

35. Hermann Stetter: Ein neues Prinzip zur Darstellung höhergliedriger Ringsysteme, I. Mittel.: Ringschluß-Reaktionen bei Sulfonamiden des *o*-Phenylendiamins

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 15. September 1952)

Es wird ein neues Prinzip zur Darstellung höhergliedriger Ringsysteme beschrieben. Es beruht darauf, daß man von solchen offenkettigen Verbindungen ausgeht, bei denen eine Reaktion zwischen mehreren Molekülen, die zu Polykondensaten führt, aus sterischen Gründen unmöglich ist, während die Ringschluß-Reaktion sterisch nicht behindert ist. Verbindungen, bei welchen diese sterischen Voraussetzungen erfüllt sind, wurden in den Sulfonamiden des *o*-Phenylendiamins gefunden. Durch Kondensation mit α,ω -Dihalogen-Verbindungen konnten 7-, 8-, 9- und 10-gliedrige Ringe ohne Anwendung des Verdünnungsprinzips dargestellt werden.

Die Darstellung von höhergliedrigen Ringsystemen durch normale Ringschluß-Reaktionen, ausgehend von offenkettigen Verbindungen, gelingt deshalb im allgemeinen nicht, weil unter den üblichen Bedingungen immer eine intermolekulare Reaktion unter Bildung von Polykondensaten stattfindet. Diese intermolekulare Reaktion läßt sich bekanntlich durch Arbeiten in extremer Verdünnung zugunsten der Ringschluß-Reaktion zurückdrängen (Ruggli-Ziegler'sches Verdünnungsprinzip).

Es würde nun von dem Gedanken ausgegangen, daß man die intermolekulare Reaktion auch dann müßte verhindern können, wenn man von geeigneten Verbindungen ausgeht, bei denen durch besondere sterische Verhältnisse eine Reaktion zwischen mehreren Molekülen ausgeschlossen ist, ohne daß die eigentliche Ringschluß-Reaktion verhindert wird.

Eine Verbindung, bei welcher diese sterischen Voraussetzungen erfüllt sind, wurde im *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamin (II) (Tosyl = *p*-Toluolsulfonyl) gefunden. Wie bereits in einer früheren Mitteilung¹⁾ berichtet wurde, tritt bei dieser Verbindung dann eine sterische Hinderung auf, wenn bei Alkylierungen die Raumerfüllung der einzuführenden Alkylreste eine bestimmte Grenze überschreitet. Die Reste Methyl, Äthyl und Allyl lassen sich zweimal in das Molekül einführen, während der *n*-Propylrest und alle räumlich größeren Reste nur noch einmal unter Bildung von Monoalkylierungsprodukten in das Molekül einzutreten vermögen.

Überträgt man diese Befunde auf die Ringschluß-Reaktionen mit α,ω -Dibrom-Verbindungen, so ist zu erwarten, daß auch dann, wenn man einen Überschuß des Dibromids mit der Dinatrium-Verbindung von *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamin reagieren läßt, niemals der Eintritt von 2 bromhaltigen Alkylresten zu Verbindungen des Typs I möglich ist, da diese Reste eine zu große Raumerfüllung besitzen. Aber auch eine Polykondensation ist bei der Reaktion von 1 Mol. Dibromid mit 1 Mol. Dinatrium-Verbindung ausgeschlossen, da die Bildung solcher Polykondensate ebenfalls die Bildung von

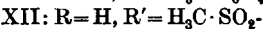
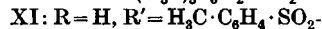
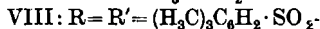
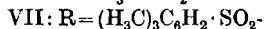
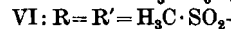
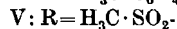
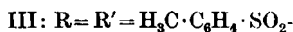
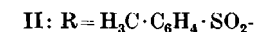
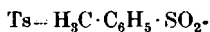
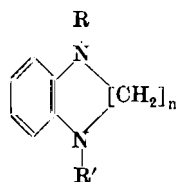
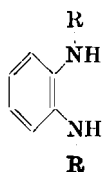
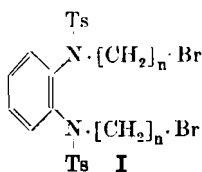
¹⁾ H. Stetter, Chem. Ber. **86**, 161 [1953].

Dialkylierungsprodukten zur Voraussetzung hat, wobei in diesem Falle die beiden Substituenten sogar besonders große Raumerfüllung besitzen würden.

Für die Ringschluß-Reaktionen mit solchen Dibromiden bedeutet dies aber, daß auch die Darstellung von höherrangigen Ringen ohne Anwendung des Verdünnungsprinzips hier möglich sein müßte, vorausgesetzt, daß die Raumerfüllung der ringschließenden Kohlenstoffkette nicht ein gewisses Maß überschreitet.

O. Hinsberg und A. Strupler²⁾ hatten derartige Ringschlüsse beim *N.N'*-Dibenzolsulfonyl-*o*-phenylendiamin mit Äthylbromid und 1.3-Dibrompropan zum 6- und 7-Ring bereits durchgeführt. Die Reaktion konnte wesentlich abgekürzt und die Ausbeute verbessert werden, als an Stelle des von Hinsberg und Strupler benutzten Äthanol *n*-Butanol als Lösungsmittel angewandt wurde. *N.N'*-Ditosyl-tetrahydrochinolin (III, *n*=2) und *N.N'*-Ditosyl-*N.N'*-trimethylen-*o*-phenylendiamin (III, *n*=3) konnten in Ausbeuten von 77 und 75 % d.Th. in beiden Fällen erhalten werden. Dabei zeigte es sich, daß auch bei sehr großem Überschuß der Dibromide in Übereinstimmung mit den eben angestellten Überlegungen keine anderen Reaktionsprodukte erhalten werden. Um eine optimale Ausbeute zu erhalten, erwies es sich sogar als zweckmäßig, die Dibromide in etwa 50-proz. Überschuß anzuwenden.

Als unter den gleichen Bedingungen die Dinatrium-Verbindung des *N.N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamins mit 1.4-Dibrombutan und 1.5-Dibrompentan umgesetzt wurde, trat die erwartete Bildung des Acht-Ringes (III, *n*=4) und des Neun-Ringes (III, *n*=5) mit Ausbeuten von 91 bzw. 61 % d.Th. ein.



Die Ausbeute bei der Darstellung des Neun-Ringes ist also geringer als die bei den übrigen Ringen. Wandte man bei dieser Reaktion weniger als 1.5 Moll. des Dibromides an, so konnten bei der Aufarbeitung geringe Mengen einer schwer löslichen, kristallinen Verbindung isoliert werden, deren Analyse ergab, daß es sich um ein Kondensationsprodukt aus 2 Moll. *N.N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamin und 1 Mol. 1.5-Dibrompentan der Formel IX handelte.

Bei der Kondensation mit 1.6-Dibromhexan konnten keine definierten Reaktionsprodukte gefaßt werden. Die Bildung des zu erwartenden 10-Ringes hat offensichtlich nicht stattgefunden.

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 287, 220 [1895].

Daß hier abweichende Verhältnisse gegenüber den vorher beschriebenen Ringschluß-Reaktionen vorliegen müssen, zeigt der Vergleich der Reaktionszeiten bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion (s. Tafel 1).

Tafel 1. Umsetzung von Dibromiden mit *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamin

Dibromid	Reaktionszeit (vergleichbare Bedingungen)
1.2-Dibrom-äthan	7 Stdn.
1.3-Dibrom-propan	4 „
1.4-Dibrom-butan	4 „
	4 „
	10 „

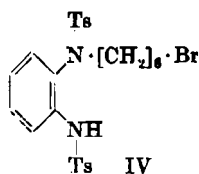
Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also im Falle des 1.6-Dibrom-hexans besonders klein. Offensichtlich wird das Alkali hier für langsam verlaufende Nebenreaktionen (Ätherbildung, Verseifung) verbraucht.

Durch Kondensation von 1 Mol. Mononatrium-*N,N'*-ditosyl-*o*-phenylendiamin mit 1 Mol. 1.6-Dibrom-hexan wurde *N,N'*-Ditosyl-*N*-[6-brom-hexyl]-*o*-phenylendiamin (IV) dargestellt. Aber auch durch Kondensation dieser Verbindung in Gegenwart von Alkali gelang es nicht, das gesuchte Ringsystem zu erhalten.

Da weder die Kondensation mit 1.6-Dibrom-hexan noch die mit 1.7-Dibrom-heptan zu einem Ringschluß führte, muß angenommen werden, daß für die Einführung von 6 Methylengruppen in das Molekül des *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamins bereits eine sterische Hinderung vorhanden ist. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit den oben erwähnten Befunden bei der Alkylierung des *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamins. Während 2 Äthylgruppen und 2 Allylgruppen noch in das Molekül einzutreten vermögen, gelingt die Einführung von 2 *n*-Propylresten dort nicht mehr. Da die 5 Methylengruppen des 9-Ringes in ihrer Raumerfüllung etwa zwischen der Raumerfüllung von 2 Äthyl- und 2 *n*-Propylresten liegen dürften, ist also die Bildung des 9-Ringes sterisch verständlich. 6 Methylengruppen dürften aber in ihrer Raumerfüllung etwa 2 *n*-Propylgruppen entsprechen. Damit entsprechen sich aber die sterische Hinderung für die Einführung der Hexamethylenkette und die sterische Hinderung für die Einführung von 2 *n*-Propylresten.

Für die sterische Hinderung der Alkylierung des *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamins müssen in erster Linie die am Stickstoff haftenden, räumlich großen SO_2 -Gruppen verantwortlich gemacht werden. Es ist aber damit zu rechnen, daß auch der Tolyrest einen, wenn auch geringen Einfluß auf die sterische Hinderung ausübt. Wenn aber ein solcher Einfluß vorhanden ist, müßte der Ersatz des Tolyrestes durch einen räumlich kleineren Rest eine Verminderung der sterischen Hinderung bewirken.

Um diese Voraussage zu bestätigen, wurde der Tolyrest durch den räumlich kleineren Methylrest ersetzt. *N,N'*-Dimesyl-*o*-phenylendiamin(V) (Mesyl = Methansulfonyl) wurde als Dinatrium-Verbindung in siedendem

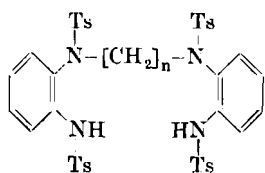


n-Butanol mit 1.6-Dibrom-hexan umgesetzt. Der erwartete 10-Ring (VI, $n=6$) konnte in 26-proz. Ausbeute als gut kristallisierte Verbindung isoliert werden. In der gleichen Weise wurde die Kondensation mit 1.7-Dibrom-heptan durchgeführt; in diesem Falle gelang es aber nicht, die Bildung des 11-Ringes festzustellen.

Um dieses Ergebnis noch weiter zu sichern, wurde der Tolyrest durch den räumlich größeren Mesitylenrest ersetzt. *N,N'*-Dimesitylensulfonyl-*o*-phenylendiamin (VII) wurde als Dinatrium-Verbindung mit 1.4-Dibrom-butan und 1.5-Dibrom-pentan umgesetzt. Dabei konnte der 8-Ring (VIII, $n=4$) mit 48-proz. Ausbeute erhalten werden, während die Bildung des 9gliedrigen Ringes ausblieb. Der 9gliedrige Ring, der sich bei der Ditosyl-Verbindung noch bildet, ist hier also bereits nicht mehr darstellbar.

Diese Ergebnisse bestätigen, daß der Einfluß des Sulfonsäure-Restes auf die sterische Hinderung im wesentlichen durch die SO_2 -Gruppe bedingt ist. Der Einfluß der entfernter stehenden organischen Reste ist geringer, aber durchaus merklich.

Es wurde weiterhin untersucht, ob Verbindungen der allgemeinen Formel IX und X durch Umsetzung von 2 Moll. Mononatrium-Verbindung des *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamins mit 1 Mol. Dibrom-Verbindung zugänglich sind.



Verbindung IX war, wie bereits erwähnt wurde, bei der Darstellung des 9-Ringes (III, $n=5$) beobachtet worden. Bei der Kondensation von 2 Moll. Mononatrium-*N,N'*-ditosyl-*o*-phenylendiamin mit je 1 Mol. 1.2-Dibrom-äthan, 1.3-Dibrom-propan oder 1.4-Dibrom-butan konnte in keinem Falle eine derartige Verbindung erhalten werden. In diesen Fällen wurden als Reaktionsprodukte ausschließlich

die entsprechenden Ringverbindungen neben unverändertem *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamin erhalten. Bei Verwendung von 1.5-Dibrom-pentan konnte die bereits erwähnte Verbindung IX in 34-proz. Ausbeute neben dem 9-Ring und unverändertem *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamin erhalten werden. Im Falle des 1.6-Dibrom-hexans bildet sich die Verbindung X glatt in 81-proz. Ausbeute. Es zeigt sich also, daß in allen Fällen, in denen Ringschluß sterisch möglich ist, diese Ringschlußreaktion mit wesentlich größerer Geschwindigkeit verläuft.

Für die Abspaltung der Sulfonsäure-Reste bei den cyclischen Sulfonamiden wurde zuerst die bequeme Methode der Verseifung mit 90-proz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur herangezogen. Mit diesem Verfahren gelang es aber nur, Tetrahydrochinoxalin (XIII, $n=2$) zu erhalten. Bei dem Sieben-, Acht- und Neun-Ring (III, $n=3-5$) gelang unter diesen Bedingungen nur die Abspaltung eines Tosylrestes unter Bildung von Monotosyl-Verbindungen (XI, $n=3-5$). Auch bei dem 10-Ring (VI, $n=6$) wurde auf diesem Wege nur die Abspaltung eines Mesylrestes erreicht unter Bildung der Monomesyl-Verbindung (XII, $n=6$).

N,N'-Trimethylen-*o*-phenylendiamin (XIII, $n=3$) und *N,N'*-Tetramethylen-*o*-phenylendiamin (XIII, $n=4$) konnten aus den entsprechenden Ditosyl-

Verbindungen durch Kochen mit 70-proz. Schwefelsäure, der kleine Mengen Schweflige Säure zugefügt wurden, erhalten werden.

Im Falle des 9-Ringes und des 10-Ringes gelang die Darstellung der freien cyclischen Amine (XIII, $n=5$ u. 6) nur durch hydrierende Spaltung mit Natrium in *n*-Butanol.

Den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, danke ich für die Überlassung von Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

Ringschluß-Reaktionen beim *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamin (II)

Allgemeine Durchführung: Zu der siedenden Lösung von 2.3 g (0.1 Grammatom) Natrium in 160 ccm *n*-Butanol werden 20.4 g (0.05 Mol) *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamin (II) gegeben und bis zur völligen Lösung unter Rückfluß erhitzt. Darauf gibt man 0.075 Mol Dibromid hinzu und erhitzt so lange unter Rückfluß, bis die alkal. Reaktion verschwunden ist. Nach dem Erkalten und Stehenlassen im Eisschrank werden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert und mit *n*-Butanol und Petroläther gewaschen. Nach dem Trocknen wird mit 300 ccm 3-proz. Natronlauge ausgekocht; die noch heiß abfiltrierten Kristalle werden mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert.

Löslich in Chloroform, wenig löslich in Benzol, schwer löslich in Äthanol, *n*-Butanol und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Wasser.

Tafel 2. Übersicht über die erhaltenen Verbindungen

Kondensationsprodukt	Schmp. (korr.)	Ausb. %	Analysen
<i>N,N'</i> -Ditosyl-tetrahydro-chinoxalin (III, $n=2$)	162°	77	$C_{22}H_{22}O_4N_2S_2$ (442.5) Ber. C 59.70 H 5.01 N 6.33 Gef. C 59.84 H 4.94 N 6.48
<i>N,N'</i> -Ditosyl- <i>N,N'</i> -trimethylen- <i>o</i> -phenylendiamin (III, $n=3$)	193°	75	$C_{23}H_{24}O_4N_2S_2$ (456.6) Ber. C 60.50 H 5.30 N 6.14 Gef. C 60.63 H 5.09 N 6.21
<i>N,N'</i> -Ditosyl-tetramethylen- <i>o</i> -phenylendiamin (III, $n=4$)	219°	91	$C_{24}H_{26}O_4N_2S_2$ (470.6) Ber. C 61.25 H 5.57 N 5.95 Gef. C 61.48 H 5.50 N 6.07
<i>N,N'</i> -Ditosyl- <i>N,N'</i> -pentamethylen- <i>o</i> -phenylendiamin (III, $n=5$) ³⁾	206°	61	$C_{25}H_{28}O_4N_2S_2$ (484.6) Ber. C 61.96 H 5.82 N 5.78 Gef. C 62.22 H 5.76 N 5.71

N,N'-Ditosyl-*N*-[6-brom-hexyl]-*o*-phenylendiamin (IV): 1.15 g (0.05 Grammatom) Natrium werden in 160 ccm siedendem *n*-Butanol gelöst, zu der siedenden Lösung 20.4 g (0.05 Mol) *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamin(II) zugegeben und bis zur völligen Lösung erhitzt. Nach Zugabe von 19.2 g (0.075 Mol) 1.6-Dibrom-hexan wird 6 Stdn. unter Rückfluß bis zum Verschwinden der alkal. Reaktion erhitzt. Nach dem Stehenlassen im Eisschrank über Nacht werden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert, mit *n*-Butanol und Petroläther gewaschen und auf der Nutsche getrocknet. Darauf wird durch Waschen mit Wasser Natriumbromid entfernt. Man löst in warmem Methanol, filtriert vom Unlöslichen ab und fällt die Verbindung IV durch Wasserzusatz zum Filtrat. Die Fällung wird nach dem Trocknen aus *n*-Butanol umkristallisiert. Ausb.

³⁾ Gelegentlich scheidet sich das Rohprodukt als halb feste Masse ab; die Aufarbeitung kann ohne Rücksicht hierauf in der gleichen Weise erfolgen.

21.2 g (73.4% d.Th.); Schmp. 128° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Methanol, Äthanol, Benzol und Eisessig, wenig löslich in *n*-Butanol, schwer in Ligroin.

$C_{26}H_{31}O_4N_2BrS_2$ (579.6) Ber. C 53.88 H 5.39 N 4.83 Gef. C 53.95 H 5.45 N 4.73

Beim Erhitzen dieser Verbindung mit der ber. Menge Natrium in *n*-Butanol konnten keine einheitlichen Verbindungen erhalten werden.

N,N'-Dimesyl-*o*-phenylendiamin (V): 21.6 g (0.2 Mol) *o*-Phenylendiamin werden in 100 ccm absol. Pyridin gelöst. Zu dieser Lösung läßt man unter Rühren und Kühlen allmählich 46 g (0.4 Mol) Methansulfonsäure-chlorid zutropfen. Das Reaktionsgemisch wird dann über Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen. Darauf trägt man unter Rühren in 600 ccm 10-proz. Salzsäure ein. Die Verbindung V scheidet sich in fester Form ab. Nach dem Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und Umkristallisieren aus Eisessig erhält man 50.8 g (96.2% d.Th.) V vom Schmp. 214° (korr.). Schwer löslich in Äthanol, *n*-Butanol und Eisessig; unlöslich in Chloroform, Benzol, Ligroin und Wasser.

$C_9H_{12}O_4N_2S_2$ (264.3) Ber. C 36.35 H 4.58 N 10.60 Gef. C 36.29 H 4.53 N 10.41

N,N'-Dimesyl-*N,N'*-hexamethylen-*o*-phenylendiamin (VI, $n=6$): In einem 2-l-Kolben, der mit Rührer und Rückflußkühler versehen ist, löst man 26.4 g (0.1 Mol) V in 750 ccm siedendem *n*-Butanol und setzt unter Rühren eine Lösung von 4.6 g (0.2 Gramm-atom) Natrium in 100 ccm *n*-Butanol hinzu. Die Natriumverbindung scheidet sich sofort in fein verteilter Form ab. Nachdem man unter kräftigem Rühren noch 15 Min. unter Rückfluß erhitzt hat, gibt man 36.6 g (0.15 Mol) 1.6-Dibrom-hexan zu und setzt das Erhitzen am Rückflußkühler unter starkem Rühren 10 Stdn. fort. Nach dieser Zeit ist die alkal. Reaktion verschwunden. Das Reaktionsgemisch wird nun über Nacht im Eisschrank aufgehoben. Die ausgeschiedenen Kristalle der Verbindung VI ($n=6$) werden abfiltriert und mit *n*-Butanol und Petroläther gewaschen. Das Filtrat wird auf die Hälfte eingeeengt und in der gleichen Weise der Kristallisation überlassen. Man erhält so eine weitere Menge der Verbindung. Die Kristalle werden mit 200 ccm 3-proz. Natronlauge erwärmt und nach dem Abfiltrieren aus wenig Eisessig umkristallisiert. Ausb. 8.9 g (25.8% d.Th.); Schmp. 235° (korr.). Löslich in Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Äthanol, *n*-Butanol, Benzol und Ligroin.

$C_{14}H_{22}O_4N_2S_2$ (346.5) Ber. C 48.53 H 6.40 N 8.10 Gef. C 48.51 H 6.35 N 8.23

Die gleiche Kondensation mit 1.7-Dibrom-heptan ergab nur alkalilösliche Verbindungen.

N,N'-Dimesitylsulfonyl-*o*-phenylendiamin (VII): Zu einer Lösung von 10.8 g (0.1 Mol) *o*-Phenylendiamin in 20 ccm absol. Pyridin gibt man unter Rühren allmählich eine Lösung von 44 g (0.2 Mol) Mesitylsulfonyl-chlorid in 140 ccm absol. Pyridin. Dabei soll die Zugabe so langsam erfolgen, daß ohne äußere Kühlung die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 70° steigt. Nach dem Stehenlassen über Nacht bei Zimmertemperatur trägt man das Reaktionsgemisch unter Rühren in 800 ccm 15-proz. Salzsäure ein. Das Rühren wird so lange fortgesetzt, bis sich die gesamte, schmierig ausgefallene Masse verfestigt hat. Nach dem Abfiltrieren wird mit viel Wasser gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 39.6 g (83.7% d.Th.); Schmp. 180.5° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Benzol, Eisessig, Äthanol und *n*-Butanol.

$C_{24}H_{28}O_4N_2S_2$ (472.6) Ber. C 60.99 H 5.97 N 5.93 Gef. C 61.14 H 6.05 N 5.92

N,N'-Dimesitylsulfonyl-*N,N'*-tetramethylen-*o*-phenylendiamin (VIII, $n=4$): Zu einer siedenden Lösung von 2.3 g (0.1 Gramm-atom) Natrium in 200 ccm *n*-Butanol gibt man 23.6 g (0.05 Mol) Verbindung VII, die in kurzer Zeit in Lösung geht. Dieser dunkelgefärbten Lösung setzt man 16.2 g (0.075 Mol) 1.4-Dibrom-butan zu und erhitzt unter Rückfluß bis zum Verschwinden der alkal. Reaktion (etwa 4 Stdn.). Das Reaktionsgemisch wird über Nacht im Eisschrank aufgehoben. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit *n*-Butanol und Petroläther gewaschen und auf der Nutsche getrocknet. Nach dem Auswaschen des trockenen Rückstandes mit viel Wasser kristallisiert man aus viel Eisessig um. Ausb. 12.7 g (48.3% d.Th.); Schmp. 219° (korr.).

$C_{28}H_{34}O_4N_2S_2$ (526.7) Ber. C 63.85 H 6.51 N 5.32 Gef. C 63.91 H 6.21 N 5.29

Die gleiche Kondensation mit 1.5-Dibrom-pentan ergab eine nicht kristallisierende Masse, aus der es nicht gelang, einheitliche Kristalle abzutrennen.

Verseifung der cyclischen Sulfonamide mit 90-proz. Schwefelsäure

Allgemeine Durchführung: 0.02 Mol des cyclischen Sulfonamids werden in fein gepulverter Form zu 50 ccm 90-proz. Schwefelsäure gegeben. Durch häufiges Umschütteln bringt man allmählich alles in Lösung. Die Verseifung ist beendet, wenn beim Eingießen einer Probe in Wasser keine Trübung mehr entsteht (Dauer: 2–8 Tage). Darauf gießt man das Reaktionsgemisch in 400 ccm Wasser und versetzt unter Eiskühlung allmählich mit konz. Ammoniak-Lösung bis zur stark alkal. Reaktion. Das ausgefallene Diamin wird abfiltriert und unter Kohlezusatz umkristallisiert. Die Verbindungen XI ($n=3.5$) und XII ($n=6$) werden aus Äthanol umkristallisiert. Die Verbindung XI ($n=4$) läßt sich aus einem Benzol/Ligroin-Gemisch umkristallisieren. Das aus III ($n=2$) sich bildende Tetrahydro-chinoxalin ist wasserlöslich und muß aus der alkalischen Lösung ausgeäthert werden.

Tafel 3. Ergebnisse der Verseifung

Verseifungsprodukt	Schmp. (korr.)	Ausb. %	Analysen
Tetrahydro-chinoxalin (XIII, $n=2$)	97°	73	—
<i>N</i> -Tosyl- <i>N,N'</i> -trimethylen- <i>o</i> -phenylen-diamin (XI, $n=3$)	166°	72	C ₁₆ H ₁₈ O ₂ N ₂ S (302.4) Ber. C 63.55 H 5.99 N 9.27 Gef. C 63.72 H 5.79 N 8.94
<i>N</i> -Tosyl- <i>N,N'</i> -tetramethylen- <i>o</i> -phenylendiamin (XI, $n=4$)	135°	94	C ₁₇ H ₂₀ O ₂ N ₂ S (316.4) Bcr. N 9.06 Gef. N 8.90
<i>N</i> -Tosyl- <i>N,N'</i> -pentamethylen- <i>o</i> -phenylendiamin (XI, $n=5$)	154°	93	C ₁₈ H ₂₂ O ₂ N ₂ S (330.4) Ber. C 65.42 H 6.71 N 8.48 Gef. C 65.19 H 6.71 N 8.41
<i>N</i> -Mesyl- <i>N,N'</i> -hexamethylen- <i>o</i> -phenylendiamin (XII, $n=6$)	163°	93	C ₁₉ H ₂₄ O ₂ N ₂ S (268.4) Ber. C 58.18 H 7.51 N 10.44 Gef. C 58.28 H 7.35 N 10.40

N,N'-Trimethylen-*o*-phenylendiamin (XIII, $n=3$): 10 g III ($n=3$) werden 4 Stdn. mit 70-proz. Schwefelsäure, der man 1 ccm Schweflige Säure zugesetzt hat, unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch mit 300 ccm Wasser verdünnt und filtriert. Das Filtrat wird unter Eiskühlung mit Ammoniak bis zur deutlich alkal. Reaktion versetzt. Nach dem Ausäthern der alkal. Lösung wird die äther. Lösung mit Kaliumhydroxyd getrocknet und der Äther abdestilliert. Der krist. Rückstand wird aus Ligroin unter Kohlezusatz umkristallisiert. Ausb. 2.2 g (68.8% d.Th.); Schmp. 103° (korr.). Diese Verbindung wurde bereits von O. Hinsberg und A. Strupler²⁾ durch Verseifung der entsprechenden Dibenzolsulfonyl-Verbindung mit konz. Salzsäure im Rohr dargestellt.

N,N'-Tetramethylen-*o*-phenylendiamin (XIII, $n=4$): Diese Verbindung wird in der gleichen Weise wie XIII ($n=3$) aus III ($n=4$) gewonnen. Ausb. 2.9 g (85.3% d.Th.); Schmp. 74° (korr.).

C₁₀H₁₄N₂ (162.3) Ber. C 74.03 H 8.69 N 17.27 Gef. C 74.10 H 8.65 N 17.56

N,N'-Pentamethylen-*o*-phenylendiamin (XIII, $n=5$): 10 g III ($n=5$) werden in 200 ccm siedendem *n*-Butanol mit 10 g Natrium in Stücken versetzt. Das Gemisch wird bis zum Verschwinden des Natriums zum Sieden erhitzt. Zu der noch heißen Lösung gibt man vorsichtig durch den Kühler etwa 300 ccm dest. Wasser und läßt erkalten.

Die Butanolschicht wird im Scheidetrichter abgetrennt und zweimal mit je 100 ccm Wasser gewaschen. Darauf schüttelt man das Diamin mit verd. Salzsäure aus, trennt die salzsaure, wäßr. Lösung ab und äthert sie zur Entfernung des Butanols zweimal aus. Nach dem Vertreiben des Äthers aus der salzsauren Lösung im Luftstrom wird vorsichtig mit verd. Ammoniak-Lösung bis zur deutlich alkal. Reaktion versetzt. Das Diamin scheidet sich in fester Form ab, wird abfiltriert und getrocknet. Aus der wäßr. Lösung läßt sich durch Ausäthern noch eine geringe Menge des Diamins gewinnen. Das Rohprodukt wird aus Ligroin unter Kohlezusatz umkristallisiert. Ausb. 3.1 g (86.1% d.Th.); Schmp. 86° (korr.).

$C_{11}H_{16}N_2$ (176.3) Ber. C 74.95 H 9.15 N 15.90 Gef. C 74.94 H 9.08 N 15.65

N,N'-Hexamethylen-*o*-phenylendiamin (XIII, $n=6$): 2 g XII ($n=6$) werden in 100 ccm siedendem *n*-Butanol gelöst mit 3 g Natrium so lange unter Rückfluß erhitzt, bis alles Natrium in Lösung gegangen ist. Zu der noch heißen Lösung gibt man vorsichtig durch den Kühler 100 ccm dest. Wasser. Nach dem Erkalten trennt man die Butanol-Schicht ab und schüttelt sie zweimal mit 50 ccm Wasser aus. Darauf extrahiert man das Diamin mit verd. Salzsäure, äthert die salzsaure Lösung aus und vertreibt die Ätherreste mit hindurchgesaugter Luft. Man macht nun vorsichtig unter Eiskühlung alkalisch. Dabei scheidet sich das Diamin als Öl ab. Es gelang nicht, dieses Öl zum Erstarren zu bringen. Das Öl wird in Äther aufgenommen, mit wenig Kohle behandelt und die filtrierte äther. Lösung mit 30 ccm 5-proz. Salzsäure ausgeschüttelt. Nach Zugabe von 20 ccm konz. Salzsäure und längerem Stehen scheidet sich das Dihydrochlorid des Diamins in gut ausgebildeten Kristallen ab. Diese werden erneut in wenig Wasser gelöst und mit konz. Salzsäure versetzt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgetrennt, mit wenig Salzsäure und Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet; Schmp. 150° (Zers.).

$C_{12}H_{18}N_2 \cdot 2HCl$ (263.2) Ber. C 53.64 H 7.84 N 10.89 Cl 27.57
Gef. C 53.41 H 7.94 N 10.75 Cl 27.29

Kondensation von 2 Moll. *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamin (II) mit 1 Mol. Dibrom-Verbindung

Allgemeine Durchführung: 0.05 Grammatom Natrium werden in 160 ccm siedendem *n*-Butanol gelöst. Zu der siedenden Lösung gibt man 0.05 Moll. II und erhitzt das Gemisch so lange unter Rückfluß, bis eine klare Lösung entsteht. Darauf setzt man 0.025 Mol Dibromid zu und erhitzt bis zum Verschwinden der alkal. Reaktion. Nach dem Stehenlassen im Eisschrank werden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und getrocknet. Der Kristallbrei wird darauf mit heißer verd. Salzsäure ausgezogen. Aus dem Filtrat erhält man nach dem Ansäuern und Umkristallisieren des Niederschlages aus Eisessig unverändertes II. Der in Natronlauge unlösliche Anteil ergibt nach dem Umkristallisieren aus Eisessig die cyclischen Verbindungen.

Kondensation mit 1.2-Dibrom-äthan: Kochzeit etwa 7 Stdn.; Ausb. 8.4 g II, 9.3 g III ($n=2$).

Kondensation mit 1.3-Dibrom-propan: Kochzeit etwa 4 Stdn.; Ausb. 8.0 g II, 8.7 g III ($n=3$).

Kondensation mit 1.4-Dibrom-butan: Kochzeit etwa 4 Stdn.; Ausb. 8.0 g II, 11.8 g III ($n=4$).

Kondensation mit 1.5-Dibrom-pentan: Kochzeit 4 Stdn. Nach dem Stehenlassen im Eisschrank wird die ausgeschiedene Masse abfiltriert, mit *n*-Butanol und Petroläther gewaschen und auf der Nutsche getrocknet. Darauf wäscht man mit Wasser aus und kocht den Rückstand mit 200 ccm Eisessig aus. Die Lösung wird heiß von den ungelösten Kristallen abfiltriert. Aus der Eisessig-Lösung kristallisiert ein Gemisch von II und III ($n=5$) aus. Der schwer lösliche Rückstand wird aus großen Mengen Eisessig umkristallisiert. Man erhält 7.8 g (34.5% d.Th.) IX vom Schmp. 241° (korr.). Löslich

in Chloroform, schwer löslich in Eisessig, Äthanol, *n*-Butanol und Benzol, unlöslich in Ligroin.

$C_{45}H_{48}O_8N_4S_4$ (901.3) Ber. C 59.98 H 5.37 N 6.22 Gef. C 60.06 H 5.48 N 6.20

Kondensation mit 1.6-Dibrom-hexan: Kochzeit etwa 4 Stdn. Nach dem Erkalten wird der ausgeschiedene Kristallbrei abfiltriert, mit *n*-Butanol und Petroläther gewaschen und auf der Nutsche getrocknet. Durch Waschen mit Wasser entfernt man Natriumbromid und kristallisiert den Rückstand aus viel Eisessig um. Man erhält 18.6 g (81.2% d.Th.) X vom Schmp. 235° (korr.); Löslichkeit wie bei IX.

$C_{46}H_{50}O_8N_4S_4$ (915.4) Ber. C 60.35 H 5.51 N 6.15 Gef. C 60.31 H 5.49 N 6.08

36. Bruno Emmert und Manfred Groll: Einwirkung von Schwefel auf α -Picolin

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg]

(Eingegangen am 8. August 1952)

Durch Einwirkung von Schwefel auf α -Picolin wird eine Base $C_{36}H_{24}N_6S_2$ gewonnen, die durch Reduktion zu einer Base $C_{18}H_{13}N_3$ abgebaut wird. Beide Stoffe lassen sich in das gleiche Nitro-Produkt $C_{18}H_{12}N_3 \cdot NO_2$ überführen. Für die Verbindungen werden Konstitutionsformeln vorgeschlagen.

Nach einer Bemerkung von M. Raffo und G. Rossi¹⁾ aus dem Jahre 1914 soll sich Pyridin beim Kochen mit Schwefel zu einer nicht weiter untersuchten Masse umsetzen.

Wir fanden, daß bei dieser Umsetzung nur dem Pyridin als Verunreinigung beigemischt Picolin reagiert, nicht das Pyridin selbst. Als wir α -Picolin mit Schwefel 3 Tage kochten, verwandelte sich das Reaktionsgemisch allmählich in eine dunkle Masse, aus der wir über das schwer lösliche Nitrat eine gelbe, gut kristallisierte Base der Zusammensetzung $C_{36}H_{24}N_6S_2$ erhielten. Aus dieser konnten wir durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor unter Bildung von Schwefelwasserstoff eine von Schwefel freie, blaßgelbe Verbindung $C_{18}H_{13}N_3$ gewinnen. Ein Vergleich der Formeln zeigt, daß bei der Base $C_{36}H_{24}N_6S_2$ unter Ersatz der Schwefel-Atome durch Wasserstoff eine Spaltung des Moleküls eingetreten ist. Wir möchten daher annehmen, daß in der Ausgangssubstanz zwei gleiche Molekül-Hälften durch eine -S-S-Brücke verbunden sind. Beide Stoffe, nämlich $C_{36}H_{24}N_6S_2$ und $C_{18}H_{13}N_3$, geben mit konz. Salpetersäure ein schön kristallisierendes, gelbgrünes Nitro-Produkt $C_{18}H_{12}N_3 \cdot NO_2$, das auch aus dem aus α -Picolin und Schwefel gewonnenen Rohprodukt unmittelbar erhalten werden kann.

Um seine Konstitution zu ermitteln, wurde mit Wasserstoffperoxyd oxydiert, wobei Picolinsäure-*N*-oxyd in einer Menge entstand, die zeigte, daß mindestens zwei Pyridin-Kerne im Molekül noch unversehrt vorhanden sind. In ähnlichem Mengenverhältnis entstand bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Picolinsäure. Da, wie oben erwähnt, Pyridin durch Schwefel nicht angegriffen wird, ist zu erwarten, daß auch der Pyridin-Kern im Picolin gegen

¹⁾ Gazz. chim. ital. 44 I, 104 [1914].