

GEORG MANECKE und HAROLD HELLER

Über einige neue Äthyleniminverbindungen

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

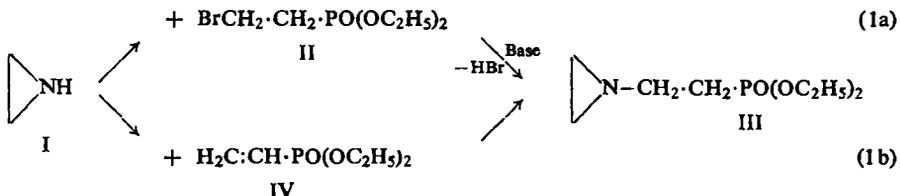
(Eingegangen am 12. Mai 1962)

Es wird über die Synthese des [β -Äthylenimino-äthyl]-phosphonsäure-diäthylesters sowie einiger anderer Äthyleniminderivate, die zwei Äthyleniminringe im Molekül aufweisen, berichtet.

An anderer Stelle¹⁾ wurde die Herstellung von amphoteren Ionenaustauscherharzen aus monomeren Äthyleniminoalkyl-phosphonsäure- bzw. -carbonsäureestern beschrieben. Im Zusammenhang mit der Darstellung dieser amphoteren Austauscherharze wurden Synthesen zur Herstellung einer Reihe neuer Äthyleniminderivate durchgeführt, über die hier berichtet werden soll.

1. DARSTELLUNG VON [β -ÄTHYLENIMINO-ÄTHYL]-PHOSPHONSÄURE-DIÄTHYLESTER (III)

Äthyleniminoalkyl-phosphonsäureester sind bisher noch nicht beschrieben worden. Bei der Synthese von III untersuchten wir sowohl die Umsetzung von [β -Brom-äthyl]-phosphonsäure-diäthylester (II) mit Äthylenimin (I), entsprechend (1a), als auch die Anlagerungsreaktion von I an Vinylphosphonsäure-diäthylester (IV) (1b).



In wäßrig alkalischem Milieu unter Verwendung von Triäthylamin als Säure-acceptor vollzieht sich Umsetzung (1a) in ca. 60-proz. Ausbeute bereits bei Raumtemperatur. Dagegen wird in trockenem Triäthylamin bei Temperaturen zwischen 2–10° erwartungsgemäß praktisch nur IV erhalten^{2,3)}.

Nicht ganz so leicht wie Umsetzung (1a) verläuft die Anlagerung von I an IV. Hier sind Temperaturen von 50–60° und eine Reaktionszeit von etwa 20 Stdn. im Druckrohr erforderlich, um eine ca. 33-proz. Ausbeute zu erzielen. Bei höherer Temperatur (70°) oder längerer Erhitzungsdauer (63 Stdn.) vermehrt sich der polymere Rückstand stark auf Kosten der Ausbeute an III. Führt man die Anlagerung aber in Gegenwart katalytischer Mengen metallischen Natriums durch, so erhält man in spontaner Reaktion 70% Ausbeute an III. Dagegen wird die Anlagerungsreaktion durch Natriummethylat praktisch nicht katalysiert. Diese Ergebnisse zeigen, daß sich

1) G. MANECKE und H. HELLER, *Angew. Chem.* **72**, 523 [1960]; G. MANECKE und H. HELLER, *Makromolekulare Chem.* **55**, 51 [1962].

2) A. H. FORD-MOORE und J. H. WILLIAMS, *J. chem. Soc. [London]* **1947**, 1465.

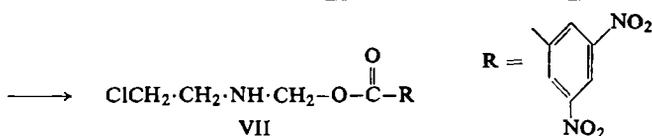
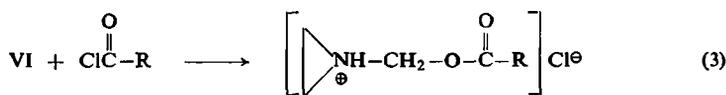
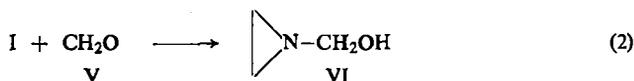
3) G. M. KOSOLAPOFF, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 1971 [1948].

die Addition von I an IV schwieriger vollzieht als z. B. die von Dimethylamin oder Piperidin an IV⁴⁾. Gleichzeitig sei erwähnt, daß in neuester Zeit auch die Anlagerung verschiedener sekundärer Amine, darunter die des Äthylenimins, an Vinylphosphonsäure-diäthylenimid und Vinyl-thionophosphonsäure-diäthylenimid untersucht wurde⁵⁾. Dabei ließen sich ebenfalls Unterschiede bezüglich der Anlagerungsfreudigkeit der verschiedenen Amine feststellen.

2. UMSETZUNGEN MIT ÄTHYLENIMIN UND FORMALDEHYD

Es wurde auch versucht, Äthyleniminomethyl-phosphonsäure-diäthylester durch Umsetzung von I mit Chlor- bzw. Jodmethylphosphonsäure-diäthylester zu erhalten oder durch die gleichzeitige Einwirkung von Diäthylphosphit und wäßriger Formaldehydlösung (V) auf I, entsprechend einem von E. K. FIELDS⁶⁾ zur Darstellung *N*-alkylierter Aminomethylphosphonsäureester angegebenen Verfahren. Diese Versuche führten jedoch stets nur zu polymeren Produkten mit sehr geringem Phosphorgehalt.

Gleichzeitig wurde aber gefunden, daß aus I und V in stark exothermer Reaktion als schwer faßbares, labiles Produkt *N*-Hydroxymethyl-äthylenimin (VI) entsteht. Auch diese Ansätze verharteten in wenigen Stunden. Durch sofortige Umsetzung einer frisch bereiteten Mischung äquimolarer Mengen I und V mit äther. 3,5-Dinitrobenzoylchlorid-Lösung unter Zusatz von Pyridin konnte jedoch in geringer Menge der [β -Chlor-äthylamino]-methylester der 3,5-Dinitro-benzoesäure (VII) gefaßt werden:



Daß bei dem Versuch nicht der Ester der Methylolverbindung VI erhalten wurde, deutet darauf hin, daß in der ätherischen Phase, wo die Umsetzung (3) allein stattfinden kann, die Konzentration an Säurechlorid groß, aber die Konzentration an basischem Säureacceptor vermutlich besonders klein war⁷⁾.

Nach Abschluß dieser Versuche erschien eine Arbeit von R. G. KOSTJANOVSKI⁸⁾, in der die Darstellung von reinem VI in nichtwäßrigem Medium beschrieben ist.

⁴⁾ A. N. PUDOVIK und G. M. DENISOVA, J. allg. Chem. [russ.] **23**, 263 [1953]; C. A. **48**, 2572 [1954].

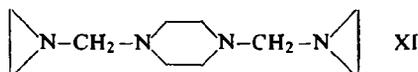
⁵⁾ K. A. PETROV, A. I. GAVRILOVA, V. K. SATUNOV und V. P. KOROTKOVA, J. allg. Chem. [russ.] **31**, 3076 [1961].

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **74**, 1528 [1952].

⁷⁾ H. BESTIAN, Liebigs Ann. Chem. **566**, 210 [1950].

⁸⁾ Ber. Akad. Wiss. UdSSR **135**, 853 [1960]; C. A. **55**, 12380 [1961].

und zwar um *N,N'*-Bis-äthyleniminomethyl-piperazin (XI), das man als Dimeres von VIII auffassen kann.



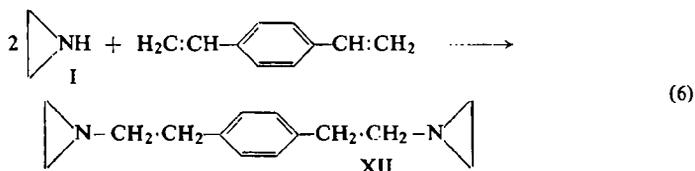
Diese bisher noch unbekannte bifunktionelle Äthyleniminverbindung haben wir daraufhin in eindeutiger Weise aus Piperazin und VI dargestellt. Sie ist kristallin. Verbindung VIII konnte jedoch durch keine Maßnahme, auch nicht durch Animpfen mit XI zur Kristallisation gebracht werden.

Man muß daher annehmen, daß das nach der Säurespaltung von VIII nachgewiesene Piperazin erst beim Ansäuern der wäßrigen Lösung von VIII entstanden ist. Diesen Vorgang haben wir auch bei einem anderen Äthyleniminderivat gefunden, das weiter unten beschrieben wird. Ferner muß man aus den obigen Befunden folgern, daß sich in Benzol wahrscheinlich 2 und in Camphen 3 Moleküle Diäthylenimino-methan (VIII) assoziieren.

Die Darstellung des Äthyleniminomethyl-phosphonsäure-diäthylesters aus Diäthylphosphit und VIII gelang weder bei Raumtemperatur noch bei 80–100°. Im letzteren Falle polymerisierte der Ansatz heftig.

3. DARSTELLUNG VON BIS-[β -ÄTHYLENIMINO-ÄTHYL]-BENZOL (XII) SOWIE VON BIS-[β -ÄTHYLENIMINO-ÄTHYL]-ÄTHER (XIV)

Die Darstellung der als Vernetzersubstanz für die Synthese der amphoteren Ionenaustauscherharze benutzten Verbindung XII gelang in einfacher Weise durch Anlagerung von I an Divinylbenzol in Gegenwart von metallischem Natrium.



Die Anlagerung vollzieht sich exotherm analog der von BESTIAN⁷⁾ beschriebenen Addition von I an Styrol. Da nach BESTIAN bei dieser nur *N*-[β -Phenyl-äthyl]-äthylenimin erhalten wird, darf angenommen werden, daß die beiden Äthyleniminringe in XII ebenfalls β -ständig sind. Das hier gewonnene Produkt ist wahrscheinlich ein Gemisch aus dem *m*- und dem *p*-Isomeren, da von technischem Divinylbenzol ausgegangen wurde.

Diese neue bifunktionelle Äthyleniminverbindung, eine hochsiedende, wasserklare Flüssigkeit, erstarrt auf Zusatz von Alkylierungsmitteln sehr schnell unter Bildung eines klaren, festen Produktes, das in Säuren und Laugen unlöslich ist. XII läßt sich auch in jedem gewünschten Verhältnis mit I sowie mit [β -Äthylenimino-alkyl]-phosphonsäure- und -carbonsäureestern copolymerisieren.

Diese für die geplanten Ionenaustauschersynthesen unerläßlichen Eigenschaften hatte der von uns zunächst als Vernetzersubstanz synthetisierte Bis-[β -äthylenimino-äthyl]-äther (XIV) nicht. Wir erhielten ihn bei der Umsetzung von I mit Bis-[β -chlor-äthyl]-äther (XIII) in einer Suspension von Kaliumcarbonat in Methanol.

b) Zu 5.2 g *I* werden ca. 0.3 g Natrium in Scheiben gegeben. Anschließend läßt man unter N_2 und unter Rühren bei Raumtemperatur langsam 12 g *IV* zutropfen. Dabei erwärmt sich der Ansatz allmählich und wird dunkelgelb. Nach dem Abklingen der Reaktionswärme wird noch 3 Stdn. auf 45–55° erwärmt und die kirschrot gewordene Lösung bei 0.01 Torr fraktioniert destilliert. Bei etwa 59° geht sofort praktisch reiner *Ester III* über. Es hinterbleibt ein geringer undestillierbarer Rest. Ausb. 10.6 g (70% d. Th.).

III ist eine wasserklare Flüssigkeit, die in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich ist. Die Substanz ist auch ätherlöslich und scheint unbegrenzt haltbar zu sein. Durch neutrale Schwefelsäureester und Sulfonsäureester wird III schon bei Raumtemperatur polymerisiert. Der polymere Ester ist ein hochviskoses farbloses Öl und löst sich sowohl in Wasser als auch in Methanol. III läßt sich mit Äthylenimin und Äthyleniminderivaten copolymerisieren.

3.5-Dinitrobenzoesäure- $[\beta$ -chlor-äthylamino]-methylester (*VII*): 21.5 g *I* werden unter Stickstoff, Rühren und Kühlung mit Eiswasser in 60 Min. so mit 42.8 g einer 35-proz. Formaldehyd-Lösung (*V*) versetzt, daß die Temperatur im Kolben 10° nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe wird 1 ccm des Ansatzes mit 1 ccm Pyridin gemischt und mit einer Lösung von 2.3 g frisch umgelöstem 3.5-Dinitro-benzoylchlorid in 50 ccm trockenem Äther geschüttelt. Dabei scheidet sich ein blaßgrünes Nebenprodukt ab. Nach 2 Stdn. wird die Mischung mit 2*n* NaOH und anschließend mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und der Äther schließlich bei Raumtemperatur i. Vak. abgezogen. Der gelbliche Rückstand bildet nach zweimaligem Umlösen aus wenig Toluol sechseckige Plättchen und unregelmäßige Kristalle vom Schmp. 142–143°.

$C_{10}H_{10}ClN_3O_6$ (303.7) Ber. C 39.55 H 3.32 Cl 11.68 N 13.84
Gef. C 39.46 H 2.98 Cl 11.89 N 14.04

Der Rest des Ansatzes erstarrt bei Raumtemperatur in 4 Stdn. zu einem wasserunlöslichen, klaren, weichen Harz.

Diäthyleniminomethan (*VIII*): 80 ccm *I* werden, wie im vorigen Versuch beschrieben, mit 64.2 g *V* versetzt. Danach wird langsam auf 50–60° erwärmt und 5 Stdn. lang so belassen. Nach dem Abkühlen scheidet sich aus der homogenen Lösung auf Zusatz von 100 ccm 30-proz. Natronlauge langsam eine basische Flüssigkeit ab, die mit Ätzkali weitgehend getrocknet und anschließend unter Stickstoff vom Ätzkali abdestilliert wird. Ca. 20% des rohen Amins bleiben als hochviskoser, undestillierbarer Rest zurück. Die mit dem Sdp. 69–71°/0.01–0.02 Torr übergegangene Fraktion (17.7 g = 24% d. Th.) wird nochmals über metall. Natrium destilliert. Die Verbindung ist über Ätzkali jahrelang haltbar (n_D^{20} 1.4905).

$C_5H_{10}N_2$ (98.1) Ber. C 61.18 H 10.27 N 28.55 Gef. C 61.07 H 10.06 N 28.35

Mol.-Gew.-Bestimmung in Benzol nach BECKMANN: 193, 202, 196, 198

Mol.-Gew.-Bestimmung in Camphen nach KOFLER (Rast): 296, 320

Reaktionen

1. Die Lösung von 4 g VIII in 15 ccm Wasser trägt man in 25 Min. unter Rühren bei 0° in 50 ccm 30-proz. HBr ein, erwärmt dann sehr langsam auf 70–80° und engt mehrmals i. Vak. bis zur sirupösen Konsistenz ein, bis das Destillat neutral übergeht. Der sirupöse Rückstand wird in wenig Wasser aufgenommen und in der Hitze bis zur ersten Trübung mit Äthanol versetzt. Es wird ein krümeliges weißes Kristallinat erhalten, das nach erneutem Umlösen aus wäßrigem Äthanol in gelblich-weißen Doppelpyramiden und unregelmäßig geformten Kristallen anfällt, die bis 300° nicht schmelzen.

2. 0.5 g des Hydrobromids geben, mit ca. 1.2 g Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN umgesetzt, *N,N'*-Dibenzoyl-piperazin, Schmp. 192° (aus Äthanol).

3. 0.1 g des Hydrobromids werden, in wenig 2*n* HCl gelöst, mit einer Spatelspitze Natriumnitrit versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert *N,N'*-Dinitroso-piperazin in hellgelben Schuppen und Spießern, Schmp. 156–158°.

4. 0.25 g VIII werden in 10 ccm Wasser gelöst und unter Rühren bei 0–5° in eine Lösung von 0.6 g 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in 250 ccm 2*n* HCl eingetragen. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur fällt *Formaldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazon* als flockiger, gelber Niederschlag aus, Schmp. 162°.

N-[β -Methylenamino-äthyl]-äthylenimin (IX): 21.5 g X⁷⁾ werden bei 0–5° unter Rühren mit 21.4 g V versetzt. Anschließend wird noch 1/2 Stde. bei 0–5° nachgerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Die aus der wäbr. Lösung mit Ätzkali abgetrennte und getrocknete organ. Base wird unter Stickstoff einmal über Ätzkali und einmal über metall. Natrium destilliert. Gemäß IR-Spektrum ist die Substanz dennoch wasserhaltig. Ausb. 17 g (69% d.Th.); Sdp._{0.05} 135–140°.

(C₅H₁₀N₂)₃ (294.4) Ber. N 28.55 Gef. N 26.67, 27.02 Mol.-Gew. 300, 307¹²⁾

N,N'-Bis-äthyleniminomethyl-piperazin (XI): 14.6 g VI werden in 25 ccm techn. absol. Äthanol gelöst und langsam mit 8.6 g Piperazin in 25 ccm techn. absol. Äthanol versetzt. Es tritt leichte Selbsterwärmung (52°) auf. Man erhitzt noch 1 Stde. auf 80° und zerlegt dann durch Destillation unter Stickstoff. Nach Abtrennung eines geringen Vorlaufes erhält man 13 g XI (66.3% d. Th.), Sdp._{0.01} 79–83°. Destillationsrückstand: 3.5 g. Das Destillat kristallisiert alsbald. Die Kristalle zerfließen an der Luft. Sie sind leicht löslich in Wasser und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Schmp. 64–64.5° (aus Aceton, abgeschmolzenes Röhrchen).

C₁₀H₂₀N₄ (196.3) Ber. C 61.18 H 10.27 N 28.55

Gef. C 61.32 H 10.19 N 28.47 Mol.-Gew. 195, 196¹²⁾

Bis-[β -äthylenimino-äthyl]-benzol (XII): Zu 15 g I und 0.15 g Natrium-Scheiben werden unter Stickstoff und Rühren bei Raumtemperatur langsam 20 g durch Destillation auf 82% angereichertes techn. *Divinylbenzol* zugetropft (Gehaltsbestimmung nach R. P. MARQUARDT und E. N. LUCE¹¹⁾). Die zunächst hellblaue Lösung wird grün und schließlich dunkelrotrot, und alsbald setzt die Anlagerungsreaktion unter Aufsieden von I ein. Der Divinylbenzol-Zufluß wird so geregelt, daß die Temperatur im Kolben 50° nicht überschreitet. Nach 45 Min. ist alles eingetragen. Es wird noch 6 Stdn. bei Raumtemperatur nachgerührt, vom restlichen Natrium dekantiert und durch Destillation i. Hochvak. aufgearbeitet. Nach Abtrennung eines Vorlaufes von ca. 3 g werden 21 g XII (65% d. Th.) als wasserhelle Flüssigkeit vom Sdp. 86–87°/0.05 Torr erhalten, die zur Analyse noch zweimal von Ätzkali abdestilliert werden.

C₁₄H₂₀N₂ (216.3) Ber. C 77.73 H 9.32 N 12.95 Gef. C 77.08 H 9.28 N 13.13

Bis-[β -äthylenimino-äthyl]-äther (XIV): In eine Lösung von 43 g I in 100 ccm Methanol werden unter Rühren 70 g fein gepulvertes Kaliumcarbonat eingetragen und anschließend in der Siedehitze im Verlaufe von 1 1/4 Stdn. 35.8 g XIII. Man läßt noch 3 1/2 Stdn. sieden, filtriert, wäscht den Rückstand mit Methanol und zerlegt die methanol. Lösung durch Destillation. Hierbei werden zunächst 7 g XIII zurückerhalten, dann 14 g (35.8% d. Th.) XIV und ca. 9 g undestillierbarer Rest. Zur Analyse wird nochmals über eine Widmer-Spirale destilliert: Sdp.₂ 74.5–75°.

C₈H₁₆N₂O (156.2) Ber. C 61.50 H 10.32 N 17.93

Gef. C 61.24 H 10.03 N 17.74 Mol.-Gew. 162, 163¹²⁾

¹¹⁾ Analytic. Chem. 23, 629 [1951].

¹²⁾ Nach BECKMANN in Benzol.

Bei 6 stdg. Erhitzungsdauer werden je 9.5 g XIII und XIV abdestilliert. Destillationsrückstand: 13 g.

N,N'-Bis-[3-oxa-6-aza-8-brom-octyl-(1)]-piperazin (XV): 1 g XIV, gelöst in 2 ccm Wasser, wird sehr langsam unter Rühren bei 10–15° in 25 ccm 48-proz. HBr eingetragen. Es wird noch 1/2 Stde. bei Raumtemperatur nachgerührt, i. Vak. eingeengt, bis sich die ersten Kristalle ausscheiden, mit Äthanol versetzt und filtriert. Farblose Prismen des *Tetrahydrobromids* von XV: Schmp. 196–197° (aus Äthanol).

$C_{16}H_{34}Br_2N_4O_2 \cdot 4HBr$ (798.0) Ber. C 24.08 H 4.80 Br_{ges.} 60.09 Br_{ion.} 40.06 N 7.02
Gef. C 24.44 H 5.05 Br_{ges.} 59.75 Br_{ion.} 39.75 N 6.98

Die Bildung des Tetrahydrobromids von XV ist unabhängig von der Konzentration der verwendeten HBr und der Reaktionstemperatur.

800 mg des Tetrahydrobromids von XV werden mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 125–128°) unter Zusatz von rotem Phosphor und Phenol 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird die filtrierte Lösung i. Vak. zur Trockne eingedampft, das auf diese Weise isolierte Salz in wenig Wasser gelöst, mit Ätzkali versetzt und destilliert. Aus dem alkalischen Destillat wird nach Neutralisation mit HBr auf Zusatz einer wäßrigen Pikrinsäurelösung das *Pikrat* von XVI erhalten: Schmp. 243° (aus Wasser).

$C_8H_{18}N_2O_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ (632.4) Ber. C 37.98 H 3.82 Gef. C 37.81 H 3.91