

Ilse Hagedorn und Karl Edgar Lichtel

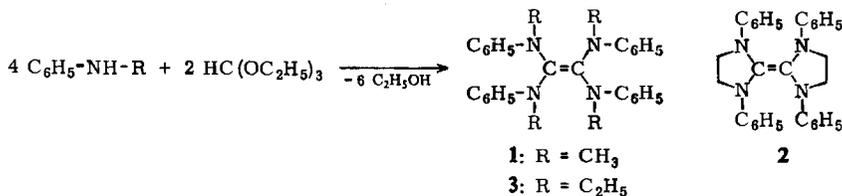
Darstellung von Tetrakis-[*N*-alkyl-anilino]-äthylenen

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 30. Juli 1965)

N-Methyl- und *N*-Äthyl-anilin reagieren mit Orthoameisensäure-estern zu Tetrakis-[*N*-alkyl-anilino]-äthylenen. Diese sind sauerstoff-stabil, aber äußerst hydrolyseempfindlich gegenüber Säuren.

Wie im April 1965 berichtet¹⁾, entsteht beim Erhitzen molarer Mengen von *N*-Methyl-anilin und Orthoameisensäure-triäthylester Tetrakis-[*N*-methyl-anilino]-äthylen (1).



Die Kondensation erfolgt ohne Säurekatalyse; vorteilhaft ist es, das entstehende Äthanol während der Reaktion herauszudestillieren.

1, das beim Abziehen der nicht umgesetzten Komponenten in 36-proz. Ausbeute praktisch rein auskristallisiert, ist sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Solventien, kann aber aus Dimethylformamid oder Tetramethylharnstoff („Temur“)²⁾ umkristallisiert werden.

Präparativ noch einfacher ist die Darstellung von **1** in Gegenwart einer katalytischen Menge konz. Schwefelsäure. Auf diese Weise läßt sich **1** durch zweistündiges Rühren von *N*-Methyl-anilin und Orthoameisensäure-triäthylester bei Raumtemperatur in 40-proz. Ausbeute gewinnen.

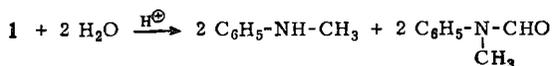
Auf Grund seiner Schwerlöslichkeit konnte von **1** bisher weder ein NMR-Spektrum aufgenommen noch das Molekulargewicht bestimmt werden, so daß nur C,H,N-Analyse und IR-Spektrum als analytische Beweise mit der angenommenen Konstitution in Übereinstimmung stehen. Jedoch offenbart sich die strukturelle Verwandtschaft mit dem Bis-[1,3-diphenyl-imidazolidinyliden-(2)] (**2**) von *Wanzlick*³⁾ vor allem

¹⁾ *I. Hagedorn, K. E. Lichtel und H. D. Winkelmann*, Vortragsreferat *Angew. Chem.* **77**, 726 (1965).

²⁾ *A. Lüttringhaus und H. W. Dirksen*, *Angew. Chem.* **75**, 1059 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 260 (1964).

³⁾ *H.-W. Wanzlick und E. Schikora*, *Chem. Ber.* **94**, 2389 (1961).

darin, daß verdünnte Mineralsäure **1** rasch und quantitativ zu *N*-Methyl-anilin und *N*-Methyl-formanilid hydrolysiert. Eine Violettfärbung, die Lösungen von **2** in z. B. Alkoholen unter Luftfeinwirkung annehmen³⁾, tritt bei **1** in Temur, und nur in diesem, erst nach einigen Minuten Erhitzen auf.



1 ist offenbar bedeutend weniger oxydationsempfindlich als **2**. Das ergibt sich auch aus der unveränderten Ausbeute bei der Herstellung von **1** unter Sauerstoff-Abschluß.

Die Umsetzung von Orthoameisensäure-triäthylester — bei Verwendung des entsprechenden Methylesters sind die Ausbeuten wesentlich niedriger — mit *N*-Äthyl-anilin verläuft analog unter Bildung von Tetrakis-[*N*-äthyl-anilino]-äthylen (**3**). Dieses erleidet, entsprechend **1** und **2**, mit verdünnter Säure bei Raumtemperatur Hydrolyse zu *N*-Äthyl-anilin und *N*-Äthyl-formanilid. Bei der Molekulargewichtsbestimmung — **3** ist, unterschiedlich zu **1**, in Äthanol, Tetrahydrofuran und Benzol löslich — tritt der für **2** beschriebene Effekt³⁾ auf: Die gefundenen Werte streuen und erreichen nur etwa $\frac{2}{3}$ der Theorie.

Lösungen von **3** (z. B. in Äthanol) bleiben auch bei längerem Erhitzen farblos, in Temur aber tritt nach einigen Minuten Kochen ein intensives Violett auf.

Die Darstellung von **3** erfordert, wohl wegen sterischer Hinderung durch die Äthylgruppen, bedeutend längere Reaktionszeiten als die von **1**. Sogar mit Säurekatalyse muß einige Std. erhitzt werden, um 3,4% Ausbeute zu erhalten.

Die Löslichkeit von **3** in Chloroform erwies sich für die Sicherung der Struktur als besonders wertvoll, da sie die Aufnahme eines NMR-Spektrums ermöglichte. Die Integration der Signale ergab, in Übereinstimmung mit der angenommenen Struktur, für Phenyl- : Methylen- : Methyl-Protonen ein Verhältnis von 5:2:3 ($\tau = 1.8-3.5$; 6.4-6.5; 7.5-9.0; Tetramethylsilan als innerer Standard).

Die strukturelle Äquivalenz der Homologen **1** und **3** kommt in den wesentlichsten Absorptionen der beiden IR-Spektren zwar zum Ausdruck, der Unterschied in den Alkylsubstituenten bewirkt jedoch Verschiebungen, die den Aussagewert mindern. Deshalb wurde noch die UV-Spektroskopie zu Hilfe genommen.

3, gelöst in Chloroform, hat ein Absorptionsmaximum bei 248 m μ ($\epsilon = 39000$), ein zweites bei 295 m μ ($\epsilon = 11000$). Dagegen konnte **1** auf Grund seiner Schwerlöslichkeit nur in Dimethylformamid, wegen Selbstabsorption des Lösungsmittels erst ab 270 m μ aufgenommen werden. Dennoch darf sein λ_{max} bei 295 m μ mit dem gleichen ϵ -Wert wie **3**, ebenfalls in Dimethylformamid gelöst, als Beweis für die strukturelle Übereinstimmung mit **3** gewertet werden.

Außerdem haben beide Äthylen-Derivate Donator-Eigenschaften: Sie offenbaren sich in der Bildung farbiger Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe in Lösung mit Tetracyanäthylen oder nitrosubstituierten Benzolen⁴⁾.

Wir danken den *Farbenfabriken Bayer AG* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung unserer Arbeit.

⁴⁾ *N. Wiberg* und *J. W. Buchler*, *Angew. Chem.* **74**, 490 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 406 (1962); *Z. Naturforsch.* **19b**, 5 (1964).

Beschreibung der Versuche

Tetrakis-[N-methyl-anilino]-äthylen (1)

a) *Durch Erhitzen*: 2.14 g (0.02 Mol) frisch dest. *N-Methyl-anilin* und 2.96 g (0.02 Mol) *Orthoameisensäure-triäthylester* erhitzte man 6 Stdn. in einer Destillationsapparatur (Ölbad 130°) und fing das abdestillierende Äthanol auf. Der nach Einengen i. Vak. zurückbleibende Niederschlag erwies sich nach Auswaschen mit Methanol als analysenrein. Ausb. 0.81 g (36%). Farblose Würfel aus Dimethylformamid oder Temur²⁾. Schmp. 255–257° (Zers.).

$C_{30}H_{32}N_4$ (448.6) Ber. C 80.32 H 7.19 N 12.49 Gef. C 80.61 H 7.31 N 12.45

b) *Unter Säurekatalyse*: 5.3 g (0.05 Mol) *N-Methyl-anilin* und 7.4 g (0.05 Mol) *Orthoameisensäure-triäthylester* wurden mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure 2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt (CaCl₂-Rohr). Nach Abziehen der nicht umgesetzten Ausgangsstoffe i. Vak. blieb ein blaßgelbes Kristallinat zurück, das mit Methanol ausgewaschen wurde. Ausb. 2.20 g (40%).

Tetrakis-[N-äthyl-anilino]-äthylen (3): 36.4 g (0.30 Mol) *N-Äthyl-anilin* und 44.5 g (0.30 Mol) *Orthoameisensäure-triäthylester* wurden mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen i. Vak. wurde der Rückstand mit Methanol ausgewaschen. Ausb. 1.20 g (3.4%). Farblose Kristalle aus Aceton. Schmp. 180–182°.

$C_{34}H_{40}N_4$ (504.7) Ber. C 80.90 H 7.99 N 11.10 Gef. C 80.38 H 8.04 N 11.36
Mol.-Gew. 312, 336 (THF, Dampfdruck-Osmometer)

[364/65]