

# Darstellung und Eigenschaften von Diacetylbis(methylimin)

## Synthesis and Properties of Biacetylbis(methylimine)

HEINDIRK TOM DIECK\*, KLAUS-DIETER FRANZ\* und WERNER MAJUNKE\*\*

Institut für Anorganische Chemie\* und Organische Chemie\*\* der Universität  
Frankfurt/Main

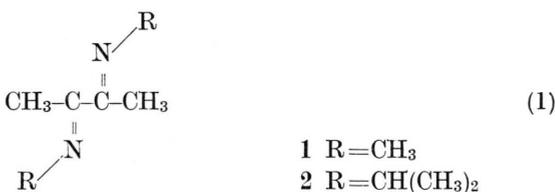
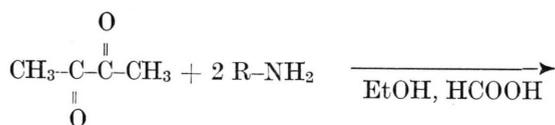
(Z. Naturforsch. **30b**, 922-925 [1975]; eingegangen am 7. Mai 1975)

Diimines, PE Spectra, Photoelectron Spectra, UV Spectra,  $^{13}\text{C}$  NMR

Biacetylbis(methylimine) (**1**) is obtained by formic acid catalyzed condensation of biacetyl and methylamine. Photoelectron- and UV spectra, H NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR data are compared with those of the new compound biacetylbis(isopropylimine) (**2**) and glyoxalbis(isopropylimine) (**3**).

Bereits seit vielen Jahren sind Metallkomplexe des Diacetylbis(methylimins) (**1**) bekannt, ebenso wie andere  $\alpha$ -Diiminokomplexe<sup>1</sup>. Die Kondensation von  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen mit Aminen wird durch Metalle katalysiert bzw. das Kondensationsprodukt durch Koordination stabilisiert<sup>2,3</sup>.

Einfache Alkylimine des Diacetyls wurden indessen bisher in Substanz kaum dargestellt<sup>4,5</sup>, insbesondere der Grundkörper **1** wurde als bereits bei tiefen Temperaturen instabil beschrieben<sup>6</sup>. Wir haben nun die direkte Kondensation von Diacetyl mit äthanolischer Methylaminlösung bei 0 °C in Gegenwart von Ameisensäure versucht und dabei ein penetrant riechendes, empfindliches Öl vom Sdp.  $_{760\text{ Torr}} 110\text{ °C}$  in Ausbeuten um 10% erhalten:



**1** reagiert erwartungsgemäß sofort mit Eisen(II), Kupfer(I) sowie leicht substituierbaren Carbonylderivaten des Chrom(0), Molybdän(0), Wolfram(0), Eisen(0) und Nickel(0) zu den bekannt starkfarbigen Diazabutadienchelatkomplexen<sup>1,2,4,5,7,8,9</sup> (Gl. (2)). Diese Komplexbildungsreaktionen (Gl. (2c))

können indes nicht als Beweis für das Vorliegen von **1** gewertet werden, da in der Regel auch Gemische von Diacetyl und Methylamin (Gl. (2a)) so reagieren. Auch die Aminadditionsprodukte an  $\alpha$ -Dicarbonyle (Gl. (2b)), wie man sie z.B. mit Anilin und Glyoxalhydrat erhält<sup>2,10</sup>, bilden praktisch momentan  $\alpha$ -Diimin-Komplexe der genannten Metalle<sup>7</sup>.

Im Massenspektrum der relativ leichtflüchtigen Verbindung **1** dominiert der sehr intensive Molekülpeak ( $m/e = 112$ ), der an Intensität nur noch von  $m/e = 57$  (halbes Molekül + H<sup>+</sup>) übertroffen wird. Schwerere Ionen als  $m/e = 112$  werden nicht gefunden, und ein H<sub>2</sub>O-peak besonderer Intensität fehlt. Damit ist die Konstitution als echtes Kondensationsprodukt praktisch gesichert, auch wenn wegen der Empfindlichkeit bislang noch keine Elementaranalyse vorgenommen wurde. Da am Bindungssystem der  $\alpha$ -Diimine wegen der hervorragenden Komplexbildungseigenschaften seit langem auch ein erhebliches theoretisches Interesse besteht<sup>11</sup>, nahmen wir das Photoelektronenspektrum von **1** auf (Abb. 1). Um sicher zuordnen zu können, synthetisieren wir das ebenfalls bislang unbekannt Diacetylbis(isopropylimin) (**2**) entspr. Gl. (1).

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. TOM DIECK, Chemische Institute der Univ., Anorg. Chemie, D-6000 Frankfurt a. M. 70, Sandhofstraße, BRD.

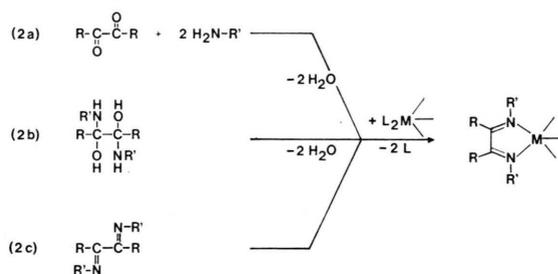


Abb. 1 zeigt die PE-Spektren von **1**, **2** und Glyoxalbis(isopropylimin) (**3**)<sup>12</sup>. Das Glyoxalderivat zeigt um 9,7 eV eine breite, kaum strukturierte Bande und erst oberhalb einer Ionisierungsenergie von 11 eV weitere Maxima. Unter der ersten Bande werden die Ionisierungen aus dem obersten  $\pi$ -Orbital ( $\pi_2$ ) und den  $n$ -Elektronenpaaren ( $n_+/n_-$ -Kombinationen) erwartet. Diese Annahme, die auch durch CNDO/2-Rechnungen gestützt wird<sup>13</sup>, bestätigen die PE-Spektren von **1** bzw. **2**.

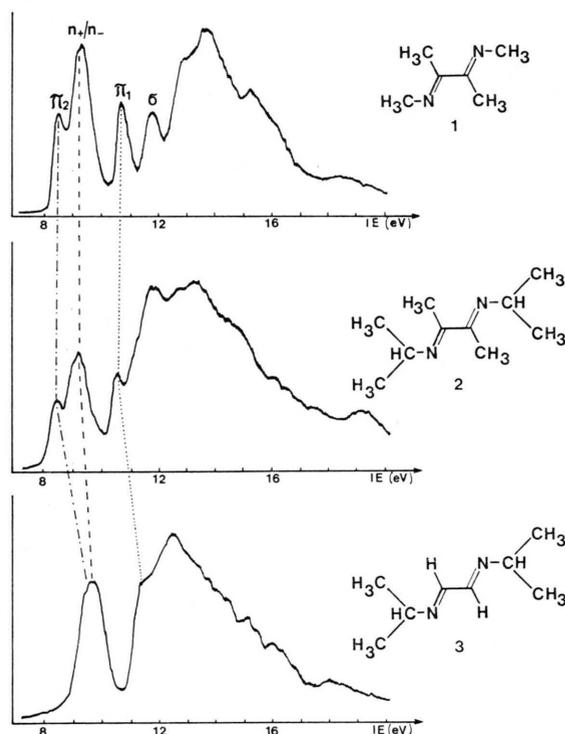


Abb. 1. Photoelektronenspektren von Diacetyl bis(methylimin) (**1**), Diacetyl bis(isopropylimin) (**2**) und Glyoxal bis(isopropylimin) (**3**).

Methylsubstitution in 2/3-Position des Diazadiens (**3**) erniedrigt die ersten Ionisierungsenergien, wobei offensichtlich die oberste  $\pi$ -Ionisierung

mehr als die  $n_+$ -Banden beeinflusst wird und dementsprechend bei **1**, **2** aus dem Bereich der  $n$ -Banden herauswandert. Auch die unterste  $\pi$ -Ionisierung ( $\pi_1$ : 10,9 eV) erscheint bei **1**, **2** bereits deutlich abgesetzt vor dem C-C/C-H-Bereich. Sie liegt im gleichen Bereich wie bei 2,3-Dimethyl- bzw. 1,4-Dimethylbutadien (10,3 bzw. 10,8 eV)<sup>14</sup>.

Die Differenz der Ionisierungsenergien  $\Delta(\pi_1-\pi_2)$  liegt beim Diazadien (**1**) mit 2,2 eV zwischen der von Butadien<sup>15</sup> (2,43 eV) und Glyoxal<sup>16</sup> (1,8 eV) und zeigt so die zunehmende Polarisierung der C=X- $\pi$ -Bindung mit der X-Elektro negativität<sup>13</sup>.

Tab. I enthält die elektronenspektroskopischen Daten der Verbindungen **1**–**3**; Abb. 2 gibt die Gasphasen-UV-Spektren der beiden Verbindungen **1** und **3** wieder.

Tab. I. UV-Absorptionsspektrum der Diimine (**1**–**3**).

Nr.	$\nu_m$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon_m$ [l/mol · cm]	Phase
1	35 200	1 300	Gasphase
	50 900	67 000	
	54 000	57 000	
2	34 100	260	c-Hexan *
	> 50 000	>	
3	36 000	1 250	Gasphase
	50 800	57 000	
	55 000	38 000	
	35 970	210	
	> 50 000	190	Äthanol**

\* Weiterer Anstieg zum Vakuum-UV.

\*\* I. M. KLIEGMAN und R. K. BARNES.

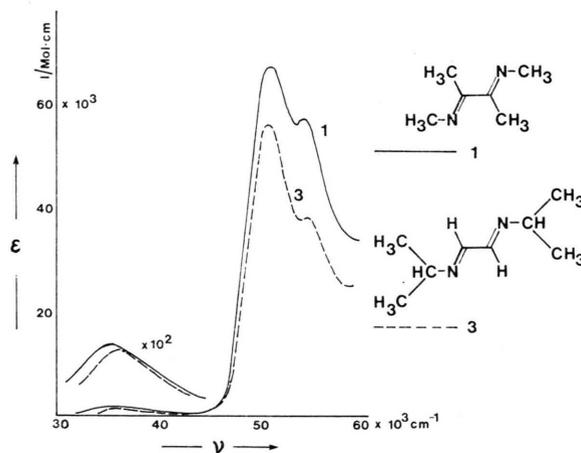


Abb. 2. Gasphasen-UV-Spektren der Diimine (**1**) und (**3**).

Die  $n-\pi^*$ -Übergänge der Diacetyl-derivate liegen längerwellig und sind ein wenig intensiver als die von **3** und ähnlichen Glyoxalderivaten<sup>17</sup>. Das kann mit der eventuell weniger ebenen Konformation der Diacetyl-derivate zusammenhängen. In den Gasphasen-UV-Spektren von **1** und **3** erkennt man oberhalb 50000  $\text{cm}^{-1}$  den intensiven, erlaubten  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang ( $M > 5 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Die Zuordnung der zweiten, starken Bande muß zunächst noch offenbleiben.

Die Photoelektronenspektren stimmen indirekt mit elektronenspektroskopischen und elektrochemischen Messungen an Metallkomplexen überein, wonach Glyoxalalkylimine in Komplexen niedriger Oxidationsstufe besser rückbinden und leichter reduzierbar sind als entsprechende Diacetyl-derivate<sup>7</sup>. Die Wirkung der Methylgruppen ist sehr wohl auch in den antibindenden Molekülorbitalen nachweisbar.

Da  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Ligandorbitale bei Koordination über die N-Atome an ein elektrophiles Zentrum in vergleichbarer Weise beeinflusst werden<sup>13</sup>, werden ligand-interne Elektronenübergänge auch in Komplexen von aliphatischen  $\alpha$ -Diiminen erst nahe dem Vakuum-UV erwartet. Längerwellige Absorptionen von  $\alpha$ -Diimin-Metallkomplexen sind außer Ligandenfeldübergängen also stets nur im Gesamtsystem beschreibbar.

### Beschreibung der Versuche

#### *Diacetylbis(methylimin) (1)*

Zu 8,6 g (0,1 mol) Diacetyl werden unter Kühlung im Eisbad 25 ml einer 33-proz. Methylaminlösung in Äthanol ( $\sim 0,25$  mol) und 4 ml Ameisensäure gegeben. Nach 3 Stdn. Rühren wird aus der rotbraunen Lösung im WS-Vakuum **1** zusammen mit Äthanol bei 20–25 °C abdestilliert, und dieses Gemisch wird anschließend bei Normaldruck destilliert. Die Reaktionsbedingungen wurden nicht optimiert: Ausbeute ca. 1 g einer klaren Flüssigkeit mit Sdp.<sub>760</sub> 110 °C.

**1** zeigt im H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS-intern) zwei Singulets bei  $\delta = 3,3$  ppm (N-CH<sub>3</sub>) und 2,0 ppm

(C-CH<sub>3</sub>); im <sup>13</sup>C-NMR treten die Resonanzen bei  $\delta = -169,9$  (Azomethin-C),  $-39,6$  (N-CH<sub>3</sub>) und  $-12,2$  ppm (C-CH<sub>3</sub>) in  $\text{CDCl}_3$  bezogen auf TMS-intern auf.

#### *Diacetylbis(isopropylimin) (2)*

12,9 g Diacetyl (0,15 mol) und 27 ml Isopropylamin (0,30 mol) werden mit 1 ml Ameisensäure unter Kühlung in 150 ml Petroläther/Benzol 4 Stdn. gerührt, mit Natriumsulfat das entstandene Wasser gebunden und dann das Gemisch i. Vak. destilliert. **2** geht bei  $\sim 35$  °C/0,1 Torr als farblose Flüssigkeit über; Ausbeute 6 g (24%).

(Führt man die Reaktion ohne Ameisensäure durch, erhält man neben **2** noch ein orangefarbenes Öl mit Sdp. 131–133 °/0,1 Torr; 159 161 °/18 Torr, das bei RT erstarrt; Gef. C 75,07; H 10,57; N 11,80%). **2** zeigt sofortige Cu(I)-Reaktion<sup>2</sup>. IR  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  1639  $\text{cm}^{-1}$ . H-NMR:  $\delta = 1,14$  ppm (Dublett), 2,00 (Singulett), 3,75 (Septett). <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = -164,5$  ppm (Azomethin-C),  $-51,3$  (C <sub>$\alpha$</sub> -isopropyl),  $-23,3$  (C <sub>$\beta$</sub> -isopropyl) und  $-12,0$  (Azomethin-CH<sub>3</sub>); beide Messungen in  $\text{CDCl}_3$  (i. TMS).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2$  (168,3)

Ber. C 71,4 H 12,0 N 16,6  
Gef. C 72,2 H 11,1 N 15,6.

#### *Glyoxalbis(isopropylimin) (3)*<sup>12</sup>

Weiß, kristalline, sehr leicht sublimierende Substanz mit Schmp. 45 °C.

Schwingungsspektrum:  $\nu_{\text{CN}}$  1643  $\text{cm}^{-1}$  (Raman), 1633  $\text{cm}^{-1}$  (IR). H-NMR:  $\delta = 1,2$  ppm (Dublett;  $J = 6,3$  Hz); 3,55 ppm (Septett) und 8,0 ppm (Singulett). <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 159,7$  ppm (Azomethin-C), 61,2 (C <sub>$\alpha$</sub> ) und 23,8 (C <sub>$\beta$</sub> ); beide Messungen in  $\text{CDCl}_3$ , TMS-intern.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2$  (140,2)

Ber. C 68,5 H 11,5 N 20,0  
Gef. C 69,1 H 11,4 N 20,0.

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie sowie von der BASF AG, Ludwigshafen, durch Chemikalienspenden dankenswerterweise unterstützt.

<sup>1</sup> P. KRUMHOLZ, in *Structure and Bonding*, Vol. **9**, 139 [1971]; L. F. LINDOY und S. E. LIVINGSTONE, *Coord. Chem. Rev.* **2**, 173 [1967].

<sup>2</sup> H. TOM DIECK und I. W. RENK, *Chem. Ber.* **104**, 92 [1971].

<sup>3</sup> N. F. CURTIS und D. A. HOUSE, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5502 und zahlreiche frühere Arbeiten.

<sup>4</sup> S. OTSUKA, T. YOSHIDA und A. NAKAMURA, *Inorg. Chem.* **6**, 20 [1967]; H. C. BARANY, E. A. BRANDE und M. PIANKA, *J. Chem. Soc.* **1949**, 1898.

<sup>5</sup> H. BOCK und H. TOM DIECK, *Angew. Chem.* **78**, 549 [1966]; *Int. Ed.* **5**, 520 [1966].

<sup>6</sup> P. KRUMHOLZ, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 2163 [1953]; D. H. BUSCH und J. C. BAILAR, *ibid.* **78**, 1137 [1956].

<sup>7</sup> H. TOM DIECK und I. W. RENK, *Chem. Ber.* **104**, 110 [1971]; I. W. RENK und H. TOM DIECK, *ibid.* **105**, 1403 [1972]; H. TOM DIECK und I. W. RENK, *ibid.* **1419** [1972].

<sup>8</sup> H. FRIEDEL, I. W. RENK und H. TOM DIECK, *J. Organometal. Chem.* **26**, 247 [1971].

- <sup>9</sup> H. TOM DIECK und A. ORLOPP, *Angew. Chem.* **87**, 246 [1975]; *Int. Ed.* **14**, 251 [1975].
- <sup>10</sup> J. M. KLIEGMAN und R. K. BARNES, *J. Org. Chem.* **35**, 3140 [1970].
- <sup>11</sup> P. DAY und N. SANDERS, *J. Chem. Soc.* **1976**, 1530; T. ITO, N. TANAKA, I. HANAZAKI und S. NAGAKURA, *Bull. Chem. Soc. Japan* **41**, 365 [1968]; I. HANAZAKI und S. NAGAKURA, *Inorg. Chem.* **8**, 648 [1969]; I. HANAZAKI, F. HANAZAKI und S. NAGAKURA, *J. Chem. Phys.* **50**, 265 [1969]; N. SANDERS und P. DAY, *J. Chem. Soc.* **1969**, 2303; T. ITO und N. TANAKA, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 155 [1970].
- <sup>12</sup> J. M. KLIEGMAN und R. K. BARNES, *Tetrahedron* **26**, 2555 [1970]; Dissertation I. W. RENK, Frankfurt 1970.
- <sup>13</sup> K.-D. FRANZ und H. TOM DIECK, unveröffentlicht.
- <sup>14</sup> R. SUSTMANN und R. SCHUBERT, *Tetrahedron Letters* **27**, 2739 [1972].
- <sup>15</sup> M. BEEZ, G. BIERI, H. BOCK und E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1028 [1973].
- <sup>16</sup> D. W. TURNER, C. BAKER, A. D. BAKER und C. R. BRUNDLE, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley, New York 1970.
- <sup>17</sup> Dissertation K.-D. FRANZ, Frankfurt 1975.