

## HEINZ A. STAAB und FRITZ VÖGTLE

## Untersuchungen über Schiffische Basen, I

**Darstellung und Eigenschaften doppelter Aldimine und Ketimine von Äthylendiaminen**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

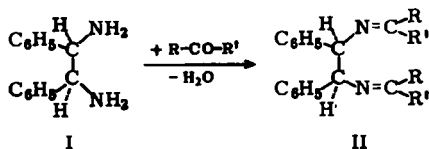
(Eingegangen am 21. Januar 1965)

Darstellung und Eigenschaften zweifacher Schiffischer Basen von aliphatischen 1.2-Diaminen — insbesondere von *meso*-1.2-Diphenyl-äthylendiamin — werden beschrieben.

Im Zusammenhang mit den nachstehend<sup>1)</sup> mitgeteilten Untersuchungen zur Valenzisomerisierung von Schiffischen Basen wurde eine größere Zahl doppelter Aldimine und Ketimine von 1.2-Diaminen dargestellt.

SCHIFFISCHE BASEN VON *meso*-1.2-DIPHENYL-ÄTHYLENDIAMIN

Die in der Tabelle aufgeführten Schiffischen Basen des *meso*-1.2-Diphenyl-äthylendiamins (I), von dem Ketimine bisher nicht bekannt gewesen sind, wurden aus I und den Carbonyl-Verbindungen unter azeotroper Abdestillation des Reaktionswassers in meist ausgezeichneten Ausbeuten erhalten (Einzelheiten im Versuchsteil). Nur Benzophenon ergab mit I das doppelte Ketimin IIp erst beim Zusammenschmelzen der Komponenten im Stickstoffstrom bei 225° unter Zinkchlorid-Zusatz.



Die Schiffischen Basen II (Tab.) — und zwar selbst die von rein aliphatischen Carbonyl-Verbindungen abgeleiteten Imine — zeichnen sich durch hervorragende Kristallisationsneigung aus, die in dieser Verbindungsgruppe sonst sehr selten ist. Die farblosen, an der Luft recht beständigen Verbindungen werden durch kaltes Wasser, in dem sie schwerlöslich sind, nur langsam hydrolysiert. Weniger beständig sind nur das doppelte Ketimin IIo aus I und Dibenzylketon und die aus I und Chloral erhältliche *N,N'*-Bis-[2.2.2-trichlor-äthyliden]-Verbindung, die so feuchtigkeitsempfindlich ist, daß von ihr keine ganz befriedigenden Analysenwerte erhalten werden konnten.

Über die NMR-Spektren der Imine von I wurde kürzlich an anderer Stelle im Rahmen von Untersuchungen zur *syn-anti*-Isomerie von Schiffischen Basen berichtet<sup>2)</sup>. Die Infrarot-Frequenzen der C=N-Valenzschwingungen, die die von den Car-

<sup>1)</sup> H. A. STAAB und F. VÖGTLE, Chem. Ber. **98**, 2691 [1965], nachstehend.

<sup>2)</sup> H. A. STAAB, F. VÖGTLE und A. MANNSCHRECK, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 697.

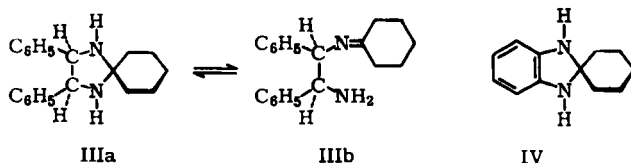
bonylbanden der entsprechenden Ketone bekannte Abhängigkeit von Konjugation, Ringgröße usw. zeigen, wurden in die Tabelle aufgenommen.

Wurde I mit Carbonyl-Verbindungen nur im Molverhältnis 1:1 umgesetzt, so waren keine einseitigen Schiffchen Basen des Diamins erhältlich, sondern es wurden auch hier die doppelten Imine neben unumgesetztem Diamin isoliert. Eine Ausnahme fanden wir nur bei Cyclohexanon, das mit I im Molverhältnis 1:1

Doppelte Schiffische Basen des *meso*-1.2-Diphenyl-äthylendiamins (I)

in Formel II	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			IR: νC=N [cm <sup>-1</sup> , Nujol]	Rein- ausb. % d. Th.
			C	H	N		
II a $\begin{array}{l} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	115°	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> (292.4)	Ber. 82.14 Gef. 82.27	8.27 8.22	9.58 9.71	1660	71
II b $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	87°	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> (320.5)	Ber. 82.45 Gef. 82.57	8.81 8.56	8.74 8.94	1660	72
II c $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{[CH}_2\text{]}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	55°	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> (348.5)	Ber. 82.71 Gef. 82.76	9.26 9.29	8.04 8.21	1660	76
II d $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CH(CH}_3\text{)}_2 \end{array}$	82°	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> (348.5)	Ber. 82.71 Gef. 82.61	9.26 9.21	8.04 8.18	1660	83
II e $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{C(CH}_3\text{)}_3 \end{array}$	128°	C <sub>26</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> (376.6)	Ber. 82.92 Gef. 83.06	9.64 9.88	7.44 7.48	1660	88
II f $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	170°	C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> (416.5)	Ber. Gef.		6.73 7.02	1630	80
II g $\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	81°	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> (348.5)	Ber. 82.71 Gef. 82.99	9.26 9.39	8.04 8.23	1660	69
II h $\begin{array}{l} \text{[CH}_2\text{]}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{[CH}_2\text{]}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	69°	C <sub>28</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> (404.6)	Ber. 83.11 Gef. 83.34	9.96 10.09	6.92 7.06	1660	64
II i $\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH(CH}_3\text{)}_2 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH(CH}_3\text{)}_2 \end{array}$	106°	C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> (460.7)	Ber. 83.42 Gef. 83.41	10.50 10.43	6.08 6.10	1660	22
II k $\begin{array}{l} \text{[CH}_2\text{]}_2-\text{CH(CH}_3\text{)}_2 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{[CH}_2\text{]}_2-\text{CH(CH}_3\text{)}_2 \end{array}$	65°	C <sub>36</sub> H <sub>56</sub> N <sub>2</sub> (516.8)	Ber. 83.66 Gef. 83.93	10.92 10.97	5.42 5.46	1660	33
II l $\begin{array}{l} \text{[CH}_2\text{]}_5 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{[CH}_2\text{]}_5 \end{array}$	174°	C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> (372.5)	Ber. 83.82 Gef. 84.01	8.66 8.52	7.53 7.66	1660	80
II m $\begin{array}{l} \text{[CH}_2\text{]}_6 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{[CH}_2\text{]}_6 \end{array}$	171°	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> (400.6)	Ber. 83.95 Gef. 83.71	9.06 9.27	6.99 7.05	1635	76
II n $\begin{array}{l} \text{[CH}_2\text{]}_7 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{[CH}_2\text{]}_7 \end{array}$	114°	C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> (428.6)	Ber. Gef.		6.54 6.40	1630	47
II o $\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	125°	C <sub>44</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> (596.8)	Ber. 88.55 Gef. 88.31	6.76 6.56	4.69 4.81	1640	34
II p $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	228°	C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> (540.7)	Ber. 88.85 Gef. 89.12	5.97 5.96	5.18 5.24	1610	22
II q $\begin{array}{l} \text{H} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CH(CH}_3\text{)}_2 \end{array}$	76°	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> (320.5)	Ber. 82.45 Gef. 82.63	8.81 8.76	8.74 8.93	1660	75
II r $\begin{array}{l} \text{H} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{C(CH}_3\text{)}_3 \end{array}$	117.5°	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> (348.5)	Ber. 82.71 Gef. 82.56	9.26 9.25	8.04 8.03	1660	90
II s $\begin{array}{l} \text{H} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3(2,4,6) \end{array}$	205°	C <sub>34</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> (472.6)	Ber. 86.40 Gef. 86.48	7.68 7.71	5.93 6.13	1630	84

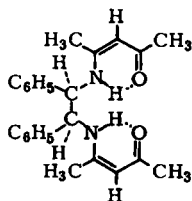
beim Erhitzen mit Benzol am Wasserabscheider innerhalb von 30 Min. in 90-proz. Ausbeute ein 1 : 1-Kondensationsprodukt (Schmp. 93°) bildete. Diese Verbindung liegt jedoch nicht in der Imin-Form III b vor, sondern sie hat die Struktur III a eines spiranartigen *cis*-4.5-Diphenyl-2.2-pentamethylen-imidazolidins: im IR-Spektrum fehlt die C=N-Bande, und das NMR-Spektrum zeigt für die beiden Protonen in  $\alpha$ -Stellung zu den Phenylresten ein einziges sehr scharfes Signal bei  $\tau = 5.36$  (in  $\text{CCl}_4$ ), was sich mit der Nichtäquivalenz dieser beiden Protonen in III b nicht vereinbaren läßt. Bei höherer Temperatur läßt sich allerdings ein Übergang des Imidazolidins III a in das einfache Ketimin III b nachweisen.



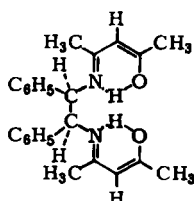
Wird nämlich III a als KBr-Preßling oder in Substanz auf 100° erwärmt, so tritt eine neue IR-Bande bei 1660/cm auf, die um so intensiver ist, je höher erhitzt wird, und die beim Abkühlen der Probe wieder völlig verschwindet. Es handelt sich um eine reversible Umlagerung  $\text{III a} \rightleftharpoons \text{III b}$ , deren IR-spektroskopische Beobachtung sich beliebig oft wiederholen läßt. Daß III a mit überschüssigem Cyclohexanon beim Erhitzen mit Benzol am Wasserabscheider zur *N,N'*-Dicyclohexylen-Verbindung II l weiterreagiert und mit überschüssigem Cycloheptanon über eine „Uminierung“ die *N,N'*-Dicycloheptylen-Verbindung II m bildet, kommt zweifellos auf dem Weg über III b zustande. — Das aus Cyclohexanon und *o*-Phenylendiamin erhältliche 1 : 1-Umsetzungsprodukt (Schmp. 130°, 77-proz. Ausb.) liegt analog zu III a als 4.5-Benzo-2.2-pentamethylen-imidazolin (IV) vor; hier läßt das IR-Spektrum bis 120° keine Umlagerung in das Ketimin erkennen.

Mit Acetylaceton bildet I je nach den Reaktionsbedingungen drei verschiedene Reaktionsprodukte. Beim Erhitzen der Komponenten mit Benzol am Wasserabscheider erhielt man — auch wenn die Komponenten im Molverhältnis 1 : 1 eingesetzt wurden — ein 1 : 2-Kondensationsprodukt (Schmp. 192°). Spektroskopische Befunde sprechen dafür, daß diese Verbindung nicht in der Imin-Form, sondern als Enamin V vorliegt. Das IR-Spektrum läßt keine C=N-Bande erkennen; im NMR-Spektrum (in Benzol) findet man die folgenden Absorptionen: bei  $\tau = 8.60$  und 8.00 zwei Signale für je 6 Methylprotonen; bei  $\tau = 5.14$  eine Absorption der Intensität 2, die den beiden Vinylprotonen zuzuordnen ist; bei  $\tau = 5.28$  ein zu einem Dublett ( $J = 6$  Hz) aufgespaltenes Signal der beiden Protonen in  $\alpha$ -Stellung zu den Phenylresten und schließlich ein ebenfalls zu einem Dublett ( $J = 6$  Hz) aufgespaltenes Signal bei  $\tau = -2.0$ , dessen Lage bei sehr niedriger Feldstärke für ein in einer intramolekularen N—H...O=C-Wasserstoffbrücke gebundenes N—H-Proton plausibel erscheint; in  $\text{CCl}_4$  wird das Multiplett der aromatischen Protonen um  $\tau = 2.84$  gefunden (in diesem Lösungsmittel kann jedoch die Resonanz der Vinylprotonen nicht getrennt von der der  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffe beobachtet werden). Als Alternative zu V ist noch die sehr ähnliche Struktur VI zu diskutieren, bei der der Brückenwasser-

stoff an Sauerstoff gebunden ist und bei der ebenfalls eine C=N-Valenzschwingungsabsorption im IR wegen der Beteiligung der Carbimino-Gruppe an einer starken intramolekularen Wasserstoffbrücke nicht im normalen Frequenzbereich aufzutreten brauchte. Gegen diese Formulierung spricht aber die Aufspaltung der NMR-Signale bei  $\tau = 5.28$  und  $-2.0$ , die auf eine Spin-Spin-Kopplung zwischen dem an Stickstoff gebundenen Proton und dem am benachbarten C-Atom stehenden Proton hindeutet<sup>3)</sup>. — V gibt in Dimethylformamid mit Kupferacetat einen wasserunlöslichen rotvioletten Kupferkomplex vom Schmp. 207°.



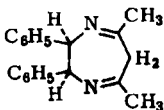
V



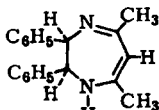
VI

Wurde Acetylaceton bis zum Molverhältnis 1 : 1 in eine heiße Lösung von I in Benzol unter gleichzeitiger azeotroper Abdestillation des gebildeten Wassers eingetropt, so entstand ein 1 : 1-Kondensationsprodukt (Schmp. 78°), dessen Struktur noch nicht völlig geklärt ist; das IR-Spektrum spricht für das Vorliegen eines zu V analogen einseitigen Enamins.

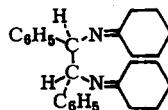
Von den Kondensationsprodukten von I mit Acetylaceton interessierte uns im Zusammenhang mit Valenzisomerisierungsversuchen an Schiffischen Basen besonders das 2.3-Diphenyl-2.3-dihydro-5.7-dimethyl-1.4-diazepin (VIIa bzw. VIIb); denn es wurden — wie in den nachstehenden Arbeiten gezeigt wird<sup>1,4)</sup> — aus doppelten Schiffischen Basen von 1.2-Diamino-cyclopropanen durch thermische Valenzisomerisierung Verbindungen dieses Typs erhalten. VIIa bzw. b, das durch einfache Wasserabscheidung aus I und Acetylaceton nicht darzustellen ist, ließ sich gewinnen, als in geringfügiger Abänderung eines für die Kondensation des unsubstituierten Äthylendiamins mit Acetylaceton angegebenen Verfahrens<sup>5)</sup> eine auf pH 4.6 gepufferte wäßrige Lösung der Komponenten 120 Stdn. auf 70° erhitzt wurde. Wie sich auf Grund spektroskopischer Befunde eindeutig zeigen ließ<sup>1)</sup>, liegt die erhaltene Verbindung nicht in der Diimin-Form VIIa, sondern als *cis*-2.3-Diphenyl-2.3-dihydro-5.7-dimethyl-1*H*-1.4-diazepin (VIIb) vor.



VIIa



VIIb



VIII

<sup>3)</sup> Eine zu V ganz analoge Struktur wurde auf Grund ähnlicher spektroskopischer Befunde für das 1 : 2-Kondensationsprodukt aus Äthylendiamin und Acetylaceton vorgeschlagen: G. O. DUDEK und R. H. HOLM, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2099 [1961]; **84**, 2691 [1962].

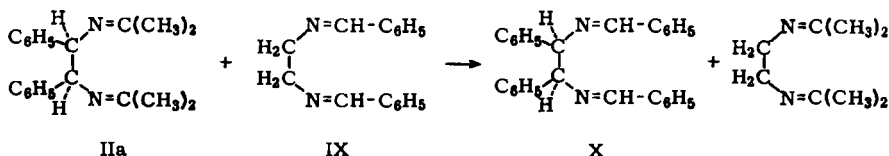
<sup>4)</sup> H. A. STAAB und CH. WÜNSCHE, Chem. Ber., im Druck.

<sup>5)</sup> D. LLOYD und D. R. MARSHALL, J. chem. Soc. [London] **1956**, 2597; vgl. auch G. SCHWARZENBACH und K. LUTZ, Helv. chim. Acta **23**, 1139 [1940].

In Analogie zu den erwähnten I-Derivaten lassen sich auch doppelte Schiffsche Basen des *racem*-1.2-Diphenyl-äthylendiamins herstellen, z. B. *N,N'*-Dicyclohexylen-*racem*-1.2-diphenyl-äthylendiamin (VIII); es handelt sich ebenfalls um recht stabile, gut kristallisierende Verbindungen, deren physikalische Eigenschaften denen der betreffenden I-Derivate sehr ähnlich sind.

#### „DOPPELTE UMIMINIERUNGEN“ BEI SCHIFFSCHEN BASEN

Bei Schiffschen Basen von I tritt sehr leicht eine Umiminierung ein, wenn man sie mit einem Überschuß einer anderen Carbonyl-Verbindung erhitzt; beispielsweise wurde aus IIc durch einfaches Umkristallisieren aus Aceton in nahezu quantitativer Ausbeute die Isopropyliden-Verbindung IIa erhalten. Solche Umiminierungen, bei denen der Keton-Anteil einer Schiffschen Base durch Reaktion mit einer anderen Carbonyl-Verbindung ausgetauscht wird, sind bei einfachen Schiffschen Basen seit längerem bekannt<sup>6)</sup>. Dagegen scheinen „doppelte Umiminierungen“, bei denen die Carbonyl-Komponenten zweier Imine wechselseitig ausgetauscht werden, bisher nicht beschrieben worden zu sein. Wie noch näher untersucht werden soll, konnte bei I-Derivaten ein sich erstaunlich schnell einstellendes Umiminierungs-Gleichgewicht nachgewiesen werden, das zu einer nahezu vollständigen Umiminierung führen kann, wenn dadurch ein in dem verwendeten Lösungsmittel schwerlösliches Imin entsteht. Wird z. B. IIa in Methanol mit *N,N'*-Dibenzyliden-äthylendiamin (IX) erwärmt, so kristallisiert innerhalb weniger Minuten *N,N'*-Dibenzyliden-*meso*-1.2-diphenyl-äthylendiamin (X) aus:



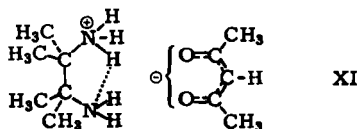
X wird ebenfalls in sehr guten Ausbeuten erhalten, wenn Benzalanilin oder Hydrobenzamid mit einem doppelten Ketimin von I in Methanol erwärmt wird.

#### SCHIFFSCHE BASEN VON $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -TETRAMETHYL-ÄTHYLENDIAMIN

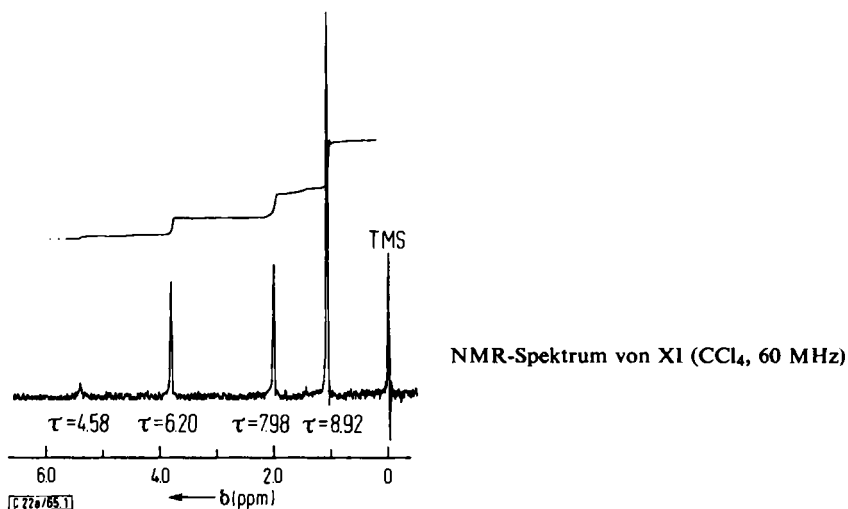
Während sich doppelte Aldimine des *C,C*-Tetramethyl-äthylendiamins (z. B. die *N,N'*-Dibenzyliden-Verbindung, Schmp. 100°) in sehr guten Ausbeuten nach der üblichen Methode der azeotropen Destillation darstellen ließen, versagte dieses Verfahren — offenbar aus sterischen Gründen — bei dem Versuch der Darstellung doppelter Ketimine dieses Diamins<sup>7)</sup>.

Auch bei dem Versuch, Acetylaceton mit Tetramethyl-äthylendiamin in Benzol nach der Methode der azeotropen Destillation zu kondensieren, erschien selbst nach stundenlangem Kochen im Wasserabscheidegerät kein Wasser. Beim Abkühlen der Lösung kristallisierte vielmehr in 88-proz. Ausbeute ein 1 : 1-Additionskomplex

<sup>6)</sup> Vgl. C. W. SMITH, D. G. NORTON und S. A. BALLARD, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3316 [1953].



mit dem Schmp.  $85.5^\circ$  aus, bei dem es sich um das Acetylacetonat des Tetramethyl-äthylendiamins handelt (XI): Das IR-Spektrum, das sich von den Spektren der beiden Komponenten charakteristisch unterscheidet, enthält zwei ausgeprägte N—H-Banden bei 3100 und 3200/cm und zwei weitere intensive Banden bei 1530 und 1600/cm. Das sehr einfache NMR-Spektrum dieser Verbindung (Abbild.) zeigt für die 12 Methylprotonen nur ein einziges scharfes Signal bei  $\tau = 8.92$ ; bei  $\tau = 7.98$  tritt ein ebenfalls scharfes Singulett der Intensität 6 auf, das den beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen des Acetylacetons zuzuordnen ist, die also ebenfalls gleichwertig sein müssen; bei der Absorption im Vinyl-Bereich bei  $\tau = 4.58$  handelt es sich um ein einziges Proton, während das Signal bei  $\tau = 6.20$ , das den an die beiden Stickstoffatome gebundenen Protonen zugeordnet werden muß, fünf Protonen entspricht. Dieses Spektrum ist



mit der salzartigen Struktur XI vereinbar, wenn man zur Erklärung der Gleichwertigkeit der zwölf Methylprotonen und der fünf N—H-Bindungen einen hinreichend schnellen Platzwechsel der Wasserstoffatome zwischen den beiden Stickstoffatomen annimmt; die Acetylaceton-Komponente liegt als mesomeres Enolat-Ion vor und hat so ohnedies die aus dem NMR-Spektrum zu folgender Symmetrie. Das Massenspektrum von XI zeigt, daß die Verbindung in der Dampfphase vollständig in Acetylaceton und Tetramethyl-äthylendiamin gespalten ist. Auch durch verd. Salzsäure

<sup>7)</sup> Dies ist insofern bemerkenswert, als sich *C.C.*-Tetramethyl-äthylendiamin trotz der ungünstigen sterischen Verhältnisse noch glatt mit Acetanhydrid zur *N.N'*-Diacetyl-Verbindung (Schmp.  $160^\circ$ ) umsetzen läßt.

wird XI erwartungsgemäß — wie das NMR-Spektrum zeigt — in die Komponenten zerlegt. Mit der vorgeschlagenen Struktur stimmt ferner überein, daß Kupferacetat aus der wäßrigen Lösung von XI Kupfer-acetylacetonat ausfällt.

Im Versuchsteil sind noch einige weitere bisher nicht beschriebene Schiffische Basen von Äthylendiaminen sowie von 1.4-Diamino-butan angegeben, die auf üblichem Wege erhalten wurden.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, für die Förderung dieser Arbeit.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Allgemeines:* Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. IR-Spektren wurden mit Infracord, Perkin-Elmer 21 oder Beckman IR 8 aufgenommen; die NMR-Spektren wurden bei 60 MHz mit dem Varian A 60-Spektrometer gemessen (Tetramethylsilan als innerer Standard); die Massenspektren lieferte das Atlas CH 4-Massenspektrometer.

*meso-1.2-Diphenyl-äthylendiamin (I)* wurde nach folgendem, gegenüber den Literaturangaben<sup>8)</sup> verbesserten Verfahren hergestellt: 500 g Benzaldehyd wurden mit 1000 g Ammoniumacetat 3—4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der nach dem Abkühlen ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit insgesamt 1 l Wasser gewaschen und getrocknet: 300 g *N-Benzoyl-N'-benzyliden-meso-1.2-diphenyl-äthylendiamin*.

Einer Suspension von 100 g dieses Produktes in 600 ccm Wasser wurden unter Schütteln innerhalb von 5 Min. 760 ccm konz. Schwefelsäure zugesetzt. Anschließend wurde der Ansatz sogleich im 2-l-Kolben im Heizpilz unter Rückfluß zum Sieden gebracht. (Da die Reaktion stark exotherm ist, mußte die Heizung bei beginnendem Sieden abgestellt und erst nach Abklingen der Reaktion wieder eingestellt werden.) Nach 1 $\frac{1}{2}$  stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde die erkaltete Mischung auf 500 g Eis gegossen und unter gutem Rühren langsam mit 500 ccm konz. Ammoniak versetzt. Zu der kalt filtrierten Lösung gab man unter Kühlung weitere 1800 ccm konz. Ammoniak, wobei *meso-1.2-Diphenyl-äthylendiamin (I)* als farbloser Niederschlag ausgefällt wurde. Nach Waschen mit 100 ccm Wasser und Umkristallisieren aus 150 ccm Cyclohexan: 40 g I, Schmp. 107—110°. I läßt sich aus viel Wasser analysenrein in farblosen Blättchen vom Schmp. 118° erhalten.

Zur Darstellung *doppelter Schiffischer Basen von I* mit Aldehyden und aliphatischen Ketonen wurde das folgende allgemeine Verfahren benutzt: 10 mMol (2.1 g) I wurden mit etwa 30 mMol der *Carbonyl-Verbindung* und 50—100 ccm Benzol, Toluol oder Xylol am Wasserabscheider über Nacht gekocht. Bei der Umsetzung mit Aceton und Methyläthylketon wurde Methylenchlorid als Wasserschelepfer verwendet, wobei ein besonderes Wasserabscheidegerät für spezifisch schwere Wasserscheppmittel benutzt werden mußte. Nach beendeter Wasserabscheidung wurden die Lösungen auf etwa 10 ccm eingengt und heiß filtriert. Beim Abkühlen kristallisierten die Schiffischen Basen meist unmittelbar in guter Reinheit aus; Rohausbeuten um 90%. Umkristallisiert wurde aus Methanol, Äthanol oder Benzol, bei Ketaminen aliphatischer Ketone besonders vorteilhaft aus den zu ihrer Herstellung verwendeten Ketonen. Reinausbeuten, Schmelzpunkte und Analysendaten sind in der Tabelle, S. 2682 angegeben.

<sup>8)</sup> S. TRIPPETT, J. chem. Soc. [London] 1957, 4407; A. DORNOW, K. J. FUST und H. D. JORDAN, Chem. Ber. 90, 2124 [1957].

*N,N'*-Bis-[ $\beta,\beta'$ -diphenyl-isopropyliden]-meso-1.2-diphenyl-äthylendiamin (*IIo*): 2.1 g *I*, 4.2 g *Dibenzylketon* und 100 ccm Toluol ergaben beim Erhitzen eine Wasserabscheidung erst nach Zusatz von 0.05 ccm  $\text{POCl}_3$ . *IIo* ist thermisch und gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich und war erst nach fünfmaligem Umkristallisieren aus absol. Benzol rein zu erhalten (Tab.).

*N,N'*-Bis-[2.2.2-trichlor-äthyliden]-meso-1.2-diphenyl-äthylendiamin: 3 g *I*, 50 ccm *Chloral* und 100 ccm Benzol wurden nach der oben angegebenen allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Umkristallisation aus der fünffachen Menge *Ligroin* (Sdp.  $100^\circ$ ) ergab große farblose Kristalle, aus Benzol feine Nadeln vom Schmp.  $156^\circ$ . Ausb. 4.5 g (50%). Die Substanz ist sehr feuchtigkeitsempfindlich und verwittert an der Luft schnell.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Cl}_6\text{N}_2$  (471.2) Ber. N 5.96 Cl 45.16 Gef. N 5.54 Cl 44.62

*Doppeltes Ketimin aus I und Benzophenon (IIp)*: 1.9 g (10 mMol) *Benzophenon* und 1.05 g (5 mMol) *I* wurden mit 0.2 g wasserfr. Zinkchlorid unter strömendem Reinstickstoff 1 Stde. im Ölbad auf  $225^\circ$  erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde dann mit 3 ccm heißem Benzol extrahiert. Beim Erkalten der benzolischen Lösung kristallisierten 1.4 g (30%) einer farblosen Substanz vom Schmp.  $220-224^\circ$ , die nach zweimaligem Umkristallisieren aus wenig Benzol analysenrein in großen farblosen Kristallen vom Schmp.  $228^\circ$  anfiel (Tab.).

*Hydrolyse von N,N'-Dicycloheptyliden-meso-1.2-diphenyl-äthylendiamin (IIm)*: Wurde *IIm* bei Raumtemperatur 1 Stde. mit dest. Wasser intensiv geschüttelt, so trat keine nachweisbare Hydrolyse ein. 1stdg. Erhitzen mit dest. Wasser unter Rückfluß ergab dagegen quantitative Hydrolyse zu *I* und *Cycloheptanon*.

*cis-4.5-Diphenyl-2.2-pentamethylen-imidazolidin (IIIa)*: 2.1 g (10 mMol) *I*, 0.98 g (10 mMol) *Cyclohexanon* und 75 ccm Benzol wurden 30 Min. am Wasserabscheider gekocht. Danach wurde auf 5 ccm eingedampft, wobei sich 2.5 g (90%) reiner Substanz vom Schmp.  $93^\circ$  abschieden.

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2$  (292.4) Ber. C 82.14 H 8.27 N 9.58 Gef. C 81.94 H 8.49 N 9.69

Das IR-Spektrum von *IIIa* hat bei Raumtemperatur (in Nujol oder als KBr-Preßling) keine Bande im Gebiet um  $1650/\text{cm}$ . Beim Erhitzen auf  $100^\circ$  erscheint eine starke Bande bei  $1660/\text{cm}$ , die beim Abkühlen wieder verschwindet.

Durch 1stdg. Kochen von 250 mg *IIIa* mit 5 ccm dest. Wasser wurde *IIIa* zu *I* und *Cyclohexanon* hydrolysiert. — Erhitzen mit überschüss. *Cyclohexanon* am Wasserabscheider ergab *II l*. Bei 6stdg. Erhitzen von 1 g (3 mMol) *IIIa* mit 3 g (30 mMol) *Cycloheptanon* und 100 ccm Benzol am Wasserabscheider entstand in 74-proz. Ausb. durch „Umiminierung“ *II m* (Schmp.  $168-169^\circ$ ).

*4.5-Benzo-2.2-pentamethylen-imidazolin (IV)*: 1.08 g (10 mMol) *o-Phenylendiamin*, 0.98 g (10 mMol) *Cyclohexanon* und 50 ccm Benzol wurden 10 Stdn. am Wasserabscheider erhitzt. Beim Einengen der Lösung erhielt man gelbe Nadeln, die aus Chloroform umkristallisiert wurden: 1.6 g (77%) vom Schmp.  $130^\circ$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2$  (188.3) Ber. C 76.55 H 8.57 N 14.88 Gef. C 76.80 H 8.40 N 15.02

#### Umsetzungsprodukte von *I* mit Acetylaceton

a) *1:2-Kondensationsprodukt (V)*: 2.1 g (10 mMol) *I*, 2.0 g (20 mMol) *Acetylaceton* und 50 ccm Benzol wurden 10 Stdn. am Wasserabscheider erhitzt. Durch Eindampfen der Lösung auf 10 ccm wurden 2.0 g (75%) eines kristallisierten Produktes erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus *Cyclohexan* bei  $192^\circ$  schmolz.

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$  (376.5) Ber. C 76.56 H 7.50 N 7.44 Gef. C 76.62 H 7.60 N 7.28



b) *Nicht-cyclisches 1:1-Kondensationsprodukt*: In eine siedende Lösung von 3.15 g (15 mMol) *I* in 60 ccm Benzol in einem 250-ccm-Kolben mit Wasserabscheideaufsatz wurde unter Rühren innerhalb von 4 Stdn. eine Lösung von 1.5 g (15 mMol) *Acetylaceton* in 20 ccm Benzol eingetropfelt. Nach 1stdg. weiterem Erhitzen wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft. Das zurückbleibende Öl wurde in der 3fachen Menge heißen Cyclohexans gelöst. Beim Abkühlen kristallisierten 2 g (45 %) Rohprodukt vom Schmp. 71–73°. Aus der 10fachen Menge Petroläther kamen 500 mg (11 %) analysenreine Kristalle vom Schmp. 78°.

$C_{19}H_{22}N_2O$  (294.4) Ber. C 77.52 H 7.53 N 9.52 Gef. C 77.70 H 7.32 N 9.12

c) *cis-2.3-Diphenyl-2.3-dihydro-5.7-dimethyl-1H-1.4-diazepin (VIIb)*: Eine Lösung von 1.05 g (5 mMol) *I* in 20 ccm heißem Wasser wurde mit verd. Salzsäure angesäuert und mit Citratpuffer auf pH 4.6 eingestellt. Nach Zugabe von 0.5 g (5 mMol) *Acetylaceton* wurde 120 Stdn. auf 70° erhitzt. Aus der warm filtrierten Lösung kristallisierten 600 mg (38.5 %) Monohydrochlorid in gelblichen Kristallen vom Schmp. 255–258°. Mit gesätt. Kalilauge wurden daraus 550 mg *VIIb* vom Schmp. 202–204° erhalten.

$C_{19}H_{20}N_2$  (276.4) Ber. C 82.57 H 7.29 N 10.14 Gef. C 82.66 H 7.18 N 10.14

*N,N'*-Dicyclohexylyliden-racem.-1.2-diphenyl-äthylendiamin (*VIII*) stellten wir aus 2.1 g (10 mMol) *racem.-1.2-Diphenyl-äthylendiamin*<sup>9)</sup> und 10 ccm Cyclohexanon her wie II *I*. Aus Cyclohexan kamen 3.0 g (80 %), Schmp. 174°, Sdp.<sub>1</sub> 220°.

$C_{26}H_{32}N_2$  (372.5) Ber. C 83.82 H 8.66 N 7.53 Gef. C 83.63 H 8.54 N 7.58

*Beispiel einer „doppelten Umiminierung“*: 290 mg (1 mMol) *Ia* und 240 mg (1 mMol) *N,N'*-Dibenzyliden-äthylendiamin (*IX*) in 4 ccm Methanol wurden zum Sieden erhitzt, wobei farblose Kristalle vom Schmp. 162° ausfielen: 220 mg (56 %) *N,N'*-Dibenzyliden-meso-1.2-diphenyl-äthylendiamin (*X*), identifiziert durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum.

*N,N'*-Diacetyl-tetramethyl-äthylendiamin: Aus *α.α.α'.α'-Tetramethyl-äthylendiamin*<sup>10)</sup> mit Acetanhydrid durch 1stdg. Erhitzen auf 100°. Schmp. (aus Ligroin) 165°.

$C_{10}H_{20}N_2O_2$  (200.3) Ber. C 59.97 H 10.07 N 13.99 Gef. C 59.85 H 10.11 N 14.06

*Additionsprodukt aus α.α.α'.α'-Tetramethyl-äthylendiamin und Acetylaceton*: 3.0 g (26 mMol) *α.α.α'.α'-Tetramethyl-äthylendiamin* und 6 ccm (60 mMol) *Acetylaceton* wurden mit 100 ccm Benzol am Wasserabscheider erhitzt. Selbst bei stundenlangem Kochen bildete sich kein Wasser. Beim Erkalten kristallisierten 4.9 g (88 %) der *1:1-Additionsverbindung XI* mit Schmp. 85.5° aus.

$C_{11}H_{24}N_2O_2$  (216.3) Ber. C 61.07 H 11.18 Gef. C 61.08 H 11.15

Die wäbr. Lösung der Verbindung gibt mit *Kupferacetat* einen blauen Niederschlag von *Kupfer-acetylacetonat*.

*N,N'*-Dibenzyliden-tetramethyl-äthylendiamin: 1.2 g (10 mMol) *α.α.α'.α'-Tetramethyl-äthylendiamin* und 2.0 g (20 mMol) *Benzaldehyd* wurden am Wasserabscheidegerät mit 50 ccm Benzol erhitzt. Nach 1/2 Stde. wurde eingedampft und aus wenig Methanol/Benzol (1:1) umkristallisiert: 2 g (70 %), Schmp. 100°.

$C_{20}H_{24}N_2$  (292.4) Ber. C 82.14 H 8.27 N 9.58 Gef. C 82.47 H 8.43 N 9.57

Entsprechend wurde das doppelte Aldimin aus *Tetramethyl-äthylendiamin* und *Isonicotin-aldehyd* dargestellt: Schmp. 117°.

<sup>9)</sup> F. FEIST und H. ARNSTEIN, Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 3167 [1895]; I. LIFSCHITZ und J. G. BOS, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 59, 179 [1940].

<sup>10)</sup> R. SAYRE, J. Amer. chem. Soc. 77, 6690 [1955].

*Doppeltes Aldimin aus Äthylendiamin und Isonicotinaldehyd:* 3 ccm Äthylendiamin und 11 ccm Isonicotinaldehyd wurden mit 125 ccm Benzol  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Wasserabscheidung gekocht. Durch Umkristallisieren aus Benzol: farblose Kristalle vom Schmp. 130°.

$C_{14}H_{14}N_4$  (238.28) Ber. C 70.56 H 5.92 N 23.51 Gef. C 70.78 H 5.89 N 23.57

*Doppeltes Aldimin aus 1.4-Diamino-butan und Isonicotinaldehyd:* Darstellung wie oben aus 1 ccm 1.4-Diamino-butan, 5 ccm Isonicotinaldehyd mit 30 ccm Benzol. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol Schmp. 75°.

$C_{16}H_{18}N_4$  (266.3) Ber. C 72.15 H 6.81 N 21.04 Gef. C 72.06 H 6.65 N 20.60

[22a/65]

---