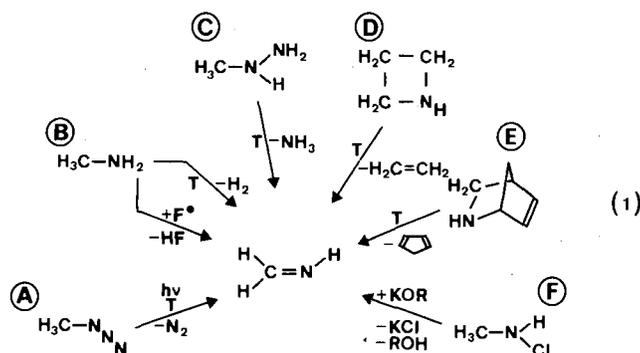


Gasphasen-Reaktionen, 60¹⁾Methanimine RR'C=NR'': Darstellung und Photoelektron-Spektren²⁻⁴⁾Hans Bock* und Ralph Dammel⁴⁾Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt (M) 50Hauptlabor der Hoechst AG,
D-6230 Frankfurt (M) 80

Eingegangen am 17. Februar 1987

Methanimine RR'C=NR'' (R, R', R'' = H, CH₃) lassen sich durch Pyrolyse von Alkylaziden oder durch aufeinanderfolgende Chlorierung gasförmiger Alkylamine an festem *N*-Chlorsuccinimid und Dehydrochlorierung der entstehenden *N*-Chloramine durch Überleiten über Kalium-*tert*-butylat in Strömungs-Reaktoren darstellen; die Reaktionsbedingungen werden vorteilhaft mithilfe PE-spektroskopischer Echtzeit-Analytik optimiert. Die Zuordnung ihrer Ionisationsmuster erfolgt anhand Geometrie-optimierter MNDO-Rechnungen, durch Radikal-Zustandsvergleich sowie anhand der Schwingungsstrukturen einzelner Banden. Die polymerisationsfreudigen Verbindungen können bei tiefen Temperaturen monomer auskondensiert und daher NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Erneut verdampftes Methanimin wird erst oberhalb 1300 K in H₂ und HCN gespalten, d.h. gegenüber seinem Entstehen als „chemisch aktiviertes“ Produkt der Methylazid-Pyrolyse bei über 500 K höherer Temperatur. Chlorierung von Cyclopropylamin und anschließende Dehydrochlorierung liefert ein Reaktionsgemisch mit hohem Anteil des unbekanntes Cyclopropanimins (H₂C)₂C=NH.

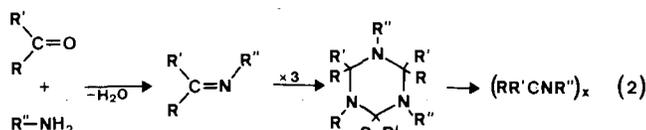
Methanimin H₂C=NH²⁻⁴⁾ kommt nach radioastronomischen Messungen⁵⁾ in wasserstoffreichen interstellaren Nebeln wie Sagittarius B2 in großen Mengen vor. Sein irdischer Nachweis gelang zunächst 1961 IR-spektroskopisch in einer Tieftemperatur-Matrix als Methylazid-Photolyseprodukt⁶⁾ [(1) A, hv] und 1965 Mikrowellen-spektroskopisch in der Gasphase bei der Reaktion von Fluoratomen mit Methylamin⁷⁾ [(1) B]. Es folgen PE-spektroskopische Nachweise als Hauptprodukt der thermischen Methylazid-Zersetzung²⁾ [(1) A, T] sowie in den Pyrolysegemischen von Methylamin⁸⁾ [(1) B], Methylhydrazin⁹⁾ [(1) C] oder

Gasphasen-Reaktionen, 60¹⁾. – Methanimines RR'C=NR'':
Preparation and Photoelectron Spectra²⁻⁴⁾

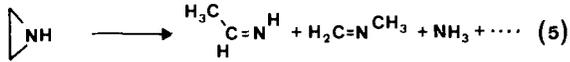
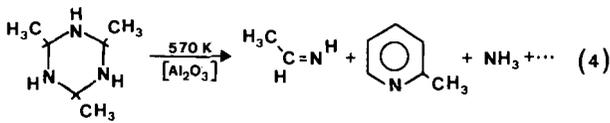
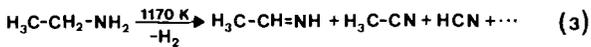
Methanimines RR'C=NR'' (R, R', R'' = H, CH₃) are prepared by pyrolysis of alkyl azides, or by consecutive chlorination of gaseous alkylamines at solid *N*-chlorosuccinimide and dehydrochlorination of the resulting *N*-chloroamines by passage over potassium *tert*-butylate in flow reactors; the reaction conditions are advantageously optimized applying PE spectroscopic real-time analysis. Their ionization patterns are assigned based on geometry-optimized MNDO calculations, radical cation state comparison, and the vibrational fine structures of individual bands. Despite their tendency to polymerize, the compounds may be condensed as monomers at low temperature and characterized by NMR. Reevaporated methanimine decomposes into H₂ and HCN only above 1300 K, i.e. relative to its formation as „chemically activated“ product in the methyl azide pyrolysis at a temperature higher by over 500 K. The chlorination of cyclopropylamine followed by dehydrochlorination yields a reaction mixture containing large amounts of hitherto unknown cyclopropanimine (H₂C)₂C=NH.

Azetidin¹⁰⁾ [(1) D] und schließlich 1982 seine Tieftemperatur-Isolierung^{11,12)} [(1) E,F].

Methylierte Methanimine können durch Kondensation von Ketoverbindungen mit Aminen nur gewonnen werden¹³⁾, wenn die über eine Aminoalkohol-Zwischenstufe¹⁴⁾ gebildeten Imine nicht rasch zu Hexahydro-*s*-triazinen¹⁴⁾ trimerisieren oder weiter polymerisieren^{13,14)} [Gl. (2)].

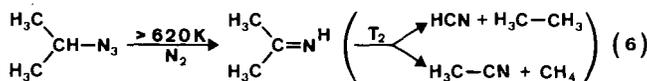


N-Methylethanamin H₃CHC=NCH₃ ist bei Raumtemperatur kurzfristig¹⁵⁾, dagegen *N*-Methyl-2-propanamin (H₃C)₂C=NCH₃ längere Zeit stabil¹³⁾. Zur Darstellung der reaktiven Alkanimine finden sich in der Literatur eine Reihe von Gasphasen-Reaktionen beschrieben, so die Pyrolyse von Aminen, z. B.¹⁶⁾ gemäß (3), die Retrotrimerisierung von Hexahydro-*s*-triazinen gemäß (4), z. B.^{17,18)}, oder die Pyrolyse von Aziridinen nach (5)^{19,20)}.

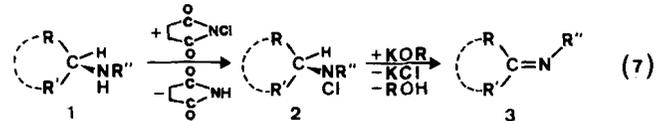


Nachteil der meisten Erzeugungsmethoden für Methanimin-Derivate ist, daß diese im Gemisch mit anderen Substanzen entstehen; so beträgt z. B. der Methanimin-Anteil an den Produkten der Methylamin-Pyrolyse nur wenige Prozent⁸⁾. Eine Abtrennung der Imine gelingt wegen ihrer geringen thermischen Beständigkeit – die Stabilitätsgrenze für Methanimin in verdünnten, Sauerstoff-freien Lösungen liegt bei etwa 150 K – im allgemeinen nicht.

Im Gegensatz hierzu verlaufen Alkylazid-Thermolysen³⁾, bei denen sich Alkanimine als Zwischenprodukte meist PE-spektroskopisch nachweisen lassen^{2-4,21,23)}, wesentlich selektiver. So läßt sich aus Vinylazid das Dreiringimin 2*H*-Azirin^{3,21-23)} oder aus Isopropylazid Acetonimin^{3,4)} gewinnen; weitere Zersetzung zu Nitrilen tritt erst bei höherer Temperatur T_2 gemäß (6) ein.



Die beste Methode zur Darstellung reaktiver Alkanimine ist zur Zeit jedoch die von Denis und Mitarbeitern entwickelte^{11,12,22,24)} und von uns PE-spektroskopisch optimierte^{1,3,4,23,25)} aufeinanderfolgende Chlorierung gasförmiger Alkylamine an festem *N*-Chlorsuccinimid und Dehydrochlorierung der entstandenen *N*-Chloramine mit festem Kalium-*tert*-butylat oder -adamantanolat nach Gleichung (7).



1-3	R	R'	R''		R	R'	R''
a	H	H	H	(e)	H ₃ C	H	CH ₃ *
b	H ₃ C	H	H	(f)	H ₃ C	H ₃ C	CH ₃ *
c	H ₃ C	H ₃ C	H	g	H ₂ C	H ₂ C	H
d	H	H	CH ₃				

* Nach (2) höhere Ausbeute

Die Darstellung von Alkaniminen in der Gasphase wird vorteilhaft in einer Doppelofen-Apparatur aus zusammensteck- und variierbaren Bauteilen (Abb. 1) durchgeführt; die PE-spektroskopische Optimierung der Reaktions-Parameter erfolgt in zwei Stufen (vgl. Exp. Teil). Hierüber und über die PE-Spektren von Methanimin, seinen Methylderivaten und von Cyclopropanimin sowie deren Zuordnung wird im folgenden berichtet.

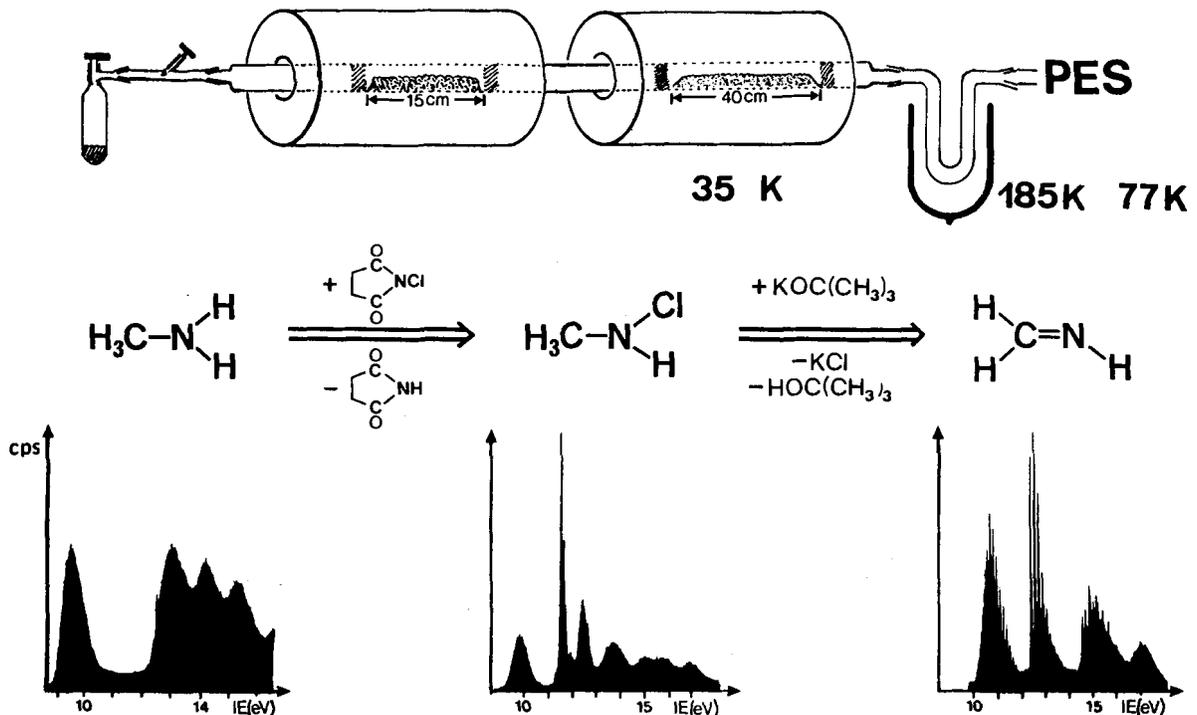


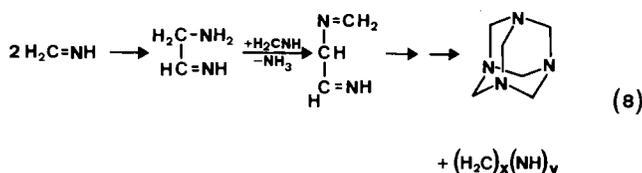
Abb. 1. Darstellung von Methanimin durch aufeinanderfolgende Gasphasen-Chlorierung von Methylamin mit *N*-Chlorsuccinimid und Dehydrochlorierung des entstehenden *N*-Chlormethylamins mit *KOtBu* in einer Doppelofen-Apparatur sowie die zur Optimierung der Reaktionsbedingungen verwendeten PE-spektroskopischen Ionisationsmuster der reinen Verbindungen

A. Methanimin

Die fünfatomige Imin-Stammverbindung $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$, welche wie die Moleküle $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ oder $\text{HN}=\text{NH}$ nur 12 Valenzelektronen aufweist, muß wegen ihrer Polymerisationsneigung unter „Weltraum-Bedingungen“, d.h. unter vermindertem Druck hergestellt werden (1). Bewährt haben sich vor allem die Pyrolyse von Methylazid^{2,3} oder die HCl-Abspaltung aus *N*-Chlormethylamin^{11,12}, welche beide in Strömungsapparaturen durchgeführt und mit PE-spektroskopischer Echtzeit-Gasanalytik^{2-4,24,25} optimiert werden können (Abb. 1).

Vorteilhaftes Ausgangsprodukt ist Methylamin, das bei einem Druck von $<10^{-1}$ mbar durch ein bis zur halben Höhe mit *N*-Chlorsuccinimid gefülltes Rohr geleitet wird (Abb. 1). Je nach Länge der Chlorierungs-Zone entstehen bei Raumtemperatur *N*-Chlormethylamin und *N,N*-Dichlormethylamin, deren Anteile anhand ihrer charakteristischen PE-Spektren²⁶ oder NMR-spektroskopisch¹² bestimmt werden können. Bei einer Fülllänge von 18 cm ist die Methylamin-Umsetzung vollständig, und es entsteht nahezu ausschließlich *N*-Chlormethylamin. Anschließend wird der Gasstrom durch ein auf 350 K geheiztes, zur Hälfte mit Kalium-*tert*-butylat gefülltes Glasrohr geleitet (Abb. 1). Das in hoher Ausbeute gebildete Methanimin wird nach Ausfrieren des unter den Reaktionsbedingungen flüchtigen *tert*-Butylalkohols in einer 195-K-Kühlfalle entweder zur Charakterisierung in das PE-Spektrometer gepumpt (Abb. 1 und 2) oder in einer weiteren zwischengeschalteten 77-K-Kühlfalle auskondensiert. Die PE-Spektren des Ausgangsproduktes Methylamin, des Zwischenproduktes *N*-Chlormethylamin – registriert bei leerem zweiten Rohrabschnitt – und des Endproduktes Methanimin (Abb. 1 und 2) erlauben, die beiden Teilschritte der Gasphasen-Reaktion kontinuierlich zu verfolgen und zu optimieren. Hingewiesen sei auf die im Vergleich zu anderen Darstellungsverfahren²⁶ erzielbare hohe Reinheit des in kondensierter Phase explosiven Monochlor-methylamins.

Das abgebildete hochaufgelöste PE-Spektrum von Methanimin (Abb. 2) ist aus zwei Teilen zusammengesetzt: Bis 12 eV entstammt es der Methylazid-Pyrolyse², da bei der Dehydrohalogenierung von *N*-Chlormethylamin der ersten n_{N} -Ionisierungsbande eine zusätzliche, anharmonische Schwingungsprogression überlagert ist. Diese läßt sich auf Verunreinigung mit einer geringen Menge NH_3 zurückführen, das unter den Reaktionsbedingungen durch eine der Aldol-Reaktion ähnliche Selbstkondensation des Methanimins gemäß (8) entstehen kann.



Die höhermolekularen Produkte werden von der Kühlfalle zurückgehalten. Im Gegensatz hierzu läßt sich Ammoniak unter den Methylazid-Pyrolyseprodukten auch bei

vollständiger Zersetzung des zunächst entstehenden Methanimins² in HCN und H_2 oberhalb von 1300 K nicht nachweisen⁴. Der Rest des PE-Spektrums von $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$ (Abb. 2) oberhalb 12 eV wurde nach der Dehydrohalogenierung von H_3CNHCl registriert, da hier die bei der Pyrolyse von $\text{H}_3\text{C}-\text{N}_3$ unter der ${}^2\pi_{\text{u}}$ -Ionisierung des abgespalteten N_2 verborgene 4. Bande bei 16.89 eV deutlicher hervortritt und die Verunreinigung durch HCN entfällt².

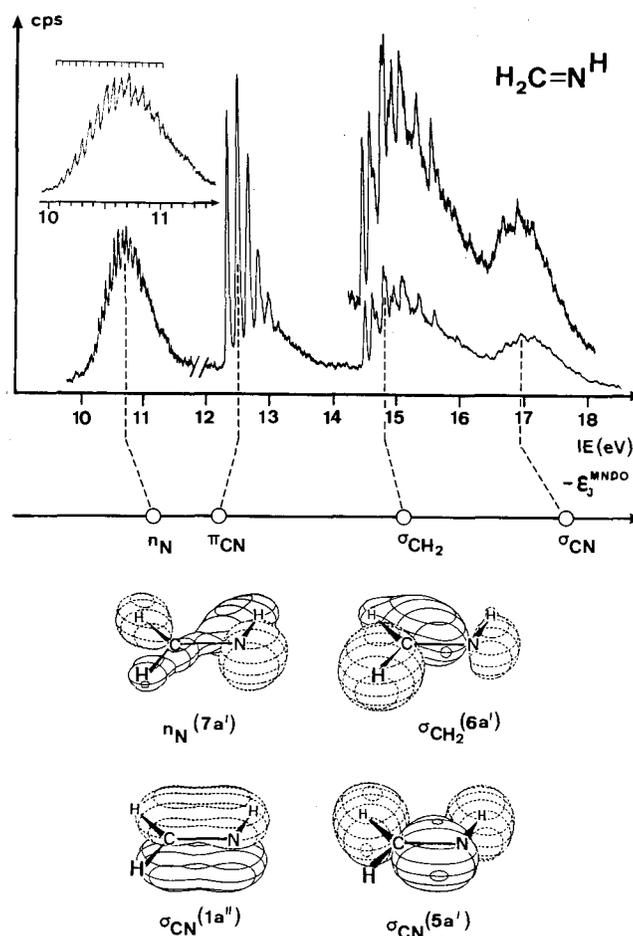


Abb. 2. He(I)-Spektrum von Methanimin; registriert bis 12 eV bei der 850-K-Pyrolyse von Methylazid² und oberhalb 12 eV nach der Dehydrochlorierung von *N*-Chlormethylamin (vgl. Text) mit Zuordnung anhand einer Geometrie-optimierten MNDO-Rechnung

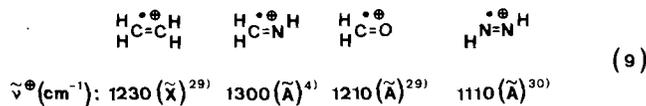
Das PE-Spektrum „reinen“ Methanimins (Abb. 2) läßt sich wie folgt diskutieren: Im He(I)-Meßbereich bis 21 eV werden nach einer nützlichen Abzähl-Regel²⁷, welche nur die n_{Element} - und $1s_{\text{H}}$ -Valenzelektronen berücksichtigt, 4 Ionisierungen erwartet und gefunden. Korrelation der vertikalen Ionisierungsenergien mit MNDO-Eigenwerten via Koopmans Theorem, $IE_n^v = -\epsilon_j^{\text{MNDO}}$, führt zu zufriedenstellender Übereinstimmung (Abb. 2 und Tab. 1). Hingewiesen sei darauf, daß eine zusätzliche ΔSCF -Berechnung, d.h. getrennte SCF-Rechnungen für Neutralkmolekül- und Radikalkation-Grundzustand mit der Neutralkmolekül-Geometrie, die erste vertikale Ionisierungsenergie, $IE_1^v = 10.62$ eV, mit $IE_1^{\text{ASCF}} = 10.66$ eV nahezu reproduziert.

Tab. 1. Adiabatische IE_n^a und vertikale IE_n^v Ionisierungsenergien sowie MNDO-Eigenwerte für $H_2C=NH$ und PE-spektroskopische Schwingungswellenzahlen der einzelnen Radikalkation-Zustände $H_2C=NH^{\oplus}$

n	Zustand	IE_n^a (eV)	IE_n^v (eV)	$-e_j^{MNDO}$ (eV)	$\tilde{\nu}^{\oplus}$ (cm^{-1})	Zuordnung	$\tilde{\nu}^{(6)}$ (cm^{-1})
1	$\tilde{X}(^2A')$	9.97	10.62	11.19 ^{a)}	500	ν_6 (CNH-Knick)	1344
2	$\tilde{A}(^2A'')$	12.33	12.49	12.13	1300	ν_4 (CN-Streck)	1638
3	$\tilde{B}(^2A')$	14.47	14.77	15.07	2350	$\nu_{2,3}$ (CH_2 -Streck)	3038 2915
4	$\tilde{C}(^2A')$	(16.0)	16.9	17.70	1350 950	ν_4 (CN-Streck) ν_3 (CH_2 -Schere)	1638 1452

^{a)} MNDO-ASCFC: 10.66 eV (vertikal) und 9.81 eV (adiabatisch).

Die aus den Berechnungen resultierende Reihenfolge der $H_2C=NH^{\oplus}$ -Zustände $n_N < \pi_{CN} < \sigma_{CH_2} < \pi_{CN}$ läßt sich durch einen Vergleich mit äquivalenten Zuständen isoelektronischer Moleküle²⁸⁾ stützen (Abb. 3): Innerhalb der durch „isobare“ Störung ${}^nEH_2 \leftrightarrow {}^{n+1}EH \leftrightarrow {}^{n+2}E$ erzeugbaren Molekülserie $H_2C=CH_2 \leftrightarrow H_2C=NH \leftrightarrow H_2C=O$ sowie $HN=NH$, in der Methanimin eines der Mittelglieder darstellt, nehmen die π -Ionisierungsenergien infolge der erhöhten effektiven Kernladung von $C=C$ über $C=N$ zu $C=O$ oder $N=N$ um jeweils etwa 1.9 eV zu. Der π -Radikalkation-Zustand ist stets der einzige seiner Symmetrierasse, und die PE-spektroskopisch bestimmten Schwingungswellenzahlen $\tilde{\nu}^{\oplus}$ der isoelektronischen Radikalkationen sind von vergleichbarer Größe, siehe (9).



Bei einer Diskussion der Radikalkation-Zustände mit A' -Symmetrie anhand von σ -Orbitalstörungen sind drei teilweise gegenläufige Effekte zu berücksichtigen:

▷ Bei Orbitalen mit großen Wasserstoff- und kleinen Zentralatom-Koeffizienten sinken bei der Ausbildung von Elektronenpaaren, d.h. bei Entfernen der Protonenladung aus dem Bereich maximaler Elektronendichte die Ionisierungsenergien (Abb. 3: $H_2C=CH_2$ $1b_{2g} \rightarrow H_2C=NH$ $7a' \rightarrow HN=NH$ $4a_g$ sowie $H_2C=NH$ $5a' \rightarrow HN=NH$ $3a_u$).

▷ Bei Orbitalen mit kleinen Wasserstoff- und großen Zentralatom-Koeffizienten überwiegt entlang der isobaren Störungsreihe die Wirkung der ansteigenden effektiven Kernladung; die Ionisierungsenergien werden erhöht (Abb. 3: $3a_g \rightarrow 6a' \rightarrow 5a_1, 3a_g$).

▷ Die Symmetrie-Verringerung vor allem bei Methanimin erschwert den Vergleich einzelner Orbitale: Wechselwirkung zwischen den insgesamt 7 gleichsymmetrischen a' -Orbitalen erklärt sowohl den vergrößerten Abstand zwischen den 3. und 4. Ionisierungsenergien wie die unerwartet große Erniedrigung der ersten Ionisierungsenergie (Abb. 3, 4: ↑).

Die π - und σ -Störungsbetrachtungen erlauben, alle Ionisierungsenergie-Änderungen in der isoelektronischen Reihe (Abb. 3) qualitativ³¹⁾ zu verstehen und bestätigen da-

mit die Zuordnung des PE-Spektrums von $H_2C=NH$ anhand von MNDO-Rechnungen (Abb. 2).

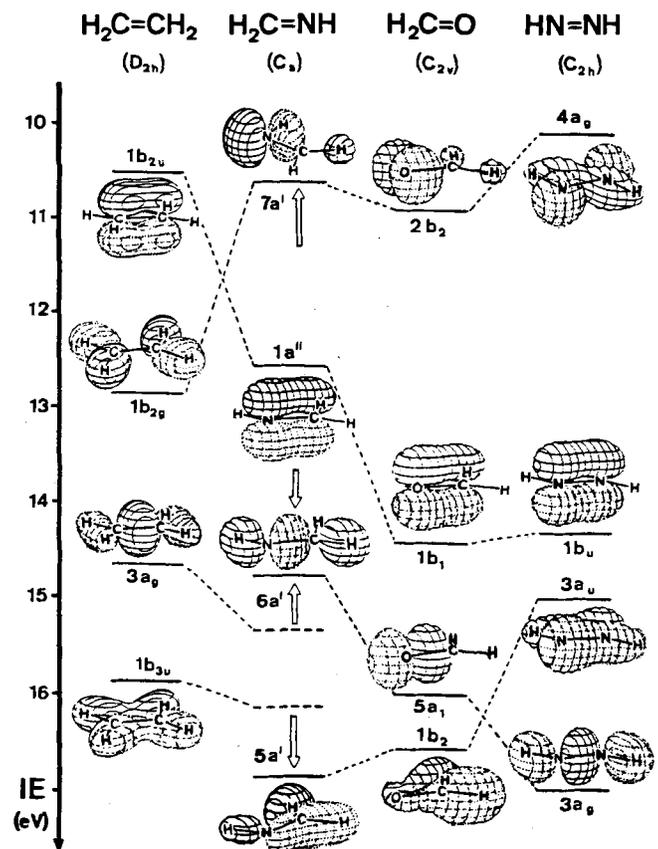
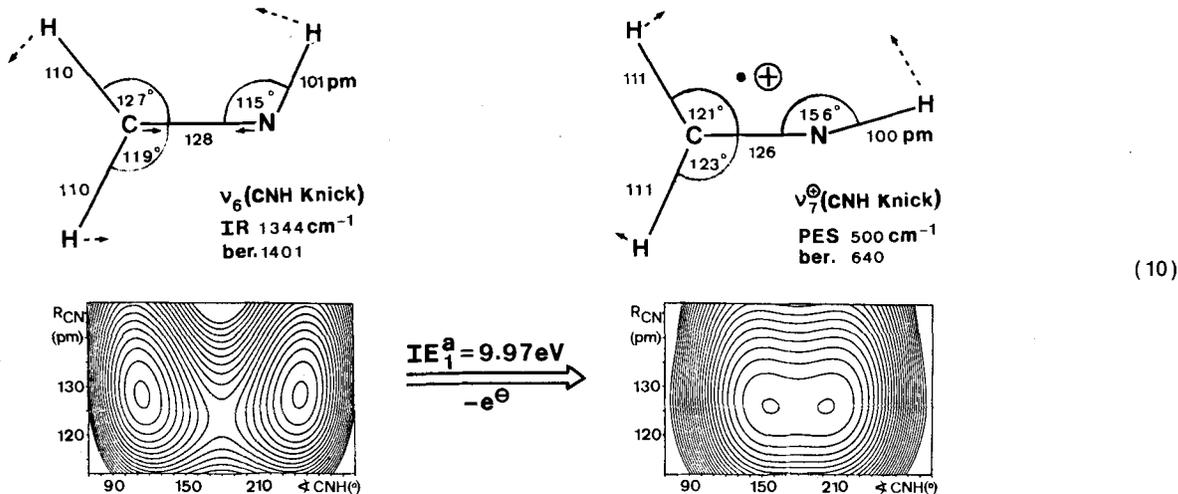


Abb. 3. Korrelation der vertikalen Ionisierungsenergien in der isobaren Störungsreihe Ethen, Methanimin, Formaldehyd und Diazen. Die einzelnen Radikalkation-Zustände sind durch Orbitaldarstellungen gekennzeichnet, die Auswirkung der Symmetrieveränderung in Methanimin ist durch Pfeile verdeutlicht (vgl. Text)

Die Zuordnung des Methanimin-PE-Spektrums (Abb. 2) läßt sich weiterhin durch die zahlreichen aufgelösten Schwingungsfeinstrukturen (Tab. 1) stützen, von denen hier als Beispiel die der ersten Bande näher diskutiert seien (Abb. 1): Die Abstände zwischen den insgesamt 16 erkennbaren Übergängen steigen anharmonisch von 400 bis auf 500 cm^{-1} und verschwinden nach $\nu = 16$ vermutlich infolge

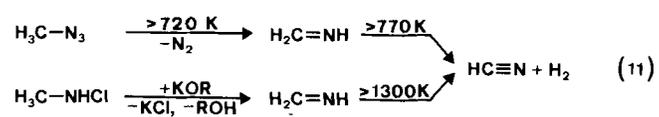


eines Radikalkation-Dissoziationsprozesses mit der adiabatischen Energiedifferenz $\Delta E_a = 1.12$ eV. Die geringe Intensität des $0 \rightarrow 0$ -Überganges und das erst bei $v = 11$ auftretende Peakhöhen-Maximum legen eine gegenüber dem Neutalmolekül erheblich veränderte Struktur des Radikalkations $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}^{\oplus}$ nahe, für die nach einer Geometrie-optimierten MNDO-Rechnung vor allem ein von 115 auf 156° aufgeweiteter HNC-Bindungswinkel vorausgesetzt wird, vgl. (10).

Gleichzeitig sinkt die für das Durchschwingen des Imin-Wasserstoffes im Neutalmolekül $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$ berechnete Inversionsbarriere von etwa 145 kJ/mol³²⁾ im Radikalkation $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}^{\oplus}$, welches noch ein Doppelminimum-Potential (10) aufweist, auf etwa 5 kJ/mol. Der nur $\approx 10^{-15}$ s dauernde vertikale Ionisierungsprozeß, bei dem die Struktur des Neutalmoleküls „eingefroren“ erhalten bleibt, führt somit offensichtlich in weit vom Potentialminimum entfernte Bereiche der $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}^{\oplus}$ -Hyperfläche, und im PE-Spektrum (Abb. 2) sollte daher die CNH-Knickschwingung dominieren, deren Normalkoordinate nach dem vertikalen Übergang am stärksten ausgelenkt ist (10), und welche die Geometrieänderung $\text{H}_2\text{C}=\text{NH} \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{NH}^{\oplus}$ einleitet³³⁾. Eine solche Zuordnung kann durch die näherungsweise MNDO-Berechnung eines harmonischen Kraftfeldes gestützt werden⁴⁾, welche für die CNH-Inversion $\tilde{\nu}^{\oplus} = 640$ cm⁻¹ liefert (10).

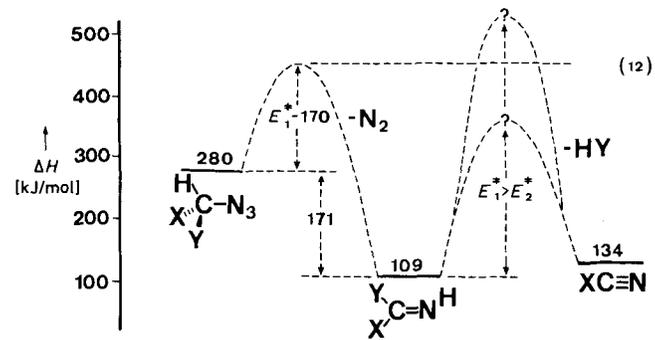
Die der $\pi_{\text{C}=\text{N}}$ -Ionisierung zugeordnete zweite Bande von Methanimin (Abb. 2) läßt 6 Übergänge $\tilde{\nu}_{\text{CN}}^{\oplus} \approx 1300$ cm⁻¹ erkennen. Wie bei den anderen Radikalkationen der isobaren Störungsreihe (9) wird die Streckschwingungsfrequenz von $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$ (Tab. 1) bei Ionisation um über 300 cm⁻¹ erniedrigt. Hiermit übereinstimmend sagen Geometrie-optimierte MNDO-Berechnungen⁴⁾ für den $\pi(^2A')$ -Radikalkationenzustand einen um 11 pm verlängerten Bindungsabstand d_{CN} voraus.

Das schwingungsfeinstrukturierte Ionisationsmuster von Methanimin erlaubt seinen Nachweis als Zwischenprodukt



der Methylazid-Pyrolyse²⁻⁴⁾ zwischen 700 und etwa 850 K; oberhalb 770 K beginnt sich unter H_2 -Abspaltung HCN als thermodynamisch günstiges Endprodukt²⁾ zu bilden.

Wird demgegenüber durch Dehydrochlorierung von H_3CNHCl dargestelltes und in Substanz isoliertes $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$ erneut verdampft, so erfolgt seine Thermolyse erst bei Gelbglut; der PE-spektroskopisch anhand der auftauchenden HCN-Ionisationsnadeln²⁾ bestimmte Temperaturunterschied beträgt über 500 K (!). Hier ist für die thermische Dehydrierung von $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$ die volle Aktivierungsenergie [(12): E_2^{\ddagger}] aufzubringen, während es durch Methylazid-Pyrolyse bereits „chemisch aktiviert“^{3,4,34)} entsteht und daher bei nur geringfügig höherer Temperatur entropiebegünstigt sofort weiter zerfällt [(12): $E_2^{\ddagger} > E_1^{\ddagger}$]. Die N_2 -Abspaltungsbarriere läßt sich aus thermodynamischen Daten zu 170 kJ/mol abschätzen^{3,34)}, und nach MNDO-Berechnungen beträgt die Reaktionsenthalpie der stark exothermen Methanimin-Bildung ebenfalls etwa 170 kJ/mol^{3,4)}.



Die Zersetzung von $\text{H}_3\text{C}-\text{N}_3$ wird im Strömungsrohr unter vermindertem Druck durchgeführt, d.h. unter angenähert unimolekularen Bedingungen, bei denen die Stoßhäufigkeit gering ist. Die im entstehenden $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$ als vibratorische, rotatorische und translatorische Energie gespeicherte Aktivierungs- und Reaktionsenthalpie von rund 340 kJ/mol kann daher nicht wie in Lösung durch häufige Kollisionen rasch „dissipiert“ werden, sondern löst wie auch bei anderen Iminen $\text{RR}'\text{C}=\text{NR}''$ meist Folgereaktionen aus: Nach PE-spektroskopischen Beobachtungen^{3,4)}

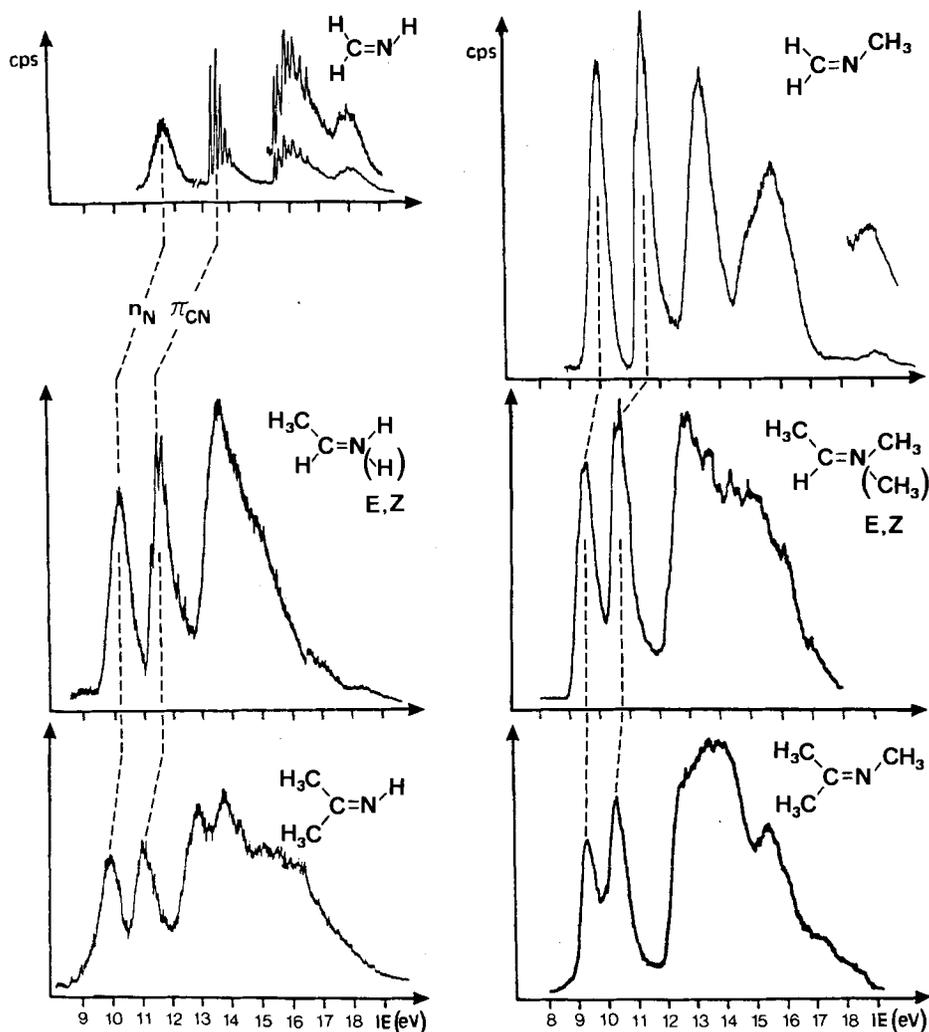
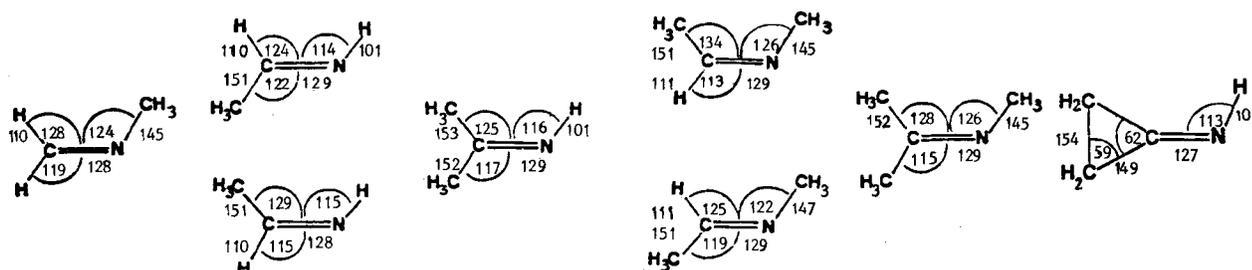


Abb. 4. Vergleich der PE-Spektren von Methanimin sowie seiner C- und N-Methyl-Derivate (vgl. Text)

Tab. 2. Vertikale Ionisierungsenergien IE_n^V (eV) und MNDO-Eigenwerte $-e_J^{MNDO}$ (eV) für Methanimine $(H_3C)_n H_{2-n} C=N(CH_3)_m H_{1-m}$ ($n = 0, 1, 2; m = 0, 1$) sowie deren MNDO-optimierte Strukturen (pm, Grad)

n/J	IE_n^V	$-e_J^{MNDO}$	IE_n^V	$-e_J^{MNDO}$ (E)	$-e_J^{MNDO}$ (Z)	IE_n^V	$-e_J^{MNDO}$	IE_n^V	$-e_J^{MNDO}$ (Z)	$-e_J^{MNDO}$ (E)	IE_n^V	$-e_J^{MNDO}$	IE_n^V	$-e_J^{MNDO}$								
1	9.90	10.66	a'	10.17	11.12	a'	11.08	a'	9.95	11.00	a'	9.50	10.41	a'	10.58	a'	9.23	10.42	a'	9.97	10.47	a'
2	11.37	11.41	a''	11.43	11.73	a''	11.78	a''	11.08	11.45	a''	10.67	11.18	a''	11.13	a''	10.25	10.99	a''	10.78	11.92	a''
3	13.35	13.51	a'	13.57	13.89	a'	13.69	a'	12.75	13.42	a'	12.9	13.29	a'	13.41	a'	12.45	13.12	a'	12.9	12.20	a'
4	14.0	14.00	a''	14.15	14.33	a'	14.99	a''	13.65	13.85	a'	13.2	14.28	a'	13.83	a''	13.35	13.46	a'	13.0	13.44	a''
5	15.7	15.88	a'	14.8	14.79	a''	15.66	a'	14.8	15.18	a'	13.5	14.50	a''	14.32	a''	13.95	13.92	a''	13.5	14.16	a'
6	16.68	16.8	a'	16.8	17.99	a'	16.69	a'	14.3	15.32	a'	14.3	15.30	a''	15.16	a''	13.95	13.96	a'	14.5	16.27	a''
7	19.15	22.35	a'	18.6	21.64	a'	22.33	a'	14.8	15.32	a'	15.1	15.79	a'	15.33	a'	14.4	14.41	a''	16.5	17.36	a'
8									16.0	16.83	a'	16.1	16.42	a'	16.85	a'	15.45	15.50	a''	18.0	20.67	a'
9									17.7	20.57	a'	-	20.65	a'	20.96	a'	15.45	15.54	a'			
10																	16.15	16.46	a'			
11																	17.4	19.48	a'			

können außer H–H auch H–CH₃ oder H₃C–CH₃ eliminiert werden, um entropiebegünstigt Nitrile R–C≡N zu bilden.

B. Methyl-substituierte Methanimine

Zur Darstellung, die insbesondere für Imine RR'C=NH mit NH-Gruppe vorteilhaft in der Gasphase unter vermindertem Druck erfolgt, bewähren sich Pyrolysen der entsprechenden Azide [(6), geeignet für **3a**, **3b**, **3c** und **3f**] oder HCl-Eliminierung aus den *N*-Chloraminen [(7), optimiert für **3a** bis **3e**]. Die PE-Spektren^{3,4,8–10,17,35,36} sowohl der NH-Derivate, einschließlich des hier erstmals beschriebenen 2-Propanimins (**3c**), wie auch der NCH₃-Verbindungen (Abb. 4) zeigen jeweils im niederenergetischen Bereich vom Rest des Spektrums deutlich abgesetzte n_N- und π_{C=N}-Banden.

Allgemein werden die n_N- und π_{C=N}-Ionisierungsenergien einfacher Imine X₂C=NX von Substituenten X = H, F, CF₃, CH₃ erheblich beeinflusst; die Bereiche umfassen für ΔIE(n_N) ≈ 4 eV^{3,4} und für ΔIE(π_{C=N}) ≈ 3.5 eV^{3,4}. Dabei kann sich die Sequenz n_N > π_{C=N} umkehren: Perfluor-Substitution von H₂C=NH ändert π_{C=N} erwartungsgemäß²⁹ nur wenig, n_N dagegen beträchtlich. F₃C-Substitution^{3,4} an N senkt n_N stärker als π_{C=N} auf etwa gleiche Energie ab; 2F₃C-Gruppen an C erniedrigen n_N und π_{C=N} relativ zu H₂C=NH um jeweils 1.3 eV! Methylsubstituenten wirken als Donatoren (vgl. Abb. 4 und Tab. 2); bei *N*-Substitution wird n_N stärker angehoben. Bei vergleichbarer hyperkonjugative Wechselwirkung π_{C=N}/π_{CH₃} für *C*- und *N*-ständige H₃C-Gruppen erklärt sich der größere Effekt von *N*-Substituenten auf die π_{C=N}-Bandenlage durch die höhere effektive Kernladung des Stickstoff-Atoms. Die Einflüsse *C*- und *N*-ständiger Methylgruppen bei Iminen RR'C=NR'' gehen auch aus bilinearen Korrelationen der vertikalen Ionisierungsenergien mit dem *N*- und *C*-Methylierungsgrad x_N und x_C hervor [Gl. (13)].

$$n_N: IE_1 = 10.56 - 0.31 x_C - 0.74 x_N; \sigma = 0.07 \text{ eV} \quad (13)$$

$$\pi_{C=N}: IE_2 = 12.42 - 0.63 x_C - 1.05 x_N; \sigma = 0.13 \text{ eV}$$

Die n_N/π_{C=N}-Aufspaltung IE₂ – IE₁ wird durch *N*-Methylierung geringfügig, durch *C*-Methylierung deutlich verringert [Gl. (14)].

$$IE_2 - IE_1 = 1.86 - 0.32 x_C - 0.14 x_N; \sigma = 0.20 \text{ eV} \quad (14)$$

Ein zusätzlicher PE-spektroskopischer Vergleich der *N*-Methylmethanimine (Abb. 4 und Tab. 2) mit höheralkylierten Derivaten ergibt, daß zusätzliche β-Methylierung die n_N- und π_{C=N}-Ionisierungsenergien gleichartig erniedrigt, und daher die n_N/π_{C=N}-Aufspaltung innerhalb der jeweiligen Verbindungsreihen in etwa konstant bleibt.

Imin	IE ₁ (n _N) (eV)	IE ₂ (π _{C=N}) (eV)	Δ = IE ₂ – IE ₁ (eV)
(H ₃ C) ₂ C=NCH ₃	9.23	10.25	1.02
(H ₃ C) ₂ C=NC ₂ H ₅	9.04	10.03	0.99
(H ₃ C) ₂ C=NCH(CH ₃) ₂	8.83	9.83	1.00
H ₂ C=NCH ₃	9.80	11.32	1.52
H ₂ C=NCH(CH ₃) ₂	9.58	11.05	1.45
H ₂ C=NC(CH ₃) ₃	9.40	10.90	1.50

Bei der α-Eliminierung von HCl aus *N*-Chlorethylamin ist infolge der Vorzugskonformation des intermediären Chloramin-Anions H₃C–H₂C–NH–Cl[⊖]K[⊕] das thermodynamisch weniger stabile¹⁹ *E*-Isomere im entstehenden Isomeren-Gemisch (70:30) bevorzugt¹². Die PE-Spektren von H₃CHC=NH und H₃CHC=NCH₃ liefern keinerlei Hinweise auf ein Vorliegen von Stereoisomeren, ein Befund, der die literaturbekannte Ähnlichkeit der Ionisierungsmuster von *E/Z*-Isomeren insbesondere im niederenergetischen Bereich (vgl. Tab. 2: MNDO-Berechnungen) weiterhin bestätigt. Die Schwingungsfeinstruktur der π_{C=N}-Bande ist nur für H₃C–HC=NH hinreichend aufgelöst; für H₂C=N–CH₃ und für (H₃C)₂C=NH sind die Progressionen gerade noch erkennbar; vgl. (16).

$\bar{\nu}_{C=N}(\text{cm}^{-1})$	H ₂ C=NH	H ₂ C=NCH ₃	H ₃ CHC=NH	(H ₃ C) ₂ C=NH
M [⊕] : $\tilde{A}(^2A'')$	1300	1230	1230	1210
M:	1638	1661	1651(<i>trans</i>) 1655(<i>cis</i>)	(?)

Der Vergleich mit Methanimin zeigt, daß Methylsubstitution im π-Zustand $\tilde{A}(^2A'')$ des Radikalkations erwartungsgemäß zum Absinken der C=N-Streckschwingungs-Wellenzahlen führt, während sie im Neutalmolekül ansteigen.

Die in Substanz isolierten methylierten Methanimine (vgl. Exp. Teil) lassen sich bis zu folgenden Temperaturen monomer handhaben: H₂C=NH bis etwa 150 K, NH-Derivate **3b** und **3c** bis etwa 200 K und die *N*-methylierten wie **3e** oder **3f** bei Raumtemperatur.

C. Cyclopropanimin

Cyclopropanimin (**3g**), das bis heute unbekanntes Stickstoff-Homologe von Methylcyclopropan und Cyclopropanon, sollte sich wie andere polymerisationsfreudige *C*-alkylierte Imine RR'C=NH nach (7) durch Chlorierung von Cyclopropylamin und anschließende Dehydrochlorierung des *N*-Chlor-Derivates in der Gasphase darstellen und PE-spektroskopisch nachweisen lassen (Abb. 5).

Die heterogene Gasphasen-Chlorierung von Cyclopropylamin in der Doppelofen-Apparatur (Abb. 1) verläuft unerwartet unter so starker Wärmeentwicklung, daß das feste *N*-Chlorsuccinimid teilweise unter Gelbfärbung zu schmelzen beginnt. Im PE-Spektrum der gasförmigen Zwischenprodukte (Abb. 5: Mitte) sind überraschenderweise die charakteristischen Ionisationsnadeln von HCN, nicht jedoch die von HCl ausgeprägt. Nach anschließender Umsetzung mit Kalium-*tert*-butylat und Ausfrieren des hierbei entstehenden *tert*-Butylalkohols sowie möglicherweise gebildeter weiterer, in der 195-K-Kühlfalle (Abb. 1) auskondensierbarer Verbindungen hinterbleibt ein Gasstrom, dessen PE-Spektrum (Abb. 5) sich mit folgenden Argumenten dem unbekanntes Cyclopropanimin zuordnen läßt:

▷ Die dem Maximum der ersten Bande entsprechende n_N-Ionisierungsenergie IE₁^v = 9.97 eV ist der von Acetonimin (H₃C)₂C=NH (Abb. 4 und Tab. 2: IE₁^v = 9.95 eV) ver-

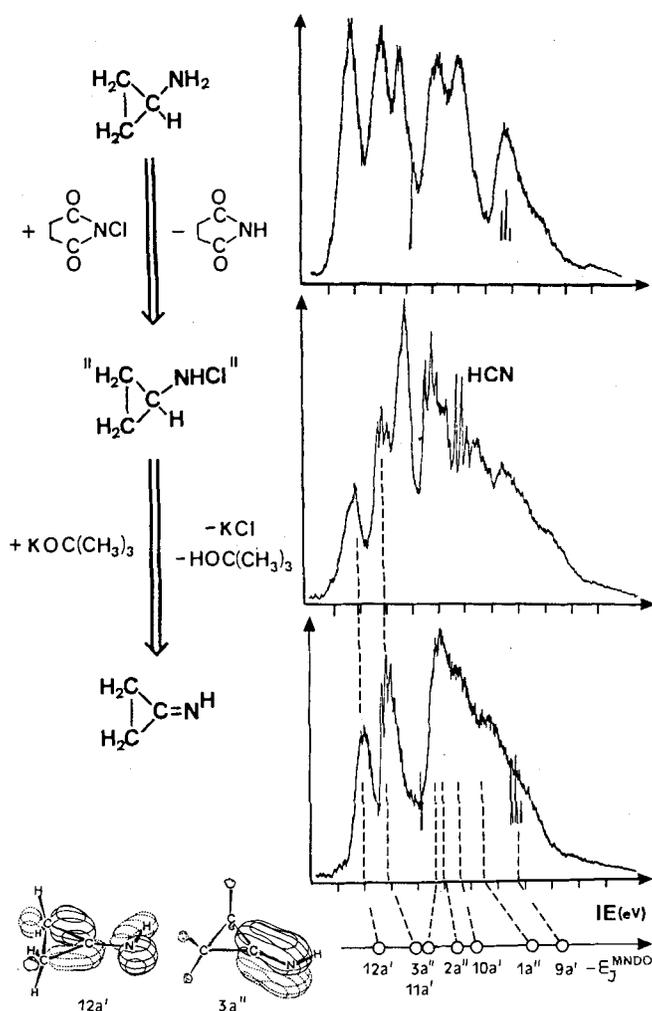


Abb. 5. PE-spektroskopischer Nachweis von Cyclopropanimin (**3g**) nach Chlorierung gasförmigen Cyclopropanamins an festem *N*-Chlorsuccinimid und Überleiten des entstehenden Produktgemisches über Kalium-*tert*-butylat

gleichbar und wird durch eine Δ SCF/MNDO-Berechnung mit $IE_1 = 9.96$ eV zufriedenstellend wiedergegeben.

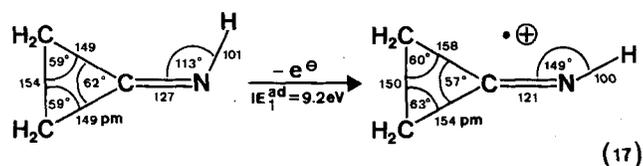
▷ Das Maximum der zweiten Bande liegt mit $IE_2^* = 10.78$ eV in dem für Imin- π_{CN} -Ionisierungen typischen Bereich (vgl. Abb. 4 und Tab. 2). Relativ zu der von $(H_3C)_2C=NH$ (Tab. 2: $IE_2^* = 11.08$ eV) ist sie erwartungsgemäß erniedrigt: Im Gegensatz zum n_N -Elektronenpaar in der Ringebene kann die C=N-Doppelbindung mit der H_2C-CH_2 -Brücke des Dreiringes hyperkonjugativ wechselwirken.

▷ Die deutlich ausgeprägte und der C=N-Streckschwingung zuzuweisende Schwingungsfineinstruktur zeigt mit $\tilde{\nu}_{C=N}^e = 1370$ cm^{-1} im Vergleich z.B. zu $H_2C=NH^{\oplus}$ (Tab. 1: $\tilde{\nu}_{C=N}^e = 1300$ cm^{-1}) die für Dreiring-Substitution zu erwartende Frequenzerhöhung³⁷.

▷ Die restlichen Banden überlappen zu einem „Ionisationsgebirge“, das sich von 12.5 bis etwa 18 eV erstreckt, dessen Kontur jedoch mit dem MNDO-Eigenwertmuster (Abb. 5 und Tab. 2) in Einklang ist.

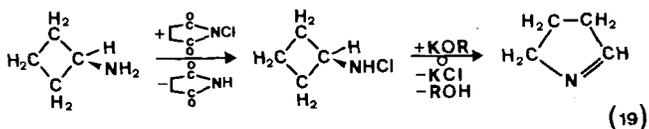
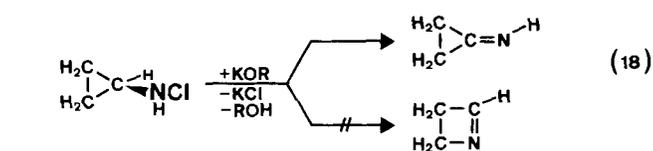
Die Struktur von Cyclopropanimin (Tab. 2) ändert sich gemäß (17) nach geometrieoptimierten MNDO-Berechnun-

gen bei Ionisation eines n_N -Elektrons in den Radikalkation-Grundzustand erheblich.



Außer der auch für andere Methanimin-Derivate vorausgesagten (10) Aufweitung des Winkels CNH und der hierdurch bedingten leichteren N-Inversion sollte in $(H_2C)_2C=NH^{\oplus}$ die CN-Bindung verkürzt und der Dreiring gestreckt sein.

Bei der HCl-Abspaltung aus *N*-Chlorcyclopropylamin an Kalium-*tert*-butylat läßt sich eine Ringerweiterung gemäß (18) zum thermodynamisch stabileren Valenzisomeren 1-Azetin durch Vergleich mit dessen literaturbekanntem PE-Spektrum²⁵) ausschließen.



Im Gegensatz hierzu entsteht aus *N*-Chlorcyclobutylamin, das durch Gasphasen-Chlorierung nach (19) dargestellt werden kann, bei KOR-Dehydrochlorierung ein Produkt, dessen nach Ausfrieren und Wiederverdampfen registriertes PE-Spektrum dem von 1-Pyrrolin⁴) gleicht.

Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Kurzlebige Moleküle“ sowie vom Land Hessen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. J. M. Denis (University Rennes) danken wir für nützliche Ratschläge.

Experimenteller Teil

He(I)-PE-Spektren: PE-Spektrometer Leybold Heraeus UPG 200²³), Auflösung zwischen 18 und 25 meV, Zählraten beim Meßdruck von etwa 10^{-2} mbar zwischen 500 und 5000 cps. Für den Eichpeak Ar ($^2P_{3/2}$) bei 15.76 eV werden maximal 10^6 cps erreicht. Die Registriergeschwindigkeiten bewegten sich zwischen 33 und 170 s/cm, d.h. zum Durchlaufen des Meßbereiches zwischen 6 und 21 eV werden 20–100 min benötigt.

Ausgangsverbindungen: Die Alkylamine **1a–e, g** sowie Cyclobutanamin sind Handelsprodukte, die gegebenenfalls durch fraktionierte Kondensation i. Vak. gereinigt wurden. Ihre Reinheit wie die der nach Literaturvorschriften hergestellten Alkylazide $H_3C-N_3^2)$, $H_3CH_2C-N_3^{38)}$, $(H_3C)_2HC-N_3^{39)}$ und $(H_3C)_3C-N_3^{40)}$ wird vorteilhaft PE-spektroskopisch kontrolliert.

Alkylazid-Pyrolysen: Hierzu dient ein Kurzweg-Ofen⁴¹), dessen Molybdän-Rohr (Länge 10 cm, Durchmesser 5 mm, beheizte Zone

2 × 25 mm, getrennt schaltbar) im Temperaturbereich bis 680 K durch nichtinduktiv gewickelte Wolframdraht-Spulen widerstandsbeheizt wird. Oberhalb 680 K wirken die Wolfram-Wendeln nach Anlegen einer zusätzlichen Beschleunigungsspannung von 3 kV als Glühkathoden einer Elektronenstoß-Heizung, mit der in Minutenfrist Temperaturen bis 1500 K erreichbar sind. Der Abstand zwischen dem Ende der Pyrolysezone und der Meßkammer des PE-Spektrometers beträgt nur 2 cm und erlaubt daher, Verbindungen mit Lebensdauern im Millisekunden-Bereich nachzuweisen.

Heterogene Gasphasen-Chlorierung von Alkylaminen: Überleiten gasförmiger Alkylamine über festes *N*-Chlorsuccinimid bei 10⁻¹ bis 10⁻² mbar Druck liefert in hohen Ausbeuten reine *N*-Chloralkylamine^{11,12}. Auch die zusätzlichen Monochlor-monoalkyl-Derivate R-NHCl, die in kondensierter Phase infolge Disproportionierung meist mit Dichloraminen RNCl₂ verunreinigt erhalten werden, lassen sich so darstellen. Das Verhältnis Monochlorierung: Dichlorierung hängt von der Länge der Reaktionszone ab; für die hier untersuchten Monoalkylamine sind in Reihenversuchen mit PE-spektroskopischer Gasanalytik die in (20) verzeichneten Zonenlängen Z für halbgefüllte Rohre mit 2 cm Durchmesser optimiert worden.

R in R-NH ₂	H ₃ C	H ₃ CH ₂ C	(H ₃ C) ₂ HC	Cyclo- propyl	Cyclo- butyl
Z(cm)	18	15	12	10	11

(20)

Zur vollständigen Umsetzung von Dialkylaminen empfehlen sich längere *N*-Chlorsuccinimid-Zonen⁴. Während der Reaktion durchwandert eine etwa 320 K warme Schicht von rund 5 cm Breite die Füllung; der *N*-Chlorsuccinimid-Verbrauch läßt sich somit „von Hand“ kontrollieren. Ausbeuten: RHNCl etwa 80% und R₂NCl 96%; einzig Cyclopropylamin zeigt ein abweichendes Verhalten (vgl. Abb. 5). Die Reinheit wird anhand der charakteristischen PE-Spektren²⁶ überprüft; geeignet sind insbesondere die n_N- und n_{Cl}-Ionisierungsenergien I_N⁺(eV) in (21).

R	R-NH ₂		R-NHCl	
	n _N	n _{Cl}	n _N	n _{Cl}
H ₃ C	9.64	9.75	11.45	11.49
H ₃ CH ₂ C	9.50	9.55	11.20	11.18
(H ₃ C) ₂ HC	9.31	9.49	11.18	11.18
Cyclopropyl	9.5	9.65	11.5	11.5

(21)

Heterogene Gasphasen-Dehydrochlorierung von *N*-Chloralkylaminen: Aus den in der Gasphase oder durch 1:1-Umsetzung des Alkylamins mit 2 N NaOCl-Lösung⁴² unter Eiskühlung in Ausbeuten bis 80% hergestellten *N*-Chloraminen kann in der Gasphase – Vorsicht beim Verdampfen! – mit starken nicht nucleophilen Feststoffbasen wie Kalium-*tert*-butylat⁴³ oder -1-adamantanolat⁴⁴ HCl abgespalten werden^{12,13}. Es entstehen in Ausbeuten bis 96% die entsprechenden Methanimin-Derivate; der mitgebildete Alkohol wird in einer nachgeschalteten Kühlfalle aus dem Gasstrom entfernt (Abb. 1: 195 K für *tert*-Butylalkohol und 275 K für 1-Adamantanol, das sich daher zur Darstellung höhersiedender Alkylamine empfiehlt). Als Nebenreaktionen werden beobachtet: Die Reduktion von RR'NCl zu RR'NH durch die tertiären Alkoholate⁴⁵ und deren „Auto-Dehydratisierung“ zu Olefinen³³, bei Iminen mit NH-Gruppen Oligomerisierung sowie Kondensation unter NH₃-Abspaltung und für Cyclobutanamin Ringerweiterung zu 1-

Pyrrrolin⁴. Die Reinheit der Methanimine RR'C=NR' läßt sich durch Tieftemperatur-¹H-NMR¹³ oder PE-spektroskopisch sicherstellen.

Kopplung von Gasphasen-Chlorierung und -Dehydratisierung in einer Doppelofen-Apparatur (Abb. 1) umgeht die Isolierung der teils zersetzlichen *N*-Chloralkylamine.

MNDO-Rechnungen sind unter voller Geometrie-Optimierung mit dem MOPAC-Programm⁴⁶ auf einem Computer VAX 11/750 durchgeführt worden. Die Orbitaldiagramme sind mit dem Programm ORBIT erzeugt und mit einem Plotter Hewlett Packard 7220 S gezeichnet worden.

CAS-Registry-Nummern

1a: 74-89-5 / 1b: 75-04-7 / 1c: 75-31-0 / 1d: 124-40-3 / 1e: 624-78-2 / 1g: 765-30-0 / 2a: 6154-14-9 / 2b: 24948-82-1 / 2c: 26245-56-7 / 2d: 1585-74-6 / 2e: 36260-79-4 / 2g: 110192-06-8 / 3a: 2053-29-4 / 3a⁺: 65130-65-6 / (E)-3b: 56003-81-7 / (Z)-3b: 56003-82-8 / 3b⁺: 75443-57-1 / 3c: 38697-07-3 / 3c⁺: 78648-96-1 / 3d: 1761-67-7 / 3d⁺: 71225-65-5 / (Z)-3e: 64611-40-1 / (E)-3e: 19885-67-7 / 3f: 6407-34-7 / 3g: 54376-32-8 / H₃CN₃: 624-90-8 / H₃CH₂CN₃: 871-31-8 / (H₃C)₂HCN₃: 691-57-6 / (H₃C)₃CN₃: 13686-33-4 / H₂C=O: 50-00-0 / HN=NH: 3618-05-1 / H₂C=CH₂: 74-85-1 / (H₃C)₃CHNHCl: 110192-07-9 / (H₃C)₂C=NC₂H₅: 1743-55-1 / (H₃C)₂C=NCH(CH₃)₂: 3332-08-9 / H₂C=NCH(CH₃)₂: 77037-04-8 / H₂C=NC(CH₃)₃: 13987-61-6 / (H₂C)₃CHNH₂: 2516-34-9 / (H₂C)₂C=NH⁺: 110192-08-0 / H₂C=CH₂⁺: 34470-02-5 / H₂C=O⁺: 54288-05-0 / HN=NH⁺: 76986-17-9 / 1-Pyrrrolin: 5724-81-2

59. Mitteilung: H. Bock, R. Dammel, D. D. DesMarteau, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 308.
- Zur Darstellung der Stammverbindung H₂C=NH durch Pyrolyse von H₃C-N₃ vgl. H. Bock, R. Dammel, L. Horner, *Chem. Ber.* **114** (1981) 220.
- Vgl. die Zusammenfassung über Alkanimine in *Die Pyrolyse von Aziden in der Gasphase*, H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* **99** (1987) 503; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 489.
- Teil der *Dissertation* R. Dammel, Univ. Frankfurt 1985.
- P. D. Godfrey, R. D. Brown, B. J. Robinson, M. Sinclair, *Astrophys. Lett.* **13** (1973) 119; vgl. auch E. Herbst, *Astrophys. J.* **205** (1976) 94.
- D. E. Milligan, *J. Chem. Phys.* **35** (1961) 1491.
- D. R. Johnson, F. J. Lovas, *Chem. Phys. Lett.* **15** (1972) 65, sowie R. Pearson jr., F. J. Lovas, *J. Chem. Phys.* **66** (1977) 4149.
- J. B. Peel, G. Willet, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **71** (1975) 1799; vgl. auch Lit.¹⁷). FT-IR-Messungen führten durch G. Duxbury, M. L. LeLerre, *J. Mol. Spectrosc.* **92** (1982) 326, oder *J. Chem. Soc., Faraday Disc.* **71** (1981) 97, sowie M. Allegrini, J. W. C. Johns, A. R. W. McKellar, *J. Chem. Phys.* **70** (1979) 2829; vgl. auch Lit.¹⁶).
- Zur Bildung von Methanimin bei der Pyrolyse von Methylhydrazin vgl. M. Grimm, *Diplomarbeit*, Univ. Frankfurt 1981.
- R. Schulz, A. Schweig, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **28** (1982) 33.
- B. Brailon, M. C. Lasne, J. L. Ripoll, J. M. Denis, *Nouv. J. Chim.* **6** (1981) 121.
- J. C. Giuillemain, J. M. Denis, *Angew. Chem.* **94** (1982) 715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 690; *Angew. Chem. Suppl.* **1982** 1515.
- Zusammenfassende Darstellungen über Imine finden sich z. B. in *The Chemistry of the C=N Double Bond* (Z. Rapport, Ed.), Interscience Publ., London 1970, oder S. R. Sandler, W. Caro, *Organic Functional Group Preparations*, S. 246 ff., Academic Press, New York 1971.
- Zur Chemie der „Aldehyd-Ammoniak“ vgl. z. B. A. T. Nielsen, R. L. Atkins, D. W. Moore, R. Scott, D. Mallory, J. M. LaBerge, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 3288, oder A. T. Nielsen, D. W. Moore, M. D. Ogan, R. L. Atkins, *ibid.* **44** (1979) 1678.
- R. Tiollais, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **14** (1947) 708.
- K. Hashigushi, Y. Hamada, M. Tsuboi, Y. Koga, S. Kondo, *J. Mol. Spectrosc.* **105** (1984) 81.

- ¹⁷ Zu den PE-Spektren durch Retrotrimerisierung erhaltener Alkanimine vgl. D. C. Frost, B. McDonald, C. A. McDowell, N. P. C. Westwood, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **14** (1978) 379.
- ¹⁸ J. Demaison, J. Burie, J. M. Denis, B. P. van Eyck, *J. Mol. Spectrosc.* **107** (1984) 250.
- ¹⁹ J. Meier, F. Akerman, H. H. Günthard, *Helv. Chim. Acta* **51** (1968) 1686; vgl. auch I. Stolkin, T. K. Ha, H. H. Günthard, *Chem. Phys.* **21** (1977) 327.
- ²⁰ M. Sugie, H. Takeo, C. Matsumura, *Chem. Phys. Lett.* **113** (1985) 140.
- ²¹ H. Bock, R. Dammel, S. Aygen, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7681; vgl. auch Lit.²⁴⁾
- ²² J. C. Guillemin, J. M. Denis, M. C. Lasne, J. L. Ripoll, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 228.
- ²³ H. Bock, B. Solouki, *Angew. Chem.* **93** (1981) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 427.
- ²⁴ J. C. Guillemin, J. M. Denis, A. Lablache-Combier, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 468.
- ²⁵ R. Dammel, H. Bock, J. M. Denis, *Chem. Phys. Lett.* **102** (1983) 239.
- ²⁶ E. Nagy-Felsobuki, J. B. Peel, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **74** (1978) 1927.
- ²⁷ Vgl. z. B. H. Bock, B. G. Ramsey, *Angew. Chem.* **85** (1973) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 734.
- ²⁸ Vgl. hierzu H. Bock, *Angew. Chem.* **89** (1977) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 613.
- ²⁹ Vgl. z. B. C. R. Brundle, M. B. Robinson, N. A. Kuebler, H. Basch, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 1451.
- ³⁰ D. C. Frost, S. T. Lee, C. A. McDowell, N. P. C. Westwood, *Chem. Phys. Lett.* **30** (1975) 26.
- ³¹ Zum Vergleich äquivalenter Radikalkation-Zustände chemisch verwandter Moleküle ist einschränkend auf „nicht-adiabatische“ Effekte hinzuweisen, z. B. wird die Struktur der 2. PES-Bande von Ethen und damit die vertikale Ionisierungsenergie in seinen $\tilde{A}(^2B_{2g})$ -Zustand durch vibronische Kopplung²¹⁾ beeinflusst; H. Köppel, L. S. Cederbaum, S. S. Shaik, *Angew. Chem.* **95** (1983) 221; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 210.
- ³² Ab-initio-Rechnungen ohne Schwingungskorrektur liefern vergleichbare Inversionsbarrieren, vgl. z. B. T. J. Lang, G. J. Wolber, R. D. Bach, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 3279, oder J. A. Pople, K. Raghavachari, M. Frisch, J. S. Binkley, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6389.
- ³³ Vgl. hierzu J. W. Rabalais *Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, New York 1977, und dort zitierte Literatur.
- ³⁴ Vgl. z. B. die Zusammenfassung *Chemical Activation* in C. Wentrup *Reactive Molecules*, S. 225f. und dort zitierte Literatur, Wiley Sons, New York 1984.
- ³⁵ Zum PE-Spektrum von $H_3CCH=NCH_3$, vgl. E. Haselbach, J. A. Hashmall, E. Heilbronner, V. Hornung, *Angew. Chem.* **81** (1969) 897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 882, sowie *Helv. Chim. Acta* **53** (1970) 684.
- ³⁶ Zum PE-Spektrum von *N*-Methylpropanimin vgl. *Dissertation* H. Bergmann, Univ. Frankfurt 1972.
- ³⁷ Vgl. z. B. Methylencyclopropan mit $\tilde{\nu}_{CC} = 1780\text{ cm}^{-1}$ relativ zu Ethen mit $\tilde{\nu}_{CC} = 1623\text{ cm}^{-1}$.
- ³⁸ Vgl. C. Grundmann in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Eds.), Stickstoff, Bd. X/3, S. 777f., Thieme Verlag, Stuttgart 1965.
- ³⁹ Vgl. G. O. Olah, D. J. Donovan, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 864.
- ⁴⁰ Vgl. J. A. Miller, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2959, oder R. A. Abramovitch, E. P. Kyba, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 480.
- ⁴¹ Vgl. B. Solouki, H. Bock, R. Appel, A. Westerhaus, G. Becker, G. Uhl, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3748.
- ⁴² Vgl. H. Bock, K. L. Kompa, *Chem. Ber.* **99** (1966) 1347, 1357, 1361, oder *Z. Anorg. Allg. Chem.* **332** (1964) 238.
- ⁴³ Alkali-Salze tertiärer Alkohole sind unter den Reaktionsbedingungen weitgehend stabil; bei Verwendung von Kalium-*tert*-butylat läßt sich das „Auto-Dehydratisierungsprodukt“ Isobuten PE-spektroskopisch nur in Spuren nachweisen.
- ⁴⁴ Vgl. C. A. Brown, *Synthesis* **1974**, 427.
- ⁴⁵ Zu den literaturbekanntesten reduzierenden Eigenschaften tertiärer Alkoholate vgl. R. A. Bartsch, J. Zavada, *Chem. Rev.* **80** (1980) 453, und dort zitierte Literatur.
- ⁴⁶ Das MNDO-Rechenverfahren und seine Parametrisierung beschreiben M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899; wir danken Professor Dewar für die Überlassung der MNDO- und MOPAC-Programmpakete. SCF/CI-Rechnungen werden mit einem MCI/MNDO-Verfahren durchgeführt (B. Roth, *Dissertation*, Univ. Frankfurt 1983). MNDO-Ergebnisse für Moleküle mit den Elementen H, C, N, O werden von M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4970, vergleichend diskutiert.

[47/87]