

- [8] V. PRELOG, *Pure appl. Chemistry* **6**, 545 (1963).
 [9] J. D. DUNITZ in J. D. DUNITZ & J. A. IBERS, «*Perspective in Structural Chemistry*», Bd. II, Wiley, New York-London-Sidney(im Druck).
 [10] W. KLYNE & V. PRELOG, *Experientia* **16**, 521 (1960).
 [11] J. A. VÖLLMIN, I. OMURA, J. SEIBL, K. GROB & W. SIMON, *Ielv.* **49**, 1768 (1966).
 [12] H. L. GOERING, W. D. CLOSSON & A. C. OLSON, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 3507 (1961); M. V. SCHANTZ, S. JUVONEN & R. HEMMING, *J. Chromatogr.* **20**, 618 (1965); H. E. VROMAN & CH. F. COHEN, *J. Lipid Res.* **8**, 150 (1967).
 [13] H. A. STAAB & G. WALTHER, *Liebigs Ann. Chem.* **657**, 98 (1962).

192. Herstellung von Iminen durch Gasphasen-Pyrolyse: N-Methyl-äthylidenimin

von J. Meier, F. Akermann¹⁾ und Hs. H. Günthard

Laboratorium für physikalische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(5. IX. 68)

Summary. N-methyl-ethylidenimine ($\text{CH}_3\text{-CH=N-CH}_3$) was obtained by pyrolysis of 2-methylaziridine ($\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-NH}$) in a gas phase flow system, using quartz as a catalyst. Pyrolysis of aziridine ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$) gave mainly N-methyl-methylenimine ($\text{CH}_2\text{=N-CH}_3$). Under the conditions used in this work, pyrolysis of both compounds surprisingly showed cleavage of the CC-bond in the three-membered ring. No monomeric ethylidenimine ($\text{CH}_3\text{-CH=NH}$) could be isolated by pyrolysis of trimeric ethylidenimine (2,4,6-trimethyl-hexahydro-1,3,5-triazine), whereas N-vinyl-ethylidenimine ($\text{CH}_3\text{-CH=N-CH=CH}_2$) could be identified as one of the pyrolysis products. NMR. data for N-methyl-ethylidenimine and N-vinyl-ethylidenimine are given for identification purposes.

1. Einleitung. – Die Struktur niedriger aliphatischer Imine ist gegenwärtig noch wenig erforscht, da sie sich unter Normalbedingungen rasch zu Polymeren kondensieren. Insbesondere ist bisher nur ein einziges Imin spektroskopisch eingehender studiert worden, nämlich $\text{CH}_2\text{=NCH}_3$ [1] [2]. Dagegen konnten bisher die Teilchen $\text{CH}_2\text{=NH}$ und $\text{CH}_3\text{CH=NH}$ unseres Wissens nicht isoliert und näher untersucht werden.

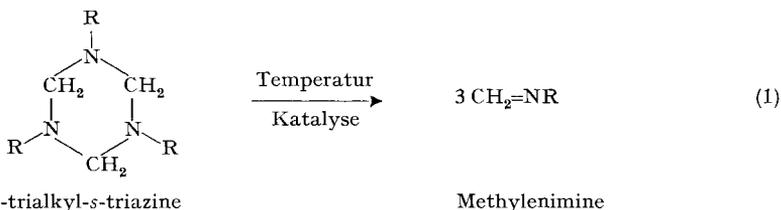
Im Rahmen eines spektroskopischen Forschungsprogrammes über Rotationsbarrieren und Molekelstruktur von einfachen Iminen führten wir eine Reihe von Experimenten zur Darstellung von Iminen durch Pyrolyse von Aziridinen und Trimeren von Iminen durch. Über die Pyrolyse von Aziridinen, meist in flüssiger Phase oder in Lösungen, ist schon mehrfach berichtet worden [3]; dabei wurde meist die Ansicht vertreten, dass die Pyrolyse zur Spaltung der CN-Bindung führt. Spaltung der CC-Bindung wird vielfach als Ausnahme und als abhängig von dem Vorhandensein von Phenylgruppen [4] und elektronaffinen Substituenten [5] am Kohlenstoff angesehen.

In dieser Arbeit fanden wir, dass die thermische Zersetzung von Aziridin (Äthylenimin) und 2-Methylaziridin (Propylenimin) in der Gasphase bei niedrigen Drücken zu

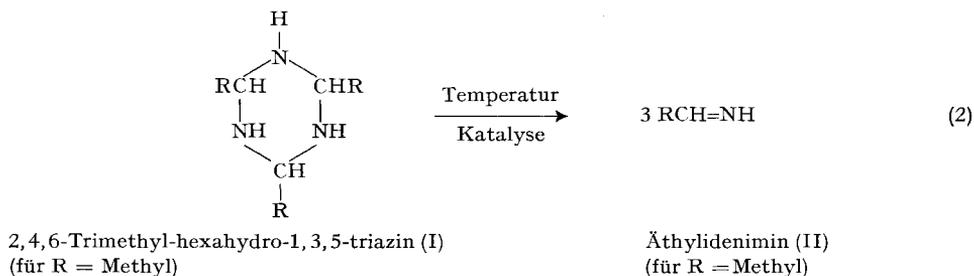
¹⁾ Diplomarbeit ETH Zürich 1968.

den SCHIFF'schen Basen $\text{CH}_2=\text{NCH}_3$ und $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{NCH}_3$ respektive führt, also unter Spaltung der CC-Bindung verläuft.

In Analogie zur bekannten Pyrolyse von Trimeren von Aldehyden (Trioxyalkylenen) sollte die thermische Zersetzung von trimeren Iminen und SCHIFF'schen Basen zu Monomeren führen. ANDERSON [6] beschrieb die Herstellung von Methyleneiminen durch Pyrolyse von Hexahydro-1,3,5-trialkyl-s-triazinen:



In älteren Arbeiten haben DELÉPINE [7], STRAIN [8] und SPRUNG [9] über Versuche berichtet, Äthylidenimine durch Pyrolyse von Trimeren darzustellen:



In dieser Arbeit berichten wir über ähnliche Experimente; diese ergaben indessen, im Gegensatz zu den eben zitierten Veröffentlichungen, dass Äthylidenimine nicht gebildet werden und immer mehr oder weniger Ammoniak abgespalten wird. Ähnliche Beobachtungen machen auch RUSSO & CAPRIO [10].

2. Experimentelles. – 2.1. *Apparatives:* Die Pyrolyse-Apparatur bestand im wesentlichen aus drei Teilen: einem Einlass-System, der eigentlichen Pyrolysekammer und einer Untersuchungseinheit für die Analyse der Produkte. Die Pyrolysekammer bestand aus einem Pyrexrohr, das mit einem Katalysator gefüllt werden konnte und das von aussen geheizt und auf einer bestimmten Temperatur gehalten werden konnte. Der Katalysator wurde vor Beginn der Versuche immer im evakuierten System ausgeheizt, um Hydrolyse zu verhindern. Im Einlass-System wurden die Edukte in Gasphase gebracht und ins Pyrolyserohr eingeleitet. Die Produkte wurden nach der Pyrolyse entweder in einer Kühlfalle gesammelt und spektroskopisch mit IR., MS. und NMR. analysiert oder direkt im «Flow»-System durch eine IR.-Gaszelle geleitet. Der Druck im Pyrolyserohr konnte durch ein Vakuumssystem ständig kontrolliert und auf tiefen Werten (< 10 Torr) gehalten werden. Die IR.-Spektren wurden auf einem PERKIN-ELMER PE 225, die NMR.-Spektren auf einem VARIAN DA 60-IL und die Massenspektren auf einem HITACHI-PERKIN-ELMER RMU/60 aufgenommen.

2.2. *Pyrolyse von Aziridinen:* Die untersuchten Aziridine besaßen einen genügenden Dampfdruck bei Raumtemperatur, so dass ihr Einlass ins evakuierte Pyrolyserohr mit einem Nadelventil geregelt werden konnte. Die ideale Pyrolysetemperatur wurde ermittelt, indem die Temperatur des Katalysators so lange verändert wurde, bis das IR.-Spektrum der Pyrolyseprodukte im «Flow»-System das beste Verhältnis von pyrolysiertem zu unpyrolysiertem Aziridin zeigte. Als Katalysa-

tor hatte sich Quarzwatte bewährt. Als Edukte wurden Aziridin (Äthylenimin, monomer) *puriss.* und 2-Methylaziridin (Propylenimin) *purum* der FLUKA AG verwendet, nach einmaliger Destillation im Vakuum. Zur analytischen Unterscheidung der Produkte $\text{CH}_2=\text{N}-\text{CH}_3$ und $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{NH}$ wurden diese hydrolysiert zu den entsprechenden Aldehyden und diese als 2,4-Dinitrophenylhydrazone untersucht. N-Methyl-äthylidenimin ($\text{CH}_3-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_3$) wurde zum Vergleich der Spektren des pyrolytisch erzeugten N-Methyl-äthylidenimines auch klassisch hergestellt durch Kondensation von Acetaldehyd und Methylamin [11].

2.3. *Pyrolyse von trimerem Äthylidenimin (I)*: I wurde hergestellt durch Entwässern von Acetaldehyd-Ammoniak [8]. Als Trocknungsmittel wurde anstelle von konz. Schwefelsäure LINDE Molecular Sieve 4 A verwendet. Im Inlass-System wurde I langsam bis ca. 100°C erwärmt, unter konstantem Wegpumpen der Gase durchs Pyrolyserohr. Als Katalysatoren wurden Glaswatte, Quarzsand, Quarzwatte, Aluminiumoxid und Borphosphat (BPO_4) verwendet. Die Temperaturen im Pyrolyserohr wurden von 200° bis 600°C variiert.

3. Resultate. – 3.1. *Pyrolyse von Aziridinen*

Tabelle 1. *Thermische Zersetzung von Aziridinen in der Gasphase*

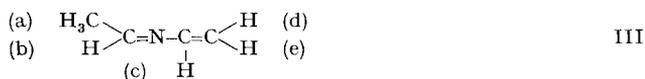
Aziridin	Bedingungen: Katalysator = Quarzwatte, Temperatur	Produkte
Äthylenimin	$< 510^\circ\text{C}$	Äthylenimin
	$510^\circ \dots 535^\circ\text{C}$	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{NH}$ ($< 20\%$), $\text{CH}_2=\text{N}-\text{CH}_3$ ($> 80\%$)
	$> 535^\circ\text{C}$	CH_4 , NH_3 , $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, Rückstände
2-Methylaziridin	$510^\circ \dots 535^\circ\text{C}$	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_3$ ($> 90\%$)

3.2. *Pyrolyse von trimerem Äthylidenimin (I)*. Die Resultate früherer Arbeiten über die Depolymerisation von trimerem Äthylidenimin (I) zu Äthylidenimin (II) konnten nicht bestätigt werden [8]. Die nachstehende Zusammenstellung zeigt die Ergebnisse verschiedener Gruppen von Experimenten.

Tabelle 2. *Depolymerisation von trimerem Äthylidenimin (I) in Gasphase*
(Druck < 10 Torr)

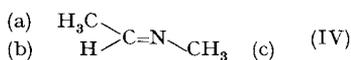
Bedingungen: Temperatur	Katalysator	Produkte
$< 200^\circ\text{C}$	Quarzwatte	Isomere von I, evtl. nicht cyclisch; Rückbildung von I innerhalb Min. bis Std.
$250-350^\circ$	Quarzwatte oder Borphosphat	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}=\text{CH}_2$, NH_3 , höher-molekulare Produkte
$300-400^\circ$	Alox	α -Picolin, NH_3 höher-polymere Produkte, Rückstände
$> 400^\circ$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	CH_4 , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, NH_3 , höher-polymere Produkte

3.3. *Kernresonanzspektren von Iminen*. Die Protonenresonanzspektren von zwei der in dieser Arbeit als Pyrolyseprodukte erhaltenen Imine wurden näher untersucht, da bisher keine Daten darüber publiziert wurden. Alle Daten beziehen sich auf Lösungen in CDCl_3 und sind nach der Konvention des VARIAN-Kataloges [12] gegeben.

3.3.1. *N-Vinyl-äthylidenimin (III)*


Chem. Verschiebungen	Kopplungskonstanten
$\delta_a = 2,04$ ppm	$J_{ab} \approx 5$ Hz
$\delta_b = 7,72$ ppm	$J_{cd} \approx 15$ Hz
$\delta_c = 6,74$ ppm	
$\delta_d = 5,30$ ppm	$J_{ce} \approx 7$ Hz
$\delta_e = 4,89$ ppm	alle übrigen Kopplungskonstanten sind kleiner als 2 Hz

3.3.2. *N-Methyl-äthylidenimin (IV)*. Das Spektrum dieses Imins wurde als A_3B_3X -System mit einem LAOKOON-II-Programm analysiert. Gute Übereinstimmung von experimentellem und berechnetem Spektrum wird mit folgenden Konstanten erhalten:

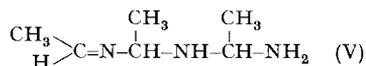


Chem. Verschiebungen	Kopplungskonstanten
$\delta_a = 1,86$ ppm	$J_{ab} = 4,75$ Hz
$\delta_b = 7,59$ ppm	$J_{ac} = 1,50$ Hz
$\delta_c = 3,15$ ppm	$J_{bc} = 1,40$ Hz

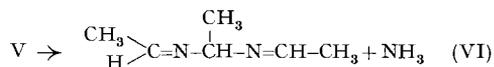
3.4. *Bemerkungen zur Polymerisation der Imine*. Sowohl in Gasphase wie in Flüssigkeit und Lösung kondensieren sich die Verbindungen III und IV zu höher siedenden Polymeren und Kondensationsprodukten, oder sie reagieren leicht mit Spuren von Feuchtigkeit an Glaswänden unter Hydrolyse zu Acetaldehyd. In flüssiger Phase bei Raumtemperatur sind sowohl III als IV nur wenige Stunden stabil. In Gasphase bei Drücken unter 20 Torr bleibt III einige Tage, IV einige Wochen unverändert. *N*-Methyl-äthylidenimin (IV) kondensiert sich dabei langsam auf die Gefässwände, wobei CH_3NH_2 neu in der Gasphase festgestellt werden kann. Am besten kann *N*-Methyl-äthylidenimin als Flüssigkeit bei mindestens -40° in der Kühltruhe aufbewahrt werden, ohne sich merklich zu kondensieren. Die Beobachtung, dass IV gegenüber III stabiler ist, stimmt mit der Aussage von TROLLAIS [11] überein, dass Imine mit zusätzlichen Doppelbindungen instabiler sind.

4. **Diskussion.** – Die Resultate der Dissoziationsversuche mit trimerem Äthylidenimin (I) zeigen, dass seine Zersetzung nicht so einfach zum Monomeren II verläuft, wie im Schema (2) und von STRAIN [8] postuliert. Dies geht aus der Tatsache hervor, dass trotz grosser Variation der Temperatur-, Katalysator- und Druckbedingungen bei der Dissoziation keine Bedingungen gefunden worden sind, unter denen kein NH_3 abgespalten wird. Die «klare, viskose Flüssigkeit» [8], die bei der Dissoziation von I entsteht und die erst nach Tagen in der ursprünglichen trimeren Form auskristallisiert, wurde von STRAIN für das monomere Äthylidenimin ($\text{CH}_3\text{-CH=NH}$) gehalten.

Das Massenspektrum ergibt aber sofort, dass es sich hierbei um eine trimere, allenfalls höher polymere Form handelt. Als eine solche kann man sich eine Kettenform V vorstellen:



Dieses Isomere dürfte ziemlich instabil sein und durch NH_3 -Abspaltung in das Imin VI übergehen, das von RUSSO & CAPRIO [10] vorgeschlagen worden ist:



Der starke Massenpik 112 im Massenspektrum von I deutet ebenfalls auf die Bildung von VI bei der Dissoziation hin. Im IR.-Spektrum des Dissoziationsproduktes tritt eine starke Absorptionsbande bei 1662 cm^{-1} auf (1660 cm^{-1} bei [10]). Diese ist jedoch allein kein genügender Beweis für das Vorhandensein einer Form VI [10], da auch das Spektrum von I im flüssigen Zustande eine starke Bande bei 1662 cm^{-1} aufweist. Man darf daher V mit einer C=N-Bindung als erste Dissoziationsstufe von trimerem Äthylidenimin (I) annehmen.

Weiter kann man annehmen (vgl. Tab.2), dass das bei höherer Temperatur beobachtete Dissoziationsprodukt N-Vinyl-äthylidenimin (III) durch Abspaltung von $\text{CH}_3\text{---CH=NH}$ aus (VI) entsteht. Das Imin $\text{CH}_3\text{---CH=NH}$ wurde zwar nicht als Dissoziationsprodukt nachgewiesen, aber mit der in dieser Arbeit verwendeten Experimentiertechnik sind kurzlebige Spaltprodukte nicht nachweisbar. Da im Massenspektrum der Rückstände der Pyrolyse Pike mit Masse > 129 erscheinen, treten sehr wahrscheinlich kurzlebige Spaltprodukte auf, die zu höheren Polymeren führen.

Wie in Tabelle 2 aufgeführt, erscheint bei Temperaturen $> 300^\circ$ unter den Pyrolyseprodukten von trimerem Äthylidenimin (I) α -Picolin. Dies zeigt, dass die von SPRUNG [9] für Propylidenimin beschriebene TSCHITSCHIBABIN'sche Reaktion auch bei Äthylidenimin auftreten kann.

Pyrolyseversuche mit Aziridinen wurden bis jetzt hauptsächlich in flüssiger Phase und in unpolaren Lösungsmitteln bei Temperaturen $< 230^\circ$ ausgeführt [3]. Unsere Resultate der Aziridin-Pyrolyse in Gasphase bei Temperaturen $> 500^\circ$ zeigen, dass auch ohne das Vorhandensein von Phenylgruppen [4] oder elektronaffinen Substituenten [5] eine Spaltung der CC-Bindung im Aziridinring möglich ist. N-Methyl-äthylidenimin (IV) kann durch Pyrolyse von 2-Methylaziridin einfach und frei von H_2O - und CH_3NH_2 -Verunreinigungen hergestellt werden. Diese Methode ist der konventionellen Methode durch Kondensation von Acetaldehyd und Methylamin [11] erheblich überlegen, da bei den Reinigungs- und Destillieroperationen das reaktive N-Methyl-äthylidenimin zum Teil kondensiert und polymerisiert wird. Ob es sich bei dem durch Pyrolyse erhaltenen Imin um die *cis*- oder *trans*-Form handelt, ist noch nicht eindeutig geklärt. Die Kopplungskonstante J_{bc} von $1,40 \text{ Hz}$ deutet eher auf die *trans*-Form hin, vorausgesetzt dass diese Kopplungskonstante ähnlich spezifisch ist wie in den entsprechenden *cis*- und *trans*-substituierten Propenen [13]. Eine endgültige Klärung der geometrischen Isomerie hoffen wir mittels Mikrowellen- und Schwingungs-Spektren geben zu können.

Wir danken der Firma SANDOZ AG und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 4621) für die Unterstützung dieser Arbeit. Ferner danken wir den Herren H. J. FRÖHLIN und Dr. J. SEIBL für die Messung der NMR.- und Massenspektren.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. HINZE & R. F. CURL, J. Amer. chem. Soc. *86*, 5068 (1964).
 [2] K. V. L. N. SASTRY & R. F. CURL, J. chem. Physics *41*, 77 (1964).
 [3] P. A. GEMBITSKII, N. M. LOIM & D. S. ZHUK, Russian chem. Review *35*, 105 (1966).
 [4] A. WEISSBERGER, 'Heterocyclic Compounds with Three- and Four-membered Rings', vol. I, p. 524, Interscience Publishers, New York, 1964.
 [5] R. HUISGEN, Helv. *50*, 2421 (1967).
 [6] J. L. ANDERSON, US. Patent Office Nr. 2729679 und 2729680 (1956).
 [7] M. M. DELÉPINE, Ann. Chim. [7] *16*, 103 (1899); C. r. hebd. Séances Acad. Sci. *125*, 951 (1897).
 [8] H. H. STRAIN, J. Amer. chem. Soc. *54*, 1221 (1932).
 [9] M. M. SPRUNG, Chem. Reviews *26*, 297 (1940).
 [10] G. RUSSO & V. CAPRIO, Chim. e Ind. (Milano) *49* (12), 1313 (1967).
 [11] R. TIOLLAIS, Bull. Soc. chim. France *1947*, 708.
 [12] NMR. Spectra Catalog, VARIAN ASSOCIATES, Palo Alto, California, Vol. 1 (1962).
 [13] E. B. WHIPPLE, J. H. GOLDSTEIN & G. R. MCGLURE, J. Amer. chem. Soc. *82*, 3811 (1960).

193. Über die Wertigkeit des Kobalts in Azofarbstoffkomplexen

von C. Wittwer

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel

(20. V. 68)

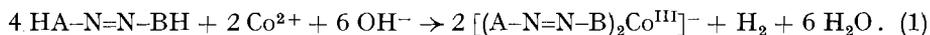
Summary. The Co^{II}-azocomplexes (1:2) have been prepared and the conditions for their existence are defined. The oxidation to the Co^{III}-complex by either oxygen or by the dyestuff itself is described. In the case of dyestuff-oxidation, the azo group is reduced to the respective amines. The formation of Co^{III}-azocomplexes in a technical scale by metallizing with Co^{II}-salts is discussed.

1. Verschiedene Reaktionstypen. – Kobalt bildet bekanntlich mit zur Komplexbildung geeigneten Azofarbstoffen Komplexe, in denen 1 dreiwertiges Kobaltatom [1] auf 2 Azofarbstoff-Molekeln kommt.

Für die Frage, auf welchem Wege die Oxydation zur 3-wertigen Stufe bewerkstelligt wird, wenn man Co^{II}-Salze mit Azofarbstoffen reagieren lässt, hat man u. W. bisher kein besonderes Interesse aufgebracht. Allerdings fand bereits 1938 PFITZNER [2], dass in diesem Fall Co^{III}-Komplexe unter gleichzeitiger teilweiser Reduktion des Azofarbstoffs erhalten werden.

Als Oxydationsmittel können aber vorerst folgende Substanzen des Reaktionsmilieus in Betracht gezogen werden, mit denen sich die untenstehenden plausiblen Redoxgleichungen formulieren lassen.

Oxydation durch das Reaktionsmedium unter Entwicklung von Wasserstoff:



HA-N=N-BH ist ein beliebiger Azofarbstoff mit beidseitig *o*-ständigen, zur Komplexbildung geeigneten Substituenten, wobei H den Wasserstoff der komplexbildenden Gruppen, der bei der