

α -BROMKETIMINE ¹⁾

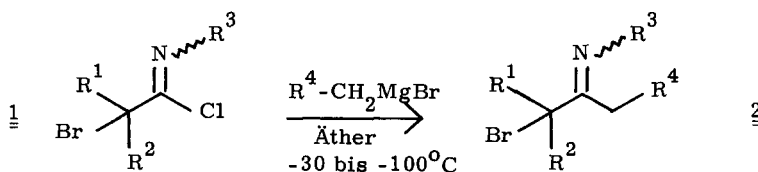
Helmut Quast und Alfred Heublein

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

D-87 Würzburg, Am Hubland

(Received in Germany 27 July 1975; received in UK for publication
14 August 1975)

In der 1,3-Eliminierung geeignet substituierter α -Brom- α^1 -H-ketimine (2) fanden wir kürzlich eine einfache und ergiebige Darstellung von Cyclopropaniminen ²⁾. Die Vorstufen 2 wurden bisher aus den leicht zugänglichen α -Bromimidchloriden 1 und Alkylmagnesiumbromiden in Ausbeuten von 50 - 90 % erhalten ²⁾. Diese Reaktion mißlingt jedoch mit stärker verzweigten Grignard- oder Lithiumverbindungen (z. B. R⁴ = tBu). Ferner lassen sich cyclische und N-tert-butylsubstituierte ³⁾ α -Bromketimine so nicht gewinnen. Als naheliegende Alternative untersuchten wir daher die bisher relativ wenig beachtete und meist unter anderen Gesichtspunkten durchgeführte α -Halogenierung von Ketiminen ⁴⁾.

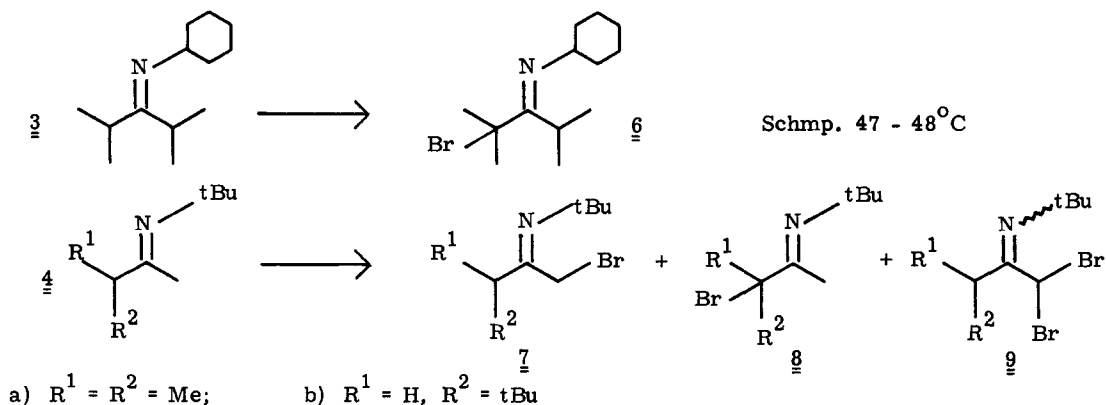


R¹ = H, Me; R² = tBu, Me; R³ = Me, prim., sek. Alkyl, Aryl; R⁴ = H, Me

Die verwendeten Ketimine 3, 4 und 5 ⁵⁾ wurden aus den Ketonen und Aminen ⁶⁾ in guten Ausbeuten erhalten, nachdem die Reaktionsbedingungen dem Ausmaß der sterischen Behinderung bei der Komponenten angepaßt waren.

Bei der Bromierung des Ketimins 3 mit 2 mol NBS in CCl₄ bei 50^oC unter Belichtung und Zusatz katalytischer Mengen Trifluoressigsäure ließen sich 34 % des kristallinen Bromamins 6 isolieren.

Die Bromierung des Ketimins 4a mit NBS in CCl_4 oder 2.4.4.6-Tetrabromcyclohexadienon ⁷⁾ (TBCH) in Äther führte zu Gemischen (Tab. 1). Eine destillative Trennung mißlang, doch trat beim Erwärmen (4 h, 40-60°C) neben partieller Zersetzung teilweise Isomerisierung zu dem stabileren 8a ein, das rein isoliert werden konnte.



Tab. 1: Bromierungsprodukte der Ketimine 4

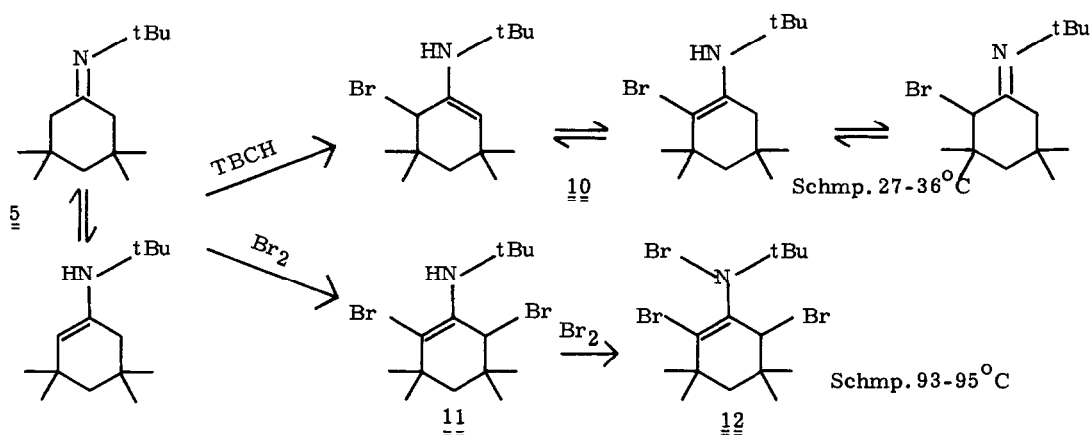
Imin	mol Reagenz	Temp. (°C)	Ausb. (%) ^{a)}	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u> ^{b)}
<u>4a</u>	0.73 NBS/ CCl_4	20-25	67	70	11	19
	1.2 NBS/ CCl_4	20-25	69	62	18	20
	1.0 TBCH/ Et_2O	-35 - -45	68-73	70-80	20-30	
<u>4b</u>	1.0 TBCH/ Et_2O	-30 - -40	70-81	>95		

a) nach Destillation bei 0.01 - 0.001 Torr

b) ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmte Anteile (%).

Im Gegensatz zu 4a wird 4b durch TBCH regioselektiv zu 7b bromiert (Tab. 1). Bemerkenswert ist die präparativ interessante, ohne Solvens ablaufende thermische Isomerisierung $\text{7b} \rightarrow \text{8b}$ (5 h, 80-100°C, 64 % Ausbeute bez. auf 4b). Dabei spielt offenbar das α, α' -Dibromketimin die Rolle des Brom-Überträgers ⁸⁾. Die säurekatalysierte Isomerisierung von α -Bromketonen ist seit längerem bekannt ⁹⁾.

Besonders ausgeprägt ist der Einfluß des Reagens bei der Bromierung von 5, das in einem auffallend hohen Anteil in der Enaminform existiert ⁵⁾. TBCH liefert bei -40°C glatt das kristalline Monobromierungsprodukt 10, das als Tautomerengemisch vorliegt. Dagegen konnte 10 bei der momentan bei -20°C ablaufenden Umsetzung mit Brom in CCl_4 in keinem Fall erhalten werden. Stets entstand die Dibromverbindung 11 neben 5·HBr, dessen Bildung auch durch zugesetzte Hilfsbasen (K_2CO_3 , CaO, Pyridin oder 2.2.6.6-Tetramethylpiperidin) nicht unterdrückt werden konnte (Tab. 2).



Tab. 2: Produkte der Bromierung von 5 in CCl_4

mol	Reagenz	mol	Base	Ausbeute a)	
1.00	TBCH	-	-	91 % <u>10</u>	
1.07	Br_2	6.9	K_2CO_3	<u>11</u> c);	47 % <u>5</u> ·HBr
1.16	Br_2	2.0	Pyridin	49 % <u>11</u> ;	44 % <u>5</u> ·HBr + [Py·HBr]
1.11	Br_2	35.0	Pyridin b)	<u>11</u> c);	36 % <u>5</u> ·HBr + [Py·HBr]
3.57	Br_2	3.57	Pyridin	<u>11</u> c);	40 % <u>12</u>

a) Nach Destillation im Hochvakuum oder Kristallisation

b) ohne Solvens

c) neben der isolierten Verbindung einziges ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisbares Produkt.

Die weitere Bromierung von 11 tritt nicht an der Doppelbindung sondern - wahrscheinlich aus sterischen Gründen - am Stickstoff ein. Das 5 entsprechende Tosylhydrazon wird durch Phenyltrimethylammoniumperbromid bei Raumtemperatur ebenfalls in α, α' -Stellung dibromiert ¹⁰⁾. Diese Dibromierungen verlaufen vielleicht nach einem ähnlichen Mechanismus, wie er für die α, α' -Dichlorierung von Cyclohexanon kürzlich nachgewiesen wurde ¹¹⁾. Über die Darstellung von Cyclopropanaminen aus den neuen α -Bromaminen werden wir an anderer Stelle berichten.

Literatur und Fußnoten

- 1) Cyclopropanimine, 3. Mitteilung. - 1. und 2. Mitteilung: Lit. ^{2a)}. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. A. H. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium
- 2) 2a) H. Quast, E. Schmitt und R. Frank, Angew. Chem. 83, 728 (1971); H. Quast, R. Frank und E. Schmitt, ibid. 84, 316 (1972); 2b) R. Frank, Dissertation, Universität Würzburg 1974.
- 3) Vgl. I. Ugl, F. Beck und U. Fetzer, Chem. Ber. 95, 126 (1962).
- 4) J. F. W. Kaena und R. R. Schumaker, Tetrahedron 26, 5191 (1970); H. Ahlbrecht und H. Hanisch, Synthesis 1973, 108, N. De Kimpe und N. Schamp, Tetrahedron Lett. 1974, 3779.
- 5) H. Quast und A. Heublein, Chem. Ber. 108, (1975) im Druck.
- 6) C. -D. Mengler, Liebigs Ann. Chem. 1974, 1543; D. P. Roelofsen und H. van Bekkum, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 91, 605 (1972).
- 7) M. Fieser und L. F. Fieser, Reagents for Organic Synthesis, Bd. 4, S. 476, J. Wiley & Sons, New York, London, Sydney 1974.
- 8) Vgl. dazu den "Halogen-Tanz". J. F. Bunnett, Accounts Chem. Res. 5, 139 (1972).
- 9) H. O. House, Modern Synthetic Reactions, 2. Auflage, S. 459, W. A. Benjamin, Menlo Park, California 1972.
- 10) G. Rosini und G. Baccolini, J. Org. Chem. 39, 826 (1974).
- 11) K. E. Teo und E. W. Warnhoff, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2728 (1973).