdp. 90–100°) vom Schmp. 140° (Lit.<sup>9)</sup>; orange Kristalle, Schmp. 134–136°.  $\nu_{\text{NH}}$  3293, 3268/cm<sup>10</sup>.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (208.2) Ber. C 80.76 H 5.81 N 13.46 Gef. C 80.84 H 5.53 N 13.47

*1-Thio-flavon-imin (3)*: Es wurde wie oben verfahren, nach Vertreiben des überschüssigen Ammoniaks und Lösungsmittels wurde der trockene Rückstand je einmal mit Äther und Benzol ausgekocht und der verbleibende Rückstand zweimal mit warmem Chloroform ausgezogen. Nach Verdampfen des Chloroforms wurde der erhaltene Rückstand in konz. wäßrigem Ammoniak gelöst und die Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt, dieses gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und verdampft. Das erhaltene gelbliche Öl wurde mit Petroläther (Sdp. 40–60°) ausgekocht und die Lösung warm über Kohle filtriert. Nach einigen Stunden bei –20° erhielt man 3 als farblose Kristalle vom Schmp. 90°, Ausb. ca. 20%.  $\nu_{\text{NH}}$  3226/cm.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NS (237.4) Ber. C 75.88 H 4.67 N 5.90 S 13.51  
Gef. C 75.85 H 5.02 N 5.90 S 13.42

*Hydrolyse*: 0.5 g der Imine 1a, b und 2b wurden in 40 ccm Äthanol mit 5 ccm verd. Salzsäure (1 Tl. Säure : 4 Tle. Wasser) 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die Reaktionslösung mit Chloroform ausgeschüttelt, dieses über Magnesiumsulfat getrocknet und verdampft. Der Rückstand ergab nach Umkristallisation in über 90-proz. Ausbeute das Ausgangsketon (Misch-Schmp., Vergleich der IR-Spektren).

Hydrolyse von 2a und 3: wie oben, mit 5 ccm 15-proz. Natronlauge 4 Stdn. Rückfluß.

*Xanthonhydrazon (4)*: 10 g Xanthon wurden wie oben beschrieben zum Imin umgesetzt. Der von Ammoniak und Lösungsmittel befreite Rückstand wurde mit 75 ccm Äthanol und 1.5 ccm wasserfreiem Hydrazin<sup>11)</sup> 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, das Reaktionsgemisch eingengt und mit 250 ccm Wasser versetzt. Durch Filtration erhielt man 10 g (95%) 4, aus Äthanol gelborange Kristalle vom Schmp. 130° (Lit.<sup>5)</sup>; 128–130°).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O (210.2) Ber. C 74.28 H 4.80 N 13.33 Gef. C 74.32 H 4.98 N 13.16

<sup>9)</sup> A. Albert und B. Ritchie, J. chem. Soc. [London] 1943, 458.

<sup>10)</sup> R. M. Acheson, M. L. Burstall, C. W. Jefford und B. F. Sansom, J. chem. Soc. [London] 1954, 3742, fanden die Absorption für 2c in Paraffin bei 3331 und 3324/cm.

<sup>11)</sup> L. I. Smith und K. L. Howard, Org. Syntheses 24, 53 (1944).