

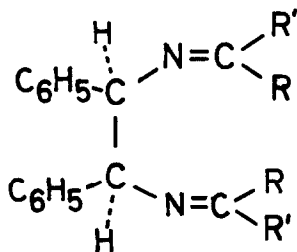
UNTERSUCHUNGEN ÜBER SCHIFF'SCHE BASEN IV ¹⁾;
PROTONENRESONANZ-UNTERSUCHUNGEN ZUR SYN-ANTI-ISOMERIE
BEI SCHIFF'SCHEN BASEN

Heinz A. Staab, Fritz Vögtle und Albrecht Mannschreck
Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received 26 January 1965)

Vielfältige Bemühungen, bei Schiff'schen Basen ebenso wie bei Oximen und Hydrazonen syn-anti-Isomere nachzuweisen, hatten erst in den letzten Jahren und nur bei einigen besonderen Vertretern dieser Verbindungsklasse erste Erfolge: D.Y. Curtin und Mitarbeiter ²⁾ fanden, daß bei Iminen substituierter Benzophenone in Lösung ein Gleichgewicht zwischen syn- und anti-Formen besteht, das sich bei N-Aryliminen sehr viel schneller einstellt als bei N-Alkyliminen; S.C. Bell und Mitarbeitern ³⁾ gelang es dann, bei einigen Benzophenon-N-alkyliminen beide Isomeren zu isolieren und für sie die Zuordnung zu der syn- bzw. anti-Form durch Vergleich der UV-Spektren mit denen der entsprechenden Oxime zu treffen.

Im Zusammenhang mit Versuchen zur Valenzisomerisierung von Schiff'schen Basen ¹⁾ interessierte uns die syn-anti-Isomerie bei Aldiminen und bei Ketiminen aliphatischer Ketone. Ausgangspunkt unserer Untersuchungen waren einige Protonenresonanz-Befunde bei doppelten Ketiminen (I) des meso-1.2-Diphenyläthylendiamins.



- I a: $R=CH_3, R'=CH_3$
 b: $R=CH_3, R'=CH_2-CH_3$
 c: $R=CH_3, R'=CH(CH_3)_2$
 d: $R=CH_3, R'=C(CH_3)_3$
 e: $R=CH_2-CH_3, R'=CH_2-CH_3$
 f: $R=CH_2-CH_2-CH_3, R'=CH_2-CH_2-CH_3$
 g: $R=CH_2-CH(CH_3)_2, R'=CH_2-CH(CH_3)_2$
 h: $R=CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2, R'=CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$

Für Ia werden im Protonenresonanz-Spektrum (CCl_4 , $37^\circ C$) für die Methyl-Gruppen zwei Signale gleicher Intensität bei $\tau = 8.69$ und $\tau = 8.23$ erhalten ⁴⁾. Das Methyläthylketon-Derivat Ib gibt ebenfalls zwei Methyl-Signale bei $\tau = 8.68$ und $\tau = 8.22$; das Intensitätsverhältnis 4:1 zeigt jedoch, daß bei dieser Verbindung zu etwa 80 % dasjenige Isomere vorliegt, zu dem die Absorption bei höherem Feld gehört. Bei Ic und Id, bei denen der Raumbedarf von R und R' noch unterschiedlicher ist, wird dagegen nur ein einziges Methyl-Signal bei $\tau = 8.66$ bzw. 8.68 beobachtet. Mit der plausiblen Annahme, daß bei diesen Verbindungen der größere Rest in der anti-Stellung steht, ergibt sich die in Tabelle 1 angegebene Zuordnung.

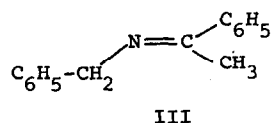
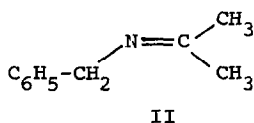
	Solv.	$\tau_{CH_3 \text{ syn}}$	$\tau_{CH_3 \text{ anti}}$	$\tau_{CH_2-CH_3 \text{ syn}}$	$\tau_{CH_2-CH_3 \text{ anti}}$
Ia	CCl_4	8.69	8.23	-	-
Ib	CCl_4	8.68	8.22	9.43	9.08
Ic	$CDCl_3$	8.66	-	-	-
Id	$CHCl_3$	8.68	-	-	-
	CCl_4	8.67	-	-	-
Ie	CCl_4	-	-	9.42	9.05

Tabelle 1: Chemische Verschiebungen der Methylprotonen der Ketimine I

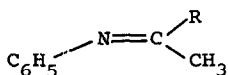
In Tabelle 1 wurde für Ib auch die Resonanz der Methylprotonen der C_2H_5 -Gruppe aufgenommen, die ebenfalls zwei Signale (Tripletts, infolge der Kopplung mit den benachbarten Methylenprotonen) liefert; ihre Intensitäten sind mit dem Isomerenverhältnis 80:20 in Übereinstimmung. Diesen beiden Signalen entsprechen bei Ie die beiden - hier selbstverständlich intensitätsgleichen - Absorptionen bei $\tau = 9.42$ und $\tau = 9.05$. In diesen Fällen werden erwartungsgemäß auch für die Methylen-Protonen keine einfachen 1:3:3:1-Quartetts erhalten. Eine Analyse der Absorptionen ist hier wegen der Überlagerung der Resonanzen erschwert; doch scheinen die Differenzen der Chemischen Verschiebungen für die syn- und anti-Stellungen der Methylen-Protonen kleiner zu sein als bei den Methyl-Gruppen⁵⁾. Es ist bemerkenswert, daß selbst bei den Iminen des Di-n-propylketons (If), des Diisobutylketons und sogar des Diisoamylketons (Ih) für die Protonen der endständigen Methyl-Gruppen trotz der beträchtlichen Entfernung von der C=N-Bindung noch je zwei Absorptionen beobachtet werden, die der syn- und der anti-Stellung zuzuordnen sind (If: $\tau = 9.29, 9.18$; Ig: $\tau = 9.48, 9.30$; Ih: $\tau = 9.25, 9.15$; in CCl_4). - Die Differenz zwischen den Chemischen Verschiebungen der Protonen von Alkyl-Gruppen in syn- und in anti-Stellung ist deutlich lösungsmittelabhängig; sie ist besonders groß in aromatischen Solventien wie Chinolin oder 1-Chlornaphthalin (z.B. $\Delta\tau$ für Ia in CCl_4 0.46, in Chinolin 0.52, in 1-Chlornaphthalin 0.59).

Die Zuordnung der Protonen syn-ständiger Alkyl-Gruppen in I zu den Signalen bei höherer Feldstärke wird bei dem strukturverwandten

N-Isopropyliden-benzylamin (II) auch noch durch die Feststellung gestützt, daß hier von den beiden Methyl-Signalen ($\tau = 8.14, 7.98$, in CCl_4) nur dasjenige bei niedrigerem Feld durch Kopplung mit den beiden Benzyl-Protonen zu einem Triplett ($J \approx 1 \text{ Hz}$) aufgespalten ist. Daß es sich dabei um die zu dem Benzyl-Rest anti-ständige Methyl-Gruppe handelt, kann nicht nur in Analogie zu den bekannten Kopplungsverhältnissen bei entsprechenden Alkenen ⁶⁾ geschlossen werden, sondern es folgt auch aus dem Fehlen einer Aufspaltung der Methyl-Resonanz bei III, dessen Methyl-Gruppe aus sterischen Gründen die syn-Stellung zum Benzyl-Rest einnehmen sollte.



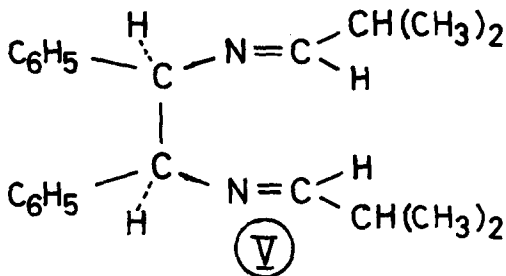
Bei Aceton-anil (IVa) werden ebenfalls zwei Methyl-Absorptionen beobachtet ($\tau = 7.92, 8.32$, in CCl_4), von denen das Signal bei höherem Feld wieder der syn-ständigen Methyl-Gruppe zuzuordnen ist; denn bei dem Anil des Methyl-tert.-butylketons (IVd) ist nur noch dieses eine Signal ($\tau = 8.34$) vorhanden. Bei IVb und IVc treten zwar noch beide Absorptionen bei $\tau = 7.92$ und 8.30 auf, doch beträgt das Intensitätsverhältnis wegen des Überwiegens des sterisch begünstigten Isomeren mit syn-ständiger Methyl-Gruppe etwa 1:4.



- IV a: $\text{R}=\text{CH}_3$
 b: $\text{R}=\text{CH}_2\text{-CH}_3$
 c: $\text{R}=\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
 d: $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Orientierende Versuche bei höherer Temperatur ergaben, daß bei Ia die beiden Methyl-Signale bis 170°C (in Chinolin) erhalten bleiben. Daraus läßt sich für die Isomerisierung ein unterer Grenzwert der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^{\ddagger} von etwa 23 kcal/Mol berechnen ⁷⁾. Ähnliche Ergebnisse wurden für II erhalten. Die syn-anti-Isomerisierungstendenz dieser Verbindungen ist also überraschend gering. Dagegen verschmelzen bei IVa die beiden Methyl-Signale bei 140°C (in Chinolin), woraus sich ein ΔG^{\ddagger} -Wert von ungefähr 21 kcal/Mol ergibt. In Übereinstimmung mit den früheren Befunden bei Benzophenon-imininen ²⁾ werden also auch in der aliphatischen Reihe N-Phenylimine leichter isomerisiert als N-Alkylimine.

Bei sämtlichen untersuchten Aldimininen haben sich keine syn-anti-Isomeren nachweisen lassen: die Signale der Protonen der Carbimino-Gruppe (τ -Werte im Bereich von 1.5 bis 2.6) sind nicht aufgespalten. Bei dem Aldimin V erhält man allerdings für die



Methyl-Protonen der Isopropyl-Gruppe zwei Dubletts ($J = 7 \text{ Hz}$), die jedoch wegen ihrer gleichen Intensität und der wesentlich kleineren Differenz der Chemischen Verschiebungen ($\tau = 9.27$, $\tau = 9.20$, in CHCl_3) nicht auf syn-anti-Isomerie beruhen können.

Vielmehr scheinen die beiden Methyl-Gruppen infolge des dem Imin-Stickstoff benachbarten Asymmetriezentrums nicht-äquivalent zu sein⁸⁾. Ein entsprechender Befund wurde auch bei Ic erhalten, bei dem das einfache Signal der Methyl-Gruppe (Tab. 1) zeigt, daß hier die Verdoppelung der Methyl-Resonanzen der Isopropyl-Gruppe nicht durch syn-anti-Isomerie hervorgerufen sein kann.

- 1) I.Mitt.: H.A.Staab und F.Vögtle, Chem.Ber. (im Druck); II. Mitt.: H.A.Staab und F.Vögtle, Chem.Ber. (im Druck); Tetrahedron Letters 1965, 51; III.Mitt.: H.A.Staab und Ch.Wünsche, Chem.Ber. (im Druck).
- 2) D.Y.Curtin und J.W.Hausser, J.Amer.Chem.Soc. 83, 3474 (1961); D.Y.Curtin und C.G.McCarty, Tetrahedron Letters 1962, 1269.
- 3) S.C.Bell, G.L.Conklin und S.J.Childress, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2868 (1963); J.Organ.Chemistry 29, 2368 (1964).
- 4) Über ähnliche Befunde bei Oximen und Hydrazonen haben G.J. Karabatsos, R.A.Taller und F.M.Vane [J.Amer.Chem.Soc. 85, 2326, 2327⁴⁾ (1963)] berichtet.
- 5) Vgl. die Befunde bei entsprechenden Oximen und Hydrazonen, G. J.Karabatsos, R.A.Taller und F.M.Vane, l.c.⁴⁾.
- 6) Vgl. S.Sternhell, Rev.Pure and Appl.Chem. 14, 15 (1964).
- 7) J.A.Pople, W.G.Schneider und H.J.Bernstein, "High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance" McGraw-Hill Book Co., New York 1959, S.218; A.A.Frost und R.G.Pearson, "Kinetics and Mechanism", J.Wiley, New York 1961, S.99.
- 8) G.M.Whitesides, D.Holtz und J.D.Roberts, J.Amer.Chem.Soc. 86, 2628 (1964); J.C.Randall, J.J.McLeshey III, P.Smith und M.E. Hobbs, J.Amer.Chem.Soc. 86, 3229 (1964).