

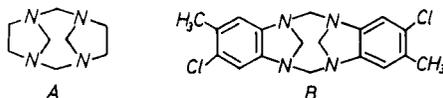
GERT VOLPP

Zur Struktur einiger Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit 1.2-Diaminen

Department of Chemistry, Harvard University, Cambridge, Massachusetts
(Eingegangen am 11. Dezember 1961)

Für die Kondensationsprodukte aus Formaldehyd mit Äthylendiamin, *o*-Phenylendiamin und 3.4-Diamino-toluol wird mit Hilfe der Protonenresonanzspektren eine 1.4.6.9-Tetraaza-tricyclo[4.4.1.1^{4,9}]dodecan-Struktur nachgewiesen.

Zu Ende des letzten Jahrhunderts berichteten O. FISCHER und H. WRESZINSKI¹⁾ über die Kondensation von *o*-Phenylendiamin und 3.4-Diamino-toluol mit Formaldehyd in neutraler oder alkalischer Lösung. Sie isolierten jeweils ein einziges Produkt, dessen Zusammensetzung und Molekulargewicht auf die Vereinigung von zwei Molekülen Diamin mit vier Molekülen Formaldehyd unter Wasserabspaltung hinwies und als C₁₆H₁₆N₄ bzw. C₁₈H₂₀N₄ formuliert wurde. Etwas später stellte C. A. BISCHOFF²⁾ das analoge Kondensationsprodukt C₈H₁₆N₄ aus 1.2-Diamino-äthan dar. In beiden Arbeiten wurden die Produkte mit einem zehngliedrigen, doppelt überbrückten Ring A formuliert. G. T. MORGAN und W. A. P. CHALLENGOR³⁾ schlossen sich später dieser Ansicht an. Bei der Kondensation von 6-Chlor-3.4-diamino-toluol mit Formaldehyd isolierten sie zwei Produkte identischer Zusammensetzung und erblickten darin einen Beweis für das Auftreten geometrischer Isomerie, somit eine Stütze für Formel B. Wir fanden diese Struktur wenig wahrscheinlich.



Erneute Darstellung der Kondensationsprodukte aus Äthylendiamin, *o*-Phenylendiamin und 3.4-Diamino-toluol führte zu durch Vakuumsublimation leicht zu reinigenden Verbindungen I, II und III, deren empirische Zusammensetzung und Molekulargewichte den früheren Angaben entsprechen. Das Protonenresonanzspektrum der Verbindung I hingegen wies lediglich zwei scharfe Signale gleicher Intensität auf. Das eine bei $\tau = 6.07$ ⁴⁾ kann vier äquivalenten Methylengruppen zwischen zwei N-Atomen zugeordnet werden, das zweite bei $\tau = 6.77$ den acht Protonen von zwei äquivalenten Äthylenbrücken. Alle vier Protonen jeder CH₂-CH₂-Brücke müssen unter sich identisch sein, da auch bei hoher Auflösung keine Aufspaltung der Bande beobachtet werden kann. Man muß demnach auf eine Symmetrieebene, die C-C-Bindung enthaltend und den Winkel H-C-H halbierend, und eine zweite, senkrecht zur

1) Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 2711 [1892]; **32**, 245 [1899].

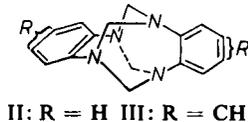
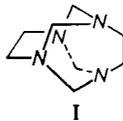
2) Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 3254 [1898].

3) J. chem. Soc. [London] **119**, 1537 [1921].

4) G. V. D. TIERS, J. phys. Chem. **62**, 1151 [1958].

ersten durch die Mitte der C—C-Bindung gehend, schließen. Die Bande für die N—CH₂—N-Gruppe ist um 0.79 ppm bei höherem Feld als die entsprechende Bande des Hexamethylentetraminspektrums ($\tau = 5.28$), läßt also auf eine stärkere Abschirmung durch die Äthylenbrücken schließen. Ähnlich einfach sind die Kernresonanzspektren der Verbindungen II und III. II erzeugt ein einziges, scharfes N—CH₂—N-Signal bei $\tau = 5.63$ sowie eine Bande im aromatischen Bereich bei $\tau = 2.48$ gleicher Intensität. Der Einbau zweier Benzolringe bewirkt eine völlig gleichmäßige Verminderung der Abschirmung aller vier N—CH₂—N-Methylengruppen um 0.44 ppm, verglichen mit dem rein aliphatischen Molekül I, was auf die völlig symmetrische Lage aller dieser acht Protonen in Bezug auf beide Benzolkern hinweist. Die analogen Signale in III liegen bei $\tau = 5.67$, (N—CH₂—N), $\tau = 2.98$, (aromat. H), vermehrt um ein Signal bei $\tau = 7.68$, der Methylgruppe am Benzolkern entsprechend. Die kleinen Verschiebungen gegenüber den Werten von Verbindung II sind in der Richtung zusätzlicher Abschirmung durch die Methylgruppe.

Struktur A bzw. B vermag diesen Bedingungen nicht zu genügen. Eine Formulierung als 1.4.6.9-Tetraaza-tricyclo[4.4.1.1^{4,9}]dodecan für das Kondensationsprodukt aus Äthylendiamin und Formaldehyd wird allen obigen Daten gerecht. Die Verbindungen II und III leiten sich dann von I durch Anellierung der aromatischen Ringe an C-2 und C-3 sowie C-7 und C-8 ab.



Das von MORGAN und CHALLENGER dargestellte Chlorderivat dürfte ebenfalls diese Struktur besitzen. Beim zweiten isolierten „Isomeren“ könnte es sich um weniger reines Produkt handeln. Unsymmetrisch substituierte Verbindungen dieses Typs wie III, obiges Chlorderivat oder das von FISCHER und WRESZINSKI ebenfalls dargestellte Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und 1.2-Diamino-naphthalin sollten Isomerie nach Art der Allene zeigen und in optische Antipoden spaltbar sein.

Herrn Prof. R. B. WOODWARD danke ich für sein Interesse. Herrn G. BARTSCH sei für die Bereitung der Substanzen gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und Äthylendiamin (I), *o*-Phenylendiamin (II) und 3.4-Diamino-toluol (III), wurden nach Literaturangaben hergestellt und i. Vak. sublimiert.

Die Mol.-Gew.-Bestimmungen führten wir mit einem Dampfdruckosmometer, Modell 301, der Firma Mechrolab Inc., Mountainview, California, in Toluol aus.

I: C₈H₁₆N₄, ber. 168.2, gef. 169.0; $c = 0.0875$ molar

II: C₁₆H₁₆N₄, ber. 264.3, gef. 265.3; $c = 0.0719$ molar

III: C₁₈H₂₀N₄, ber. 292.4, gef. 292.5; $c = 0.0186$ molar

Die Protonenresonanzspektren wurden mit einem Varian A-60 Analytical Proton NMR Spectrometer in Deuteriochloroform mit Hexamethyl-disiloxan als internem Standard gemessen.