

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

109. Jahrg. Nr. 1

S. 1–410

Die Diaza-Cope-Umlagerung

Fritz Vögtle* und Ernst Goldschmitt

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
D-8700 Würzburg, Am Hubland

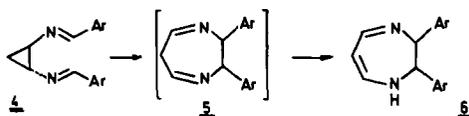
Eingegangen am 2. Mai 1975

Mit einer einfachen Notation wird zunächst versucht, die unübersichtliche Namensgebung für [3.3]-sigmatrope Reaktionen eindeutig und verständlich zu regeln. Die stereochemischen Untersuchungen zeigen, daß sowohl die Konfiguration als auch die Konformation der Diimin-Edukte (3) die Geometrie des Übergangszustandes bei der thermischen Diaza-Cope-Umlagerung $3 \rightleftharpoons 3'$ entscheidend beeinflussen. *meso*-Konfigurierte 1,3,4,6-Tetraaryl-2,5-diaza-1,5-hexadiene 3c lagern bevorzugt über einen wannenartigen, *racemische* über einen sesselartigen Übergangszustand um. Die Aktivierungsbarriere für eine Valenzisomerisierung über einen wannenförmigen Übergangszustand ist auch bei der Diaza-Cope-Umlagerung höher als die über einen sesselförmigen. Die *ortho*-Hydroxygruppe als gleichgewichtsbestimmender Faktor bei der Valenzisomerisierung der *meso*-Dialdimine (33) wird diskutiert. Dieser „Salicyl-Effekt“ bietet die Grundlage für ein allgemeines Syntheseprinzip zur einfachen präparativen und vor allem stereospezifischen Darstellung neuer *meso*-1,2-Diaryläthylendiamine durch C–C-Verknüpfung zweier Carbonylfunktionen via Diaza-Cope-Umlagerung.

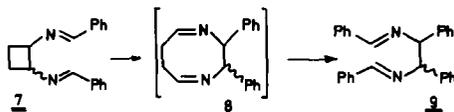
The Diaza-Cope Rearrangement

A notation is proposed which allows a simple and clear designation of [3.3]-sigmatropic shifts. Stereochemical investigations show that the configuration as well as the preferred conformations of the diimines 3 strongly influence the geometry of the transition state of the thermally induced Diaza-Cope rearrangement $3 \rightleftharpoons 3'$. In *meso*-configured 1,3,4,6-tetraaryl-2,5-diaza-1,5-hexadienes 3c rearrangement passing a boat-shaped transition state is preferred, whereas the *racemic* double *Schiff* bases pass the chair form transition state. The activation barrier for the valence isomerisation is higher, if the six center transition state is involved. The *ortho*-hydroxy group as a factor determining the equilibrium of the valence isomerisation of the *meso*-dialdimines 33 is discussed. This "salicyl effect" is utilized as a very general synthetic principle: new *meso*-1,2-diarylethylendiamines may easily be synthesized via stereospecific Diaza-Cope rearrangement by C–C-coupling of two carbonyl functions.

Diimine konnte nachgewiesen werden, daß σ -Bindungsverschiebungen von der Art der Cope-Umlagerung prinzipiell möglich sind.



Auch die Reaktionsprodukte 9 der thermischen Behandlung von *cis*- (bzw. *trans*-) *N,N'*-Dibenzyliden-1,2-diaminocyclobutan (7)^{7b)} ließen auf eine Gerüstisomerisierung dieses Typs schließen.

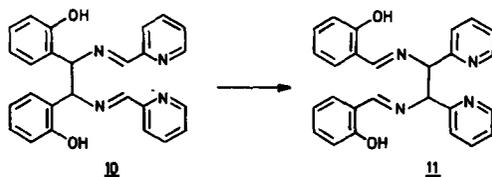


Die unmittelbaren Isomerisierungsprodukte, das Diazepin 5 wie auch das 1,4-Diazepin 8 konnten in keinem Fall isoliert werden; diese Zwischenstufen reagieren in einer durch die Stickstoffatome bedingten Weise weiter⁷⁾.

Frühere Versuche, doppelte Aldimine oder Ketimine des Typs 3 umzulagern, in denen die wandernde σ -Bindung nicht Teil eines kleinen Ringes war, schlugen fehl. Dieses Ergebnis ist möglicherweise auf die geringe thermische Stabilität besonders der aliphatischen Aldimine zurückzuführen; nicht zuletzt sind aber auch Strukturffaktoren (Substituenteneffekte, sterische Wechselwirkungen) als Erklärung heranzuziehen.

3. Fragestellung und Ausgangspunkt

Im Zusammenhang mit Versuchen zur stereospezifischen Synthese von 1,2-diaryl-substituierten Äthylendiaminen ist es kürzlich erstmals gelungen, ein Beispiel einer nicht durch die Spannung kleiner Ringe erleichterten „Diaza-Cope“-Umlagerung zu finden⁹⁾: Die Bindungsverschiebung in dem 2,5-Diazahexa-1,5-dien 10 erfolgt unter unerwartet milden Bedingungen, wobei in 84proz. Ausbeute das Valenzisomere 11 gebildet wird.



Die vorliegende Arbeit hat, anknüpfend an diese Entdeckung, eine Untersuchung der Stereochemie und des Mechanismus der Gerüstumlagerung zum Gegenstand. Insbesondere war zu klären, ob der von der Theorie für [3,3]-sigmatrope Reaktionen geforderte synchrone Reaktionsablauf¹⁰⁾ zugrunde liegt. Ebenso wie bei der Bildung

⁹⁾ F. Vögtle und E. Goldschmitt, *Angew. Chem.* **85**, 824 (1973); *Angew. Chem., Int., Ed. Engl.* **12**, 767 (1973). Vgl. *Nachr. Chem. Tech.* **21**, 282 (1973); *Chem. Ind. (London)* **1973**, 1072.

¹⁰⁾ ^{10a)} R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969). — ^{10b)} R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1970; vgl. auch ^{10c)} M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* **83**, 859 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 761 (1971). — ^{10d)} N. D. Epiotis, *Angew. Chem.* **86**, 825 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 751 (1974).

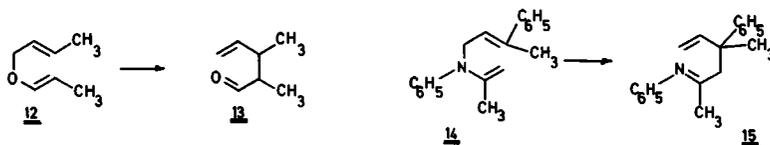
des Diazepins 6⁷⁾ schienen hier die in die Biallylstruktur eingebauten Heteroatome die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu den bisher untersuchten Kohlenwasserstoff-Isomerisierungen zu erhöhen. Eine Überprüfung dieser Annahme und des Einflusses von Arylsubstituenten in 1- und 6-Stellung des Hexadien- bzw. des 2,5-Diazahexadien-Systems war bislang nicht möglich gewesen. Über den Einfluß von Substituenten auf die Gleichgewichtseinstellung von [3.3]-sigmatropen Reaktionen, insbesondere in offenkettigen Systemen, liegen außer qualitativen Erfahrungen kaum systematische Experimentaluntersuchungen vor. Neben den theoretischen Aspekten erscheint eine genaue Kenntnis dieser Zusammenhänge für die synthetische Anwendung der Diaza-Cope-Reaktion zur stereospezifischen Synthese substituierter Äthylendiamine von allgemeiner Bedeutung.

Geeignet substituierte Äthylendiamine, die leicht durch säurekatalysierte Hydrolyse aus den doppelten Aldiminen (z. B. aus 11) gewonnen werden können, sind ebenso wie letztere als mehrzählige Komplexliganden von Interesse¹¹⁻¹⁴⁾.

Im folgenden wird nach der Einteilung der [3.3]-sigmatropen Verschiebungen in ein neues übersichtliches Klassifikationsschema, über die Ergebnisse der Untersuchung – eingeordnet in den theoretischen und stereochemischen Hintergrund, ohne den sie nicht verständlich sind – berichtet.

4. Klassifikation sigmatroper Reaktionen

Die Bezeichnung [3.3]-sigmatroper Reaktionen geschah in der Literatur häufig recht willkürlich: So wurde die Umlagerung des Allylvinyläthers 12 als *Claisen-Umlagerung*¹⁵⁾, die entsprechende Isomerisierung des Allylvinylamins 14 als *Aza-Cope-Umlagerung*¹⁶⁾ angesprochen.



Es wurde daher vorgeschlagen¹⁷⁾, alle Reaktionen, welche nach der Bruttogleichung $A \rightleftharpoons B$ verlaufen, als *Cope-Umlagerungen* anzusehen. *Hendrickson*¹⁸⁾ hat kürzlich im Rahmen eines Nomenklaturvorschlags für die Gesamtheit der pericyclischen Reaktionen auch die [3.3]-sigmatropen Reaktionen erfaßt. Die ausgezeichnete systematische Gliederung erscheint für den praktischen Gebrauch jedoch etwas unanschaulich.

¹¹⁾ ^{11a)} I. Lifschitz und J. G. Bos, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 59, 179 (1940). – ^{11b)} S. F. Mason und R. H. Seal, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 423. – ^{11c)} E. J. Corey und J. C. Bailar, J. Amer. Chem. Soc. 81, 2620 (1959).

¹²⁾ W. A. Sadler und D. A. House, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 1939.

¹³⁾ R. H. Holm, G. W. Everett und A. Chakravorty, Prog. Inorg. Chem. 7, 83 (1966).

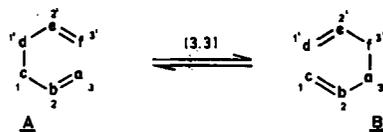
¹⁴⁾ „Salcomine“: M. Calvin, R. H. Bailes und W. K. Wilmarth, J. Amer. Chem. Soc. 68, 2254 (1946); C. H. Barkeley und M. Calvin, ebenda 68, 2257 (1946); W. K. Wilmarth, S. Aranoff und M. Calvin, ebenda 68, 2263 (1946); M. Calvin und C. H. Barkeley, ebenda 68, 2267 (1946); R. H. Bailes und M. Calvin, ebenda 69, 1886 (1947).

¹⁵⁾ P. Vittorelli, T. Winkler, H.-J. Hansen und H. Schmid, Helv. Chim. Acta 51, 1457 (1968).

¹⁶⁾ R. K. Hill und N. W. Gilman, Tetrahedron Lett. 1967, 1421.

¹⁷⁾ G. S. Hammond und C. D. de Boer, J. Amer. Chem. Soc. 86, 899 (1964).

¹⁸⁾ J. B. Hendrickson, Angew. Chem. 86, 71 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 47 (1974).



In einer übersichtlichen Einteilung sollte der allen sigmatropen Reaktionen der Ordnung [3.3]^{1b)} zugrundeliegende Chemismus hervorgehoben werden. Mit der durch die übliche

Tab. 1. Zur Notation der sigmatropen Verschiebungen.
Zum Vergleich ist die Klassifizierung nach *Hendrickson* mit aufgenommen

[ij]-sigmatrope Reaktion	Neue Bezeichnung der sigmatropen Reaktion	Bezeichnung nach <i>Hendrickson</i> ¹⁸⁾	Lit.
	[3.3]-	B = 4 _X (C ₆)	19)
	1,3,1',3'-Tetraoxa-[3.3]-	B = 4 _X (C ₂ O ₄)	20)
	1,2-Diaza-[3.3]-	B = 4 _X (C ₄ N ₂) ^{a)}	21)
	2,2'-Diaza-[3.3]-	B = 4 _X (C ₄ N ₂) ^{b)}	9)
	1-Oxa-3-aza-[3.3]-	B = 4 _X (C ₄ NO)	22)
	2-Aza-[3.3]-	B = 4 _X (C ₅ N)	23)
	2-Azonia-[3.3]-	B = 4 _X (C ₅ N)	24)
	1-Oxa-[5.5]-	—	25)
	1-Oxa-[1.7]-	—	26)

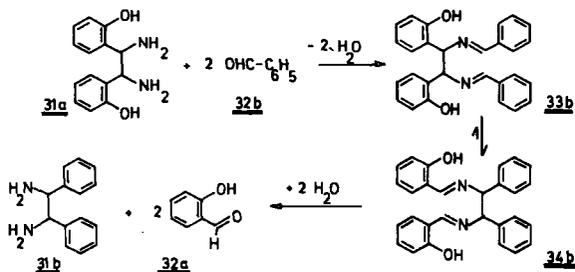
^{a, b)} Diese beiden Reaktionen unterscheiden sich bei dieser Notationsweise nicht.

Notation der sigmatropen Verschiebungen festgelegten Bezifferung der 1,5-ungesättigten Verbindungen (vgl. 1,2,3,1',2',3' in $A \rightleftharpoons B$) kann nun auch die Lage der Heteroatome genau bezeichnet werden. Die Umlagerung $12 \rightarrow 13$ ist demnach als 1-Oxa-[3.3]-sigmatrope Reaktion, $14 \rightarrow 15$ als 1-Aza-[3.3]-sigmatrope Umlagerung anzusprechen. In Tab. 1 sind einige weitere ausgewählte Beispiele angeführt. Die hier vorgeschlagene Notation versucht anschauliche Informationen über die Struktur des isomerisierenden Systems und die Art der Valenzisomerisierung zu geben.

5. meso \rightarrow meso-Diaza-Cope-Umlagerung

5.1. Thermische Valenzisomerisierung von Dilminen des meso-1,2-Bis(o-hydroxyphenyl)-äthylendiamins

Ein in mehrfacher Hinsicht unerwartetes Reaktionsverhalten wurde bei den doppelten Schiffischen Basen des meso-1,2-Bis(o-hydroxyphenyl)äthylendiamins (**31a**) mit aromatischen Aldehyden gefunden. Unter den zur Darstellung von Azomethinen üblichen Reaktionsbedingungen wurde das Diamin mit einer äquivalenten Menge Aldehyd in siedendem Benzol am Wasserabscheider so lange erhitzt, bis die berechnete Menge Wasser ausgekristalliert war. In einer Reihe von Fällen konnten die erwarteten Produkte, *N,N'*-Diarylidene-1,2-bis(o-hydroxyphenyl)äthylendiamine **33** nicht isoliert werden. So wurde aus Benzaldehyd (**32b**) und **31a** nach dreistündiger Reaktionszeit in 87proz. Ausbeute lediglich *N,N'*-Disalicylidene-meso-1,2-diphenyläthylendiamin²⁷⁾ (**34b**) isoliert⁹⁾. Das eigentliche Reaktionsprodukt **33b** hatte in einer Umlagerungsreaktion vom Typ einer [3.3]-sigmatropen Reaktion zu **34b** weiterreagiert.



Um das Edukt **33b** doch isolieren zu können, wurden die Ausgangskomponenten (meso-**31a** und **32b**) in Chloroform gelöst und in Gegenwart von Molekularsieb als wasserentziehendem Agens bei Raumtemperatur gerührt. Es bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag von meso-**33b**, der jedoch wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht gereinigt werden konnte. Umkristallisationsversuche aus verschiedenen Lösungsmitteln

¹⁹⁾ W. v. E. Doering, V. G. Toscano und G. H. Basley, Tetrahedron **21**, 5299 (1971).

²⁰⁾ M. J. Goldstein und H. A. Judson, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 4119 (1970).

²¹⁾ R. V. Stevens und E. E. McEntire, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 662.

²²⁾ O. Mumm und F. Möller, Ber. Deut. Chem. Ges. **70**, 2214 (1937).

²³⁾ E. Vogel, R. Erb, G. Lenz und A. Bothner-By, Liebigs Ann. Chem. **682**, 1 (1965).

²⁴⁾ E. Winterfeldt und W. Franzischka, Chem. Ber. **100**, 3801 (1967); **101**, 2938 (1968).

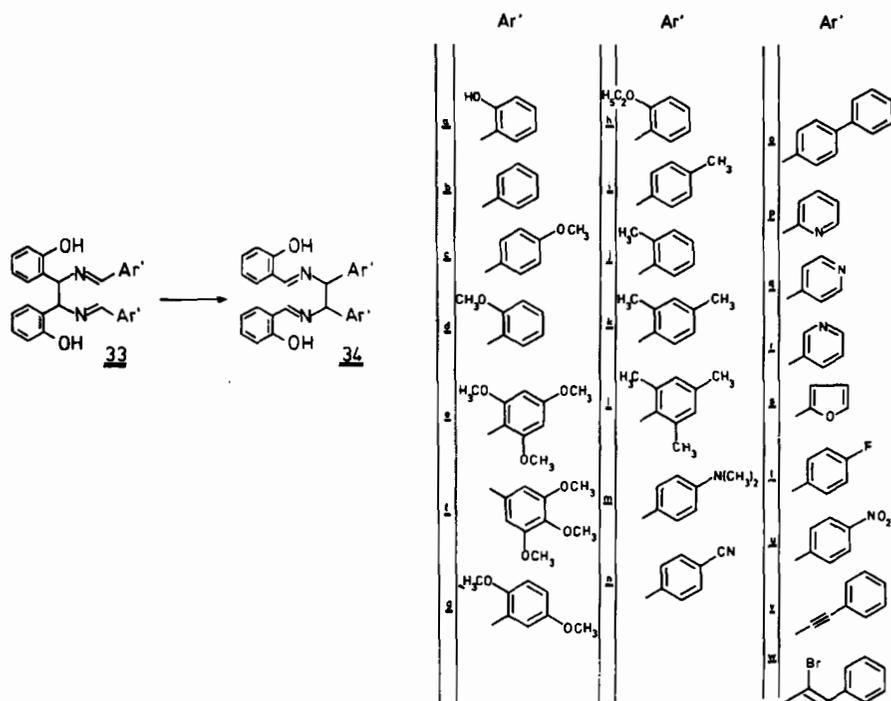
²⁵⁾ R. Hug, H.-J. Hansen und H. Schmid, Helv. Chim. Acta **55**, 1675 (1972).

²⁶⁾ Gy. Fráter und H. Schmid, Helv. Chim. Acta **53**, 269 (1970).

²⁷⁾ Zur meso-Konfiguration der Valenzisomerisierungsprodukte **34** vgl. Abschnitt 5.3.

föhrt zur Bildung von **34b**. Selbst bei Raumtemperatur tritt (in Chloroformlösung) bereits nach 30 Minuten deutlich die orangefelbe Farbe auf, die durch das Valenzisomere **34b** verursacht wird. Nach 48 Stunden bei Raumtemperatur ist das anfänglich farblose *meso*-**33b** unter Umlagerung vollständig in Lösung gegangen.

Die gefundene Umlagerungsreaktion ist nicht auf das System **33b/34b** beschränkt. Vielmehr handelt es sich um ein allgemeines Reaktionsprinzip. Die doppelten Aldimine *meso*-**33c-w** isomerisieren, wie sich im Verlaufe dieser Arbeit herausstellte, analog wie *meso*-**33b**²⁸⁾.



Nur in einem einzigen Beispiel (**33i**) konnte das Edukt der Umlagerung eines *o*-hydroxyphenyl-substituierten Diimins mit guten Löslichkeitseigenschaften als reine Substanz isoliert werden; die übrigen dargestellten Diimine **33** sind schwerlöslich und normalerweise nicht valenzisomerenfrei faßbar.

33i bildet sich sehr leicht aus **31a** und Mesitylaldehyd in nahezu quantitativer Ausb. Der sterische Effekt der 2,6-ständigen Methylgruppen verhindert die thermische Valenzisomerisierung **33i** → **34i** unter den vergleichsweise milden Bedingungen der Darstellung (80°C). Selbst nach zweistündigem Erhitzen unter Rückfluß in Acetonitril bildet sich das Valenzisomere **34i** nicht. Erst kurzzeitiges Aufheizen einer Lösung von **33i** in Dimethylsulfoxid auf 170–180°C föhrt zur Umlagerung. Abb. 1 zeigt die ¹H-NMR-Spektren von Edukt und Produkt. Außer der stark verschiedenen chemischen Verschiebung der

²⁸⁾ Die besonders glatte Umlagerungsreaktion ausgehend von **33p** eignet sich als Demonstrationsversuch und als Praktikumsexperiment: E. Goldschmitt und F. Vögtle, Chem. Exp. Didakt. **0**, 17 (1974).

Methinresonanzen findet man für die 2,6-ständigen Methylgruppen von 341 im Gegensatz zu 331 zwei deutlich getrennte Singulets ($\Delta\nu = 3.6$ Hz).

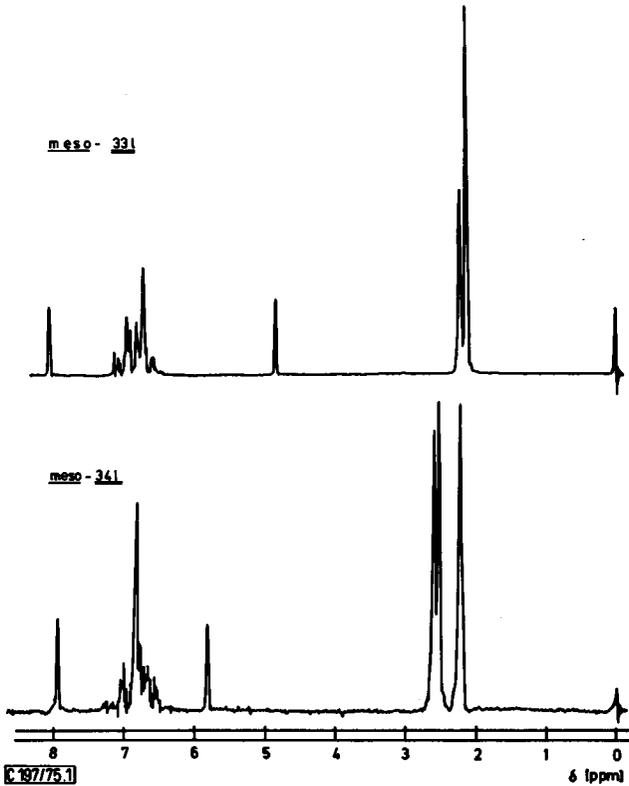


Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der valenzisomeren *meso*-Diimine 331 und 341 (in CDCl_3 ; TMS intern)

Die beschriebenen Beispiele zeigen, daß die 2-hydroxyphenyl-substituierten Diimine 33 unter besonders milden Bedingungen und praktisch quantitativ umlagern⁹⁾. Dieser „Salicyl-Effekt“ kann einerseits auf eine durch die phenolischen Hydroxygruppen bedingten Protonenkatalyse, zum anderen auf die Ausbildung energetisch günstiger Wasserstoffbrücken-Bindungen im Produkt 34 zurückgeführt werden.

Bei präparativen Umsetzungen wurde aus den oben genannten Gründen auf die Isolierung der Edukte 33 verzichtet. In einem typischen Ansatz wurde 31 a in siedendem Acetonitril gelöst und mit *p*-Methoxybenzaldehyd versetzt. Nach wenigen Minuten bildet sich ein farbloser, voluminöser Niederschlag, der sich in der Hitze langsam wieder löst, wobei die Lösung in zunehmendem Maß die charakteristische orangegelbe Farbe der *N*-Salicylidimine 34 annimmt. Letztere sind im allgemeinen schwerlöslich und kristallisieren bereits in der Siedehitze; nur die leichter löslichen Valenzisomerisierungs-Produkte 34 b und c können in einem größeren Volumen Solvens in Lösung gehalten werden. Normalerweise genügt es aber, diese Reaktion in einem „Unterschub“ an Solvens durchzuführen. Bei diesem Verfahren geht der kristalline Niederschlag nicht ganz in Lösung. Die Beendigung der gesamten Reaktion kann jedoch gut erkannt werden, da sich vor der voll-

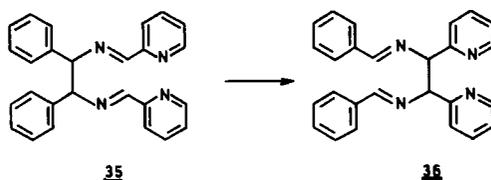
ständigen Umlagerung häufig zwei Kristallsorten im Reaktionsgefäß unterscheiden lassen. Die *N*-Salicylidiminine **34** bilden gelbe bis orangefarbene kubische Kristalle, die doppelten Schiffschen Basen **33** sind farblos, ihre Kristalle in der Regel nadelförmig.

5.2. Valenzisomerisierung doppelter Aldimine von *meso*-1,2-Diphenyläthylendiamin

5.2.1. *N,N'*-Bis(2-pyridylmethyl)-*meso*-1,2-diphenyläthylendiamin (**35**)

Ein grundsätzlich ähnliches Reaktionsverhalten, wie es bei den doppelten Schiffschen Basen **33** gefunden wurde, sollten auch solche Dialdimine zeigen, denen eine andere (*meso*-)Diaminkomponente zugrunde liegt. *N,N'*-Bis(2-pyridylmethyl)-*meso*-1,2-diphenyläthylendiamin (**35**) konnte bei Raumtemperatur in Acetonitril aus *meso*-1,2-Diphenyläthylendiamin (**31b**) und 2-Pyridincarbaldehyd valenzisomerenfrei dargestellt werden. Nach dreistündigem Erhitzen in siedendem Toluol und saurer Hydrolyse konnte in 42proz. Ausbeute *meso*-1,2-Bis(2-pyridyl)äthylendiamin (**31p**) isoliert werden.

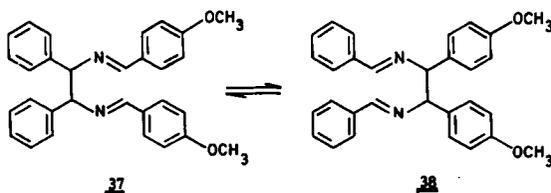
35 zeigt beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt (181°C) hinaus die ungewöhnliche Eigenschaft, wieder auszukristallisieren, um dann bei 190°C erneut zu schmelzen. Es konnte gezeigt werden, daß hier durch Valenzisomerisierung in der Schmelze **36** entsteht, das in reiner Form den Schmelzpunkt 194–195°C hat.



Die *meso*-Konfiguration von **31p** geht aus der Übereinstimmung der physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften mit dem aus **34p** erhaltenen Diamin hervor.

5.2.2. *N,N'*-Bis(4-methoxybenzyliden)-*meso*-1,2-diphenyläthylendiamin (*meso*-**37**)

Beim Erhitzen einer Probe von **37** in $[D_8]$ Toluol auf 80°C zeigt sich selbst nach 5stündiger Reaktionszeit keine Veränderung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums. Bei höherer Temperatur (120°C) werden nach etwa einer Stunde die Signale des Valenzisomeren **38** registriert.



In einem Parallelversuch wurden Proben der beiden Isomeren **37** und **38** 14 h bei 110–112°C gehalten. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beider Proben waren nach dieser Zeit identisch, wenn auch komplizierter als ursprünglich anzunehmen war.

Statt der erwarteten zwei Signale für die Azomethinprotonen der Valenzisomeren *meso*-**37/38** nach der thermischen Gleichgewichtseinstellung (Abb. 2b) lassen sich zumindest 3 Protonensorten in diesem Bereich unterscheiden. Ähnliches gilt für die Methinprotonen. Mit Sicherheit kann ausgeschlossen werden, daß sich unter diesen Bedingungen

racemische Diimine gebildet haben, denn diese lassen sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch eindeutig von den *meso*-Dialdiminen unterscheiden (vgl. Abschnitt 5.3.). Erst unter drastischen Bedingungen, etwa beim Erhitzen auf 210°C tritt auch Diastereomerisierung zu *d,l*-Diimininen ein ²⁹⁾.

Die Bildung mehrerer *meso*-konfigurierter Diimine kann aufgrund der bekannten Uminierungsreaktionen ^{7b, 30)} Schiffischer Basen in diesem Temperaturbereich zwanglos erklärt werden. Die Valenzisomeren tauschen die Aldehydkomponenten wechselseitig aus.

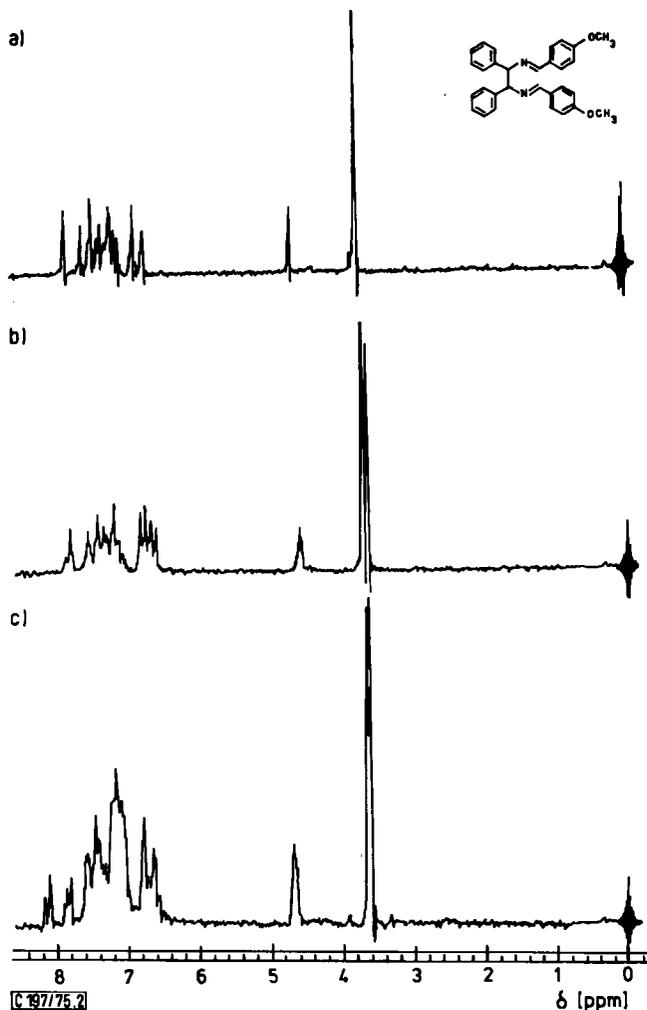


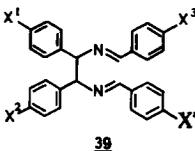
Abb. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von *meso*-37: (a) bei Raumtemperatur; (b) nach 14 h bei $110-112^\circ\text{C}$; (c) nach 2 min bei 210°C (in CDCl_3 , TMS als interner Standard)

²⁹⁾ F. Vögtle und E. Goldschmitt, *Angew. Chem.* **86**, 520 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 480 (1974).

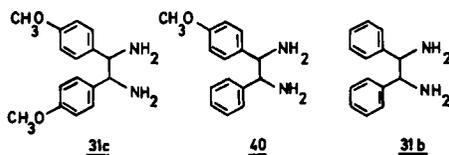
³⁰⁾ Zum Mechanismus vgl. G. Toth, L. Pinter und A. Messmer, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 735; *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **83**, 405 (1974).

Aus dem Valenzisomerengemisch *meso*-**37/38** können sich analog durch Uminierung eine Reihe weiterer Diimine **39** bilden (vgl. Tab. 2), die alle die gleiche Konfiguration (*meso* bzw. *erythro*) haben sollten.

Tab. 2. Isomere Diimine **39**, die aus **37** – oder **38** – durch 2,2'-Diaza-[3.3]-sigmatrope Umlagerung und nachfolgende Uminierung entstehen können

	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	
 39	39 a	CH ₃ O	H	H	H
	b	CH ₃ O	CH ₃ O	H	H
	c	CH ₃ O	H	CH ₃ O	H
	d	CH ₃ O	H	H	CH ₃ O
	e	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₃ O	H
	f	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₃ O
	g	H	H	CH ₃ O	CH ₃ O
	h	H	H	H	CH ₃ O
	i	H	H	H	H

Das kristallin erhaltene Produktgemisch enthält wenigstens einen Teil der in Tab. 2 aufgeführten Verbindungen; es konnte weder durch fraktionierte Kristallisation noch chromatographisch getrennt werden. Die Hydrolyse liefert erwartungsgemäß die drei verschiedenen Diaryl-äthylendiamine *meso*-**31b**, -**31c** und **40**, die sich ¹H-NMR-spektroskopisch identifizieren lassen.



Die Zahl der isomeren doppelten Schiffischen Basen vergrößert sich beim Erhitzen von **37** auf höhere Temperaturen (180°C) noch weiter (Abb. 2c), da bei dieser hohen Temperatur auch Konfigurationsänderungen *meso* ⇌ *d,l* eintreten ²⁹⁾.

5.3. Zur Konfiguration und Konformation der Dialdimine

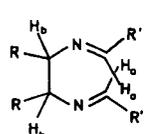
In der Literatur wurde die Bestimmung der Konfigurationsreinheit der diastereomeren Disalicyliden-aldimine (*meso/d,l*-**34b**) mehrfach diskutiert ^{11a, 31)}.

Als sehr geeignete Methode zur Bestimmung der Konfiguration ³²⁾ der tetraaryl-substituierten doppelten Aldimine erwies sich die ¹H-NMR-Spektroskopie. In Abb. 3 ist der Unterschied der Resonanzfrequenzen der Azomethinprotonen der – authentischen – *meso*- ($\delta = 7.98$ ppm) und *racem.*-Diimine **34b** ($\delta = 8.29$ ppm) deutlich zu erkennen.

³¹⁾ P. Pfeiffer, W. Christenleit, Th. Hesse, H. Pfizner und H. Thielert, J. Prakt. Chem. [2], **150**, 278 (1938).

³²⁾ Die Methode, die Konfigurationszuordnung über die Schmelzpunkte der Schiffischen Basen zu treffen, konnte nicht korrekt sein, weil die damals angegebenen Daten, wie wir feststellten, in keinem Fall richtig waren (vgl. Tab. 7 im Experimentalteil).

Diese Differenz der chemischen Verschiebungen wird ganz allgemein für die stereoisomeren *N,N'*-Diarylid-1,2-diaryläthylendiamine gefunden (vgl. Tab. 3).

	R	R'
 <p style="text-align: center;">41</p>	a	2-Hydroxyphenyl
	b	2-Hydroxyphenyl
	c	2-Hydroxyphenyl
	d	2-Hydroxyphenyl
	e	Phenyl
	f	4-Methoxyphenyl
	g	4-Methoxyphenyl
	h	4-Methylphenyl

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten von *N,N'*-Disalicylid-äthylendiaminen (in CCl₄, TMS als interner Standard)

Verb. 41	¹ H-NMR		$\Delta\delta'H_a$ ($\delta_{d,l} - \delta_{meso}$) ppm
	H _a -CH=N- s, 2H	H _b =N-CH- s, 2H	
a ³³⁾	8.33	3.81	—
<i>d,l</i> -b ³³⁾	8.35	3.45 (q)	0.08
<i>meso</i> -b ³³⁾	8.27	3.47 (q)	
<i>d,l</i> -c	8.36	4.77	0.26
<i>meso</i> -c	8.10	4.77	
<i>d,l</i> -d	8.25	4.53	0.18
<i>meso</i> -d	8.07	4.68	
<i>d,l</i> -e	8.28	4.75	0.32
<i>meso</i> -e	7.96	4.78	
<i>d,l</i> -f	8.18	4.67	0.25
<i>meso</i> -f	7.93	4.76	
<i>d,l</i> -g	8.18	4.62	0.26
<i>meso</i> -g	7.92	4.64	
<i>d,l</i> -h	8.70	5.54	0.37
<i>meso</i> -h	8.33	5.73	

Zur Deutung dieses Befundes kann davon ausgegangen werden, daß die energetisch günstigste Konformation für die *meso*- und *racem*-Diimine diejenige ist, in der die großen (Aryl-)Substituenten einen größtmöglichen Abstand zueinander haben (Abb. 4). Dadurch kommen, wie Abb. 4 zeigt, die Azomethinprotonen der *meso*-, nicht jedoch die der *racem*-Form, über die Ebene von Phenylkernen zu liegen, wodurch ihre Resonanzen nach höherer Feldstärke verschoben werden.

³³⁾ M. Gulotti, A. Pasini, P. Fantucci, R. Ugo und R. D. Gillard, Gazz. Chim. Ital. 102, 855 (1973).

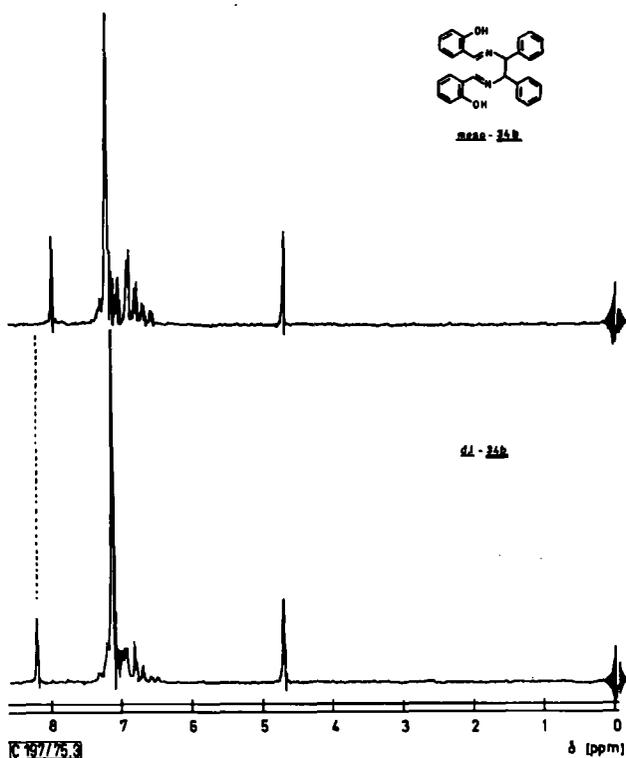


Abb. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Diimine *meso*-34b und *d,l*-34b (in CDCl_3 , TMS als interner Standard)

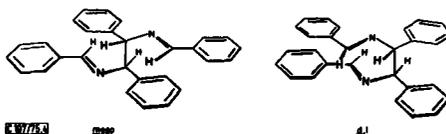


Abb. 4. Energetisch günstige Konformation von *meso*-41e und *d,l*-41e

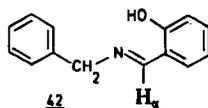
Mit bekannten Werten für Bindungsabstände und Bindungswinkel³⁴⁾ wurde für *meso*-41e die relative Lage der Azomethinprotonen zum Phenylkern berechnet³⁵⁾, wobei die in Abb. 4 angegebene Konformation mit einem Torsionswinkel $\text{C}^1 - \text{C}^2$ von 60° zugrundegelegt wurde.

Als Bezugssubstanz für die durch diamagnetische Anisotropie hervorgerufene chemische Verschiebung der Resonanz von H_z eignet sich *N*-Salicylidenbenzylamin (42) ($\delta = 8.34 \text{ ppm}$ ³⁶⁾), dessen H_z -Signal im übrigen fast den gleichen δ -Wert hat wie die Azomethinprotonen von *d,l*-41e ($\delta = 8.36 \text{ ppm}$).

³⁴⁾ Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions (Hrsg. L. E. Sutter), Special Publications No. 11, The Chemical Society, London (1958).

³⁵⁾ Eine Röntgenstrukturanalyse von 41e ist noch nicht bekannt.

³⁶⁾ G. O. Dudek, J. Amer. Chem. Soc. 85, 694 (1963).



Mit den Koordinaten $Z = 2.400$ und $\rho = 0.500$ RE findet man nach der Methode von Haigh und Mallion³⁷⁾ eine durch den Ringstrom verursachte Abschirmung, die eine Verschiebung des Resonanzsignals von H_a um $\Delta\delta' = -0.403$ ppm bewirkt; sie stimmt mit der gemessenen ($\Delta\delta' = -0.28$ ppm) gut überein.

Im Einklang mit obiger Deutung unterscheiden sich die *meso*- und *d,l*- bzw. *erythro*-isomeren doppelten Aldimine *aliphatisch* substituierter Äthylendiamine hinsichtlich der Azomethinprotonen-Verschiebung nur geringfügig.

5.4. Zum Mechanismus der *meso* → *meso*-Umlagerung

Bei den oben beschriebenen Umlagerungen wurden aus den *meso*-Edukten 33, 35, 36, 37 und 38 bei Temperaturen unterhalb von 120°C stets die *meso*-Valenzisomeren erhalten. Für die [3.3]-sigmatrope Reaktion in Analogie zur Cope-Umlagerung im Kohlenwasserstoffsystem sprechen eine Reihe von Argumenten. Die rein thermisch induzierte Gerüstisomerisierung geht sehr glatt und stereospezifisch vor sich. Radikalinhibitoren zeigen keinen erkennbaren Einfluß. Nicht zuletzt legen die früher untersuchten, bei noch mildereren Bedingungen ablaufenden thermischen Valenzisomerisierungen entsprechender Kleinringverbindungen (z. B. 4)⁷⁾ einen der Cope-Umlagerung analogen Mechanismus sehr nahe. [1.3]-Sigmatrope Verschiebungen sind nicht nur aufgrund der Ergebnisse an den Kleinringssystemen auszuschließen, sondern auch aufgrund des experimentellen Befunds, daß im Falle der Dialdimine 33 die für diesen Reaktionsweg zu erwartenden unsymmetrischen Produkte nicht gebildet werden.

Die enge Verwandtschaft zwischen dem 1,4-Cyclohexylen-Diradikal-Mechanismus³⁸⁾ und dem Synchronmechanismus ließ eine Unterscheidung voneinander im Rahmen dieser Untersuchung nicht möglich erscheinen.

Zum Verständnis der stereochemischen Zusammenhänge führt eine Betrachtung der möglichen Konfigurationen und Konformationen der reagierenden Spezies. Außer Rotationen um die Einfachbindungen sind in Schiffischen Basen des aromatischen Typs 9 mit nicht allzu hohem Energieaufwand auch *E/Z*-Isomerisierungen an den C=N-Doppelbindungen³⁹⁻⁴¹⁾ möglich. Alle aus solchen thermisch ausgelösten, intramolekularen Bewegungsvorgängen entstehenden Isomeren (vgl. Schema 1) kommen als Ausgangsstrukturen für die Valenzisomerisierung in Frage. Jedes dieser Stereoisomeren prägt mit seiner Struktur den später einzunehmenden – sessel- bzw. wannenförmigen⁴²⁾ –

³⁷⁾ C. W. Haigh und R. B. Mallion, *Org. Magn. Reson.* 4, 203 (1972).

³⁸⁾ W. R. Roth und M. Martin, *Tetrahedron Lett.* 1967, 3865; M. J. S. Dewar und L. Wade, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 291 (1973). Übersicht: H. D. Martin, *Nachr. Chem. Tech.* 22, 412 (1974).

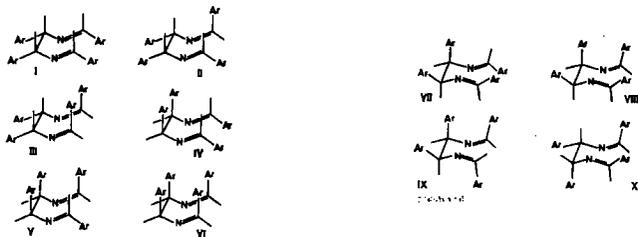
³⁹⁾ D. Würmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck und H. A. Staab, *Liebigs Ann. Chem.* 708, 36 (1967).

⁴⁰⁾ Übersicht: H. Kessler, *Tetrahedron* 30, 1861 (1974).

⁴¹⁾ J. Björger, D. R. Boyd und C. G. Watson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1974, 1081.

⁴²⁾ W. v. E. Doering und W. R. Roth, *Tetrahedron* 18, 67 (1962); *Angew. Chem.* 75, 27 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 2, 115 (1963).

Übergangszustand vor. Im Schema 1 sind die möglichen Anordnungen für die *meso*-Diimine 3c aufgeführt – der Einfachheit halber wurde das „entartete“ System ($Ar = Ar'$) herangezogen.



Schema 1. Verschiedene Konformere der *E/Z*-Isomeren von *meso*-3c, in der für den Übergangszustand der Valenzisomerisierung günstigen Wannen- bzw. Sesselform angeordnet

In Tab. 4 sind die im Schema 1 enthaltenen, für die Valenzisomerisierung der *meso*-Diimine 3c in Frage kommenden Strukturen – unter Einbeziehung von *Z*-Isomeren – noch einmal aufgeführt. Aus dieser Zusammenstellung geht, wie kurz erläutert werden soll, hervor, daß unter bestimmten Voraussetzungen prinzipiell auch ein wannenartiger Übergangszustand zu racemischen, ebenso wie ein solcher mit sesselartiger Geometrie zu einem *meso*-Produkt führen kann.

Tab. 4. Stereochemische Edukt-Übergangszustand-Produkt-Beziehung für [3s.3s]-sigmatrope Bindungsverschiebungen aller möglichen Stereoisomeren I – X der *meso*-konfigurierten doppelten Schiffischen Basen 3c

Isomere	Konfiguration der Isomeren I – X in den Stellungen ^{a, b)}				Übergangszustand ^{c)}	Stellung der Arylreste im Übergangszustand ^{d)}				Konfiguration der Valenzisomeren I' – X' ^{b)}				Konfig. des I' – X' zu grundlegenden Diamins	Statist. Gewichte ^{e, f)}
	1	1'	2/3	2'/3'		1	1'	3	3'	1/2	1'/2'	3	3'		
I	R	S	E	E	W	e	e	e	e	E	E	S	R	<i>meso</i>	8
II	R	S	E	Z	W	e	e	e	a	E	E	S	S	<i>racem.</i>	6
III	R	S	Z	Z	W	e	e	a	a	E	E	R	S	<i>meso</i>	4
IV	S	R	E	E	W	a	a	e	e	Z	Z	S	R	<i>meso</i>	4
V	S	R	E	Z	W	a	a	e	a	Z	Z	S	S	<i>racem.</i>	1
VI	S	R	Z	Z	W	a	a	a	a	Z	Z	R	S	<i>meso</i>	–2
VII	S	R	E	E	S	e	a	e	e	E	Z	R	R	<i>racem.</i>	6
VIII	S	R	E	Z	S	e	a	e	a	E	Z	R	S	<i>meso</i>	3
IX	S	R	Z	Z	S	e	a	a	a	E	Z	S	S	<i>racem.</i>	1
X	R	S	Z	E	S	a	e	e	a	Z	E	R	S	<i>meso</i>	4

^{a)} Die Bezeichnung der Stellungen bezieht sich auf das Grundgerüst des 2,5-Diaza-1,5-hexadiens (vgl. A).

^{b)} Die Zuordnung der Chiralität wurde nach den Regeln von *Cahn-Ingold-Prelog*⁴³⁾ getroffen.

^{c)} S = sesselartiger, W = wannenartiger Übergangszustand.

^{d)} e = äquatorial, a = axial.

^{e)} Siehe Text.

^{f)} Sterische Einflüsse durch ekliptisch orientierte Substituenten sind nicht berücksichtigt.

⁴³⁾ R. S. Cahn, C. Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem.* 78, 413 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 5, 385 (1966).

Um die für die Valenzisomerisierung „günstigsten“ Isomeren ermitteln zu können, müssen die Energieinhalte von Edukt, Übergangszustand und Produkt in Betracht gezogen werden. Leider sind exakte Angaben für ein solches kompliziertes System nicht ohne weiteres möglich. Als vernünftige Kriterien für eine Abschätzung bieten sich die aus der Chemie der Azomethine^{44,39-41)} und der Cyclohexanverbindungen^{45,46)} bekannten Ergebnisse an. Danach ist die *E*-Konfiguration an der C=N-Doppelbindung energieärmer als die *Z*-Konfiguration; dies gilt für Edukt und Produkt. Im Übergangszustand hat das 1,5-ungesättigte System eine dem Cyclohexansystem formal vergleichbare Konformation⁴⁷⁾. Damit wäre eine axiale Substitution – besonders für solch raumerfüllende Reste wie Aryl – energetisch ungünstiger als eine äquatoriale. Dies ist umso mehr zu berücksichtigen, wenn die Arylreste in „1,3-diaxiale“ Position zu stehen kommen.

Mit Hilfe einer recht einfachen „statistischen“ Betrachtungsweise können energetisch günstige Edukt-Produkt-Beziehungen herausgefunden werden. Bewertet man jede *E*-Konfiguration (im Edukt und Produkt) und jede „äquatoriale“ Stellung (im Übergangszustand) mit einem positiven Punkt, jede in der zum Übergangszustand formierten Konformation I – X vorgebildete 1,3-diaxiale Position als negativen Punkt, so wird ein statistisches Gewicht und damit ein Anhaltspunkt für die Wahrscheinlichkeit des Ablaufs der Reaktion erhalten. Dieses statistische Gewicht ist in der letzten Spalte der Tab. 4 angegeben.

Aus dieser Betrachtung kann I als das für die Umlagerung günstigste Isomere angenommen werden – Edukt und Produkt besitzen eine *all-E*-Konfiguration, im Übergangszustand befinden sich alle Arylreste in „äquatorialer“ Stellung. Die Strukturen II und VII erscheinen ebenfalls vergleichsweise günstig: die zuletzt genannte kann noch dazu über den bei [3.3]-sigmatropen Reaktionen in der Regel bevorzugten 4-Zentren-Mechanismus reagieren. Da im Experiment racemisches Produkt bei Temperaturen <120°C nicht nachgewiesen werden konnte, das bei einer Umlagerung ausgehend von VII zu erwarten ist, sollte I bei der [3s.3s]-sigmatropen Reaktion *meso*-3c → *meso*-3c' die bevorzugte Produktstruktur sein. Der Übergangszustand sollte demzufolge (vgl. Tab. 4) eine wannenartige Geometrie aufweisen⁴⁸⁾.

Die 2,2'-Diaza-[3s.3s]-Bindungsverschiebung *meso*-3c → *meso*-3c' wäre damit das erste Beispiel einer solchen pericyclischen Reaktion, in der die wandernde σ-Bindung nicht Teil eines gespannten Kleinringes ist, bei der offenbar ausschließlich ein 6-Zentren-Mechanismus durchlaufen wird. Dies ist umso bemerkenswerter, als die Gerüstisomerisierung unter für diesen Reaktionstyp ungewöhnlich milden Bedingungen abläuft⁹⁾.

Weiter legen das Versuchsergebnis (*meso*-3c → *meso*-3c') und vorstehende Betrachtungen nahe, daß *E* → *Z*-Isomerisierung unter den für die Umlagerung benötigten Reaktionsbedingungen, dem Temperaturbereich unter 120°C, nicht in Erscheinung treten;

⁴⁴⁾ The Chemistry of the Carbon Nitrogen Double-Bond, Hrsg. S. Patai, Interscience Publishers, New York, London 1970.

⁴⁵⁾ E. L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1966.

⁴⁶⁾ C. L. Perrin und D. J. Faulkner, Tetrahedron Lett. 1969, 2783.

⁴⁷⁾ Zur Kritik vgl. M. J. Goldstein und M. S. Benzon, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7147 (1972).

⁴⁸⁾ Man vergleiche hierzu die Cope-Umlagerung des *meso*-3,4-Diphenyl-1,5-hexadiens: R. P. Lutz, S. Berner, R. J. Baggio, R. O. Harries und M. W. McNicholas, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3985 (1971).

dies ist mit den bekannten Werten für *E/Z*-Isomerisierungsschwellen Schiffischer Basen aliphatischer Amine³⁹⁻⁴¹⁾ im Einklang.

6. *d,l*-→*d,l*-Diaza-Cope-Umlagerung

6.1. Doppelte Aldimine *racemischer* 1,2-Diaryläthylendiamine

6.1.1. *N,N'*-Bis(4-methoxybenzyliden)-*d,l*-1,2-diphenyläthylendiamin (*d,l*-37)

Versetzt man eine Lösung von *d,l*-1,2-Diphenyläthylendiamin (*d,l*-31b) in Methanol mit 2 Äquivalenten Anisaldehyd, so fällt nach kurzem Erwärmen (maximal 2 min) in einem vorher auf 80°C gebrachten Ölbad ein kristalliner Niederschlag von *N,N'*-Bis(4-methoxybenzyliden)-*d,l*-1,2-diphenyläthylendiamin (*d,l*-37) aus. Die Ausbeute ist mit 47% allerdings nicht hoch. Auf gleiche Weise ist das potentielle Valenzisomere von letzterem, *N,N'*-Dibenzyliden-*d,l*-1,2-bis(4-methoxyphenyl)äthylendiamin (*d,l*-38) aus *d,l*-1,2-Bis(4-methoxyphenyl)äthylendiamin (*d,l*-31c) und Benzaldehyd in 45proz. Ausbeute erhältlich.

Versuche, durch längeres Erhitzen die Ausbeuten bei diesen einfachen Kondensationsreaktionen zu erhöhen, schlugen ebenso fehl wie solche, die Diimine durch Umkristallisation zu reinigen. Beide doppelten Schiffischen Basen gehen nach etwa 10minütigem Erhitzen unter Rückfluß (in Methanol) wieder in Lösung, sind dann aber durch übliche Operationen nicht wieder in den kristallinen Zustand überzuführen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein zähes Öl zurück, aus welchem sich auch nach wochenlangem Stehenlassen in der Kälte keine Kristalle abscheiden.

Als Produkte einer synchronen thermischen [3s.3s]-Umlagerung von *d,l*-37 kommen *d,l*-38, aber auch die entsprechenden Diastereomeren (*meso*-37 und -38) in Frage, die sich ¹H-NMR-spektroskopisch gut voneinander unterscheiden lassen. Die charakteristischen Resonanzsignale sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Tab. 5. ¹H-NMR-Signale (δ-Werte in ppm) von *meso*- und *d,l*-37 und von *meso*- und *d,l*-38 (in CDCl₃; TMS als interner Standard)

	-CH=N-	=N-CH-	-OCH ₃
<i>meso</i> -37	7.98	4.66	3.69
<i>d,l</i> -37	8.15	4.68	3.64
<i>meso</i> -38	7.99	4.69	3.75
<i>d,l</i> -38	8.23	4.68	3.78

Bereits eine Stunde nach Auflösen von *d,l*-37 ist im Bereich der Azomethinprotonen ein zweites Signal (δ = 8.23 ppm) zu erkennen, welches eindeutig dem *racemischen* Valenzisomeren 38 zugeordnet werden kann. Nach längerem Stehenlassen bei Raumtemperatur, sehr rasch nach Erhitzen der Probe auf 80–90°C, erscheint an der Stelle der Methin- und Azomethinsignale eine breitere, nicht aufgelöste Signalgruppe; gleichzeitig verringert sich die Intensität des Azomethin-Singulets von *d,l*-37 bei δ = 8.15 ppm. Bemerkenswert ist, daß in dem Bereich, in welchem Signale von *meso*-Verbindungen zu erwarten wären, keine Veränderungen eintreten. Dieser Befund läßt folgende Schlüsse zu: a) Das *racemische* 37 lagert sehr viel rascher um als das entsprechende *meso*-Diimin.

b) Die Valenzisomerisierungsprodukte haben die gleiche Konfiguration wie die Edukte.
 c) In einer Folgereaktion wird durch Austausch der Aldehydkomponenten (Umimimierung; s. Abschnitt 5.2.2.) ein Produktgemisch erhalten.

Eine ähnliche Veränderung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums findet man ausgehend von dem *racemischen* Diimin **38**: Die Absorptionen sind nach etwa 12 h bei Raumtemperatur mit demjenigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identisch, das nach der gleichen Zeit unter denselben Bedingungen mit einer Probe von *d,l*-**37** erhalten worden war.

Aus dieser Umlagerungs/Umimimierungs-Reaktion erklärt sich das oben beschriebene ungünstige Kristallisationsverhalten dieser doppelten Schiffschen Basen.

Erhitzt man kristalline Proben von *d,l*-**37** oder -**38** für kurze Zeit (1 min) über ihren Schmelzpunkt hinaus, so ist das anschließend aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit dem in Abb. 2c gezeigten identisch; hier findet wie bei der *meso*-Verbindung eine vollständige Äquilibrierung statt.

6.1.2. *N,N*-Bis(α -D)benzyliden)-*d,l*-1,2-bis(4-methylphenyl)äthylendiamin (**43**)

43 wird in 64proz. Ausbeute durch kurzes Erwärmen einer methanolischen Lösung von *d,l*-1,2-(4-Methylphenyl)äthylendiamin (**31i**) und [Formyl-D]benzaldehyd erhalten.

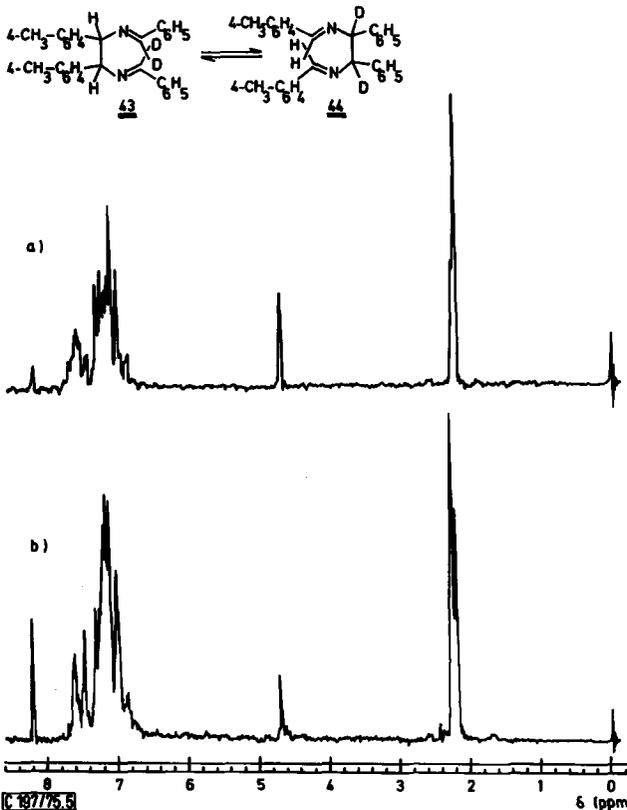
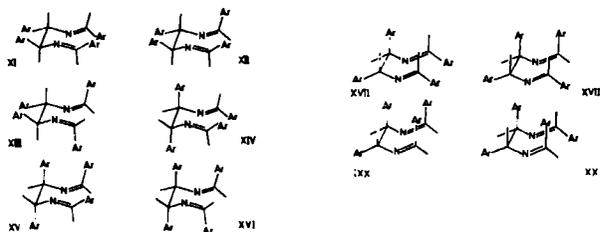


Abb. 5. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von *d,l*-**43** (a) und dem Gleichgewichtsgemisch *d,l*-**43**/*d,l*-**44** (b); (in CDCl_3 ; TMS als interner Standard)

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des frisch dargestellten Daldimins wird bereits eine Azomethin- $^1\text{H-Resonanz}$ ($\delta = 8.22$ ppm) registriert (Abb. 5a), ebenso wie im Bereich der Methylprotonen ein zweites Signal, das des Valenzisomeren *d,l*-44, zu erkennen ist. Das Aussehen des Spektrums verändert sich nach einstündigem Erwärmen der Probe auf 60 bis 65°C völlig (Abb. 5b). Unter diesen Bedingungen stellt sich ein Gleichgewichtsgemisch *d,l*-43/44 im Verhältnis 34/66 ein, das sich dann auch bei längerem Erwärmen nicht mehr verändert. Bemerkenswerterweise ist in diesem Beispiel die Tendenz für Uminierungen nicht so ausgeprägt wie im vorhergehenden (*d,l*-37).

6.2. Zum Mechanismus der *d,l*→*d,l*-Umlagerung

Eine plausible Erklärung für die beobachtete *d,l* → *d,l*-Umlagerung liefert, wie im Falle der *meso* → *meso*-Umlagerung, eine Abschätzung der energetischen Verhältnisse bei der [3.3]-sigmatropen Reaktion. Schema 2 zeigt die möglichen Eduktkonformationen – unter Berücksichtigung der *E/Z*-Isomerisierung. Sie sind so gezeichnet, daß der im Laufe der Umlagerung einzunehmende sessel- oder wannenförmige Übergangszustand deutlich zu erkennen ist.



Schema 2. Konformere/*E,Z*-Isomere von *d,l*-3c

Aus Tab. 6 geht qualitativ hervor, daß der 4-Zentren-Mechanismus das höchste statistische Gewicht haben sollte.

Tab. 6. Abschätzung der statistischen Gewichte für die stereoisomeren Diimine 3c, ausgehend von der *d,l*-Konfiguration. ^{a-f)} vgl. Fußnoten in Tab. 4

Isomere	Konfiguration der Isomeren XI–XX in den Stellungen ^{a, b)}				Über-gangs-zustand ^{c)}	Stellung der Arylreste im Überg.-Zustand ^{d)}				Konfiguration der Valenzisomeren XI'–XX' ^{b)}				Konfig. des zugrundeliegenden Diamins	Statist. Gewichte ^{e, f)}
	1	1'	2/3	2'/3'		1	1'	3	3'	1/2	1'/2'	3	3'		
XI	S	S	E	E	S	e	e	e	e	E	E	R	R	<i>racem.</i>	8
XII	S	S	E	Z	S	e	e	e	a	E	E	R	S	<i>meso</i>	6
XIII	S	S	Z	Z	S	e	e	a	a	E	E	S	S	<i>racem.</i>	4
XIV	R	R	E	E	S	a	a	e	e	Z	Z	R	R	<i>racem.</i>	4
XV	R	R	E	Z	S	a	a	e	a	Z	Z	R	S	<i>meso</i>	1
XVI	R	R	Z	Z	S	a	a	a	a	Z	Z	S	S	<i>racem.</i>	–2
XVII	R	R	E	E	W	e	a	e	e	E	Z	S	R	<i>meso</i>	6
XVIII	R	R	E	Z	W	e	a	e	a	E	Z	S	S	<i>racem.</i>	3
IXX	R	R	Z	Z	W	e	a	a	a	E	Z	R	S	<i>racem.</i>	1
XX	R	R	Z	E	W	e	a	a	e	E	Z	R	R	<i>racem.</i>	4

Die relativ hohen statistischen Gewichte von XII und XVII zeigen darüber hinaus, daß es durchaus möglich ist, über einen sesselartigen Übergangszustand auch eine Konfigurationsänderung $d,l \rightarrow meso$ ²⁹⁾ zu erreichen. Wenn also eine racemische doppelte Schiffsche Base aus einer weniger günstigen Konfiguration heraus eine [3.3]-sigmatrope Bindungsverschiebung eingeht, sollte mit einiger Wahrscheinlichkeit eine Diastereoisomerisierung beobachtet werden können.

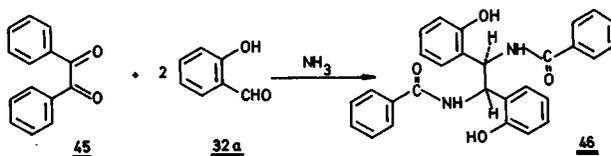
Im Einklang hiermit wurde experimentell gefunden, daß bei Temperaturen unterhalb von 120°C racemische Dialdimine 3c stereospezifisch zu den racemischen Valenzisomeren umlagern; erst unter drastischeren Bedingungen (Temperaturen > 120°C) ist mit Konfigurationsänderungen $d,l \rightarrow meso$ zu rechnen⁴⁹⁾.

Eine interessante Perspektive der über den sesselartigen Übergangszustand verlaufenden 2,2'-Diaza-[3.3]-sigmatropen Reaktion ist die Übertragung der Chiralität ausgehend von optisch aktiven doppelten Aldiminen auf das Valenzisomere⁵⁰⁾.

7. Eine „Hydroxy-2,2'-diaza-[3.3]-sigmatrope Reaktion“ bei der Darstellung von *meso*-1,2-Bis(2-hydroxyphenyl)äthylendiamin

In der Literatur werden zwei Darstellungsmethoden für *meso*-31a beschrieben^{51, 52)}; die entscheidende C-C-Verknüpfung der einen kann als 2,2'-Diaza-[3.3]-sigmatrope Reaktion gedeutet werden:

Japp und Hooker⁵¹⁾ isolierten bei der Reaktion von Benzil mit Salicylaldehyd und Ammoniak in Äthanol in guten Ausbeuten *N,N'*-Dibenzoyl-*meso*-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)äthylendiamin (46). Der Reaktionsmechanismus ist nicht geklärt worden.



Die Struktur des Produkts 46 deutet darauf hin, daß im Verlauf der Reaktion die mittlere σ -Bindung des Benzils gebrochen und die Carbonylfunktionen zweier Salicylaldehydmoleküle verknüpft werden. Dies und die ungewöhnliche Stereoselektivität der Bindungsbildung – es entsteht ausschließlich *meso*-Produkt – lassen einen pericyclischen Reaktionsverlauf vermuten: Das mögliche Zwischenprodukt Salicylidimin (47) ist in Substanz noch nicht gefaßt, konnte jedoch vor kurzem UV-spektroskopisch nachgewiesen werden⁵³⁾; auch Übergangsmetallkomplexe sind bekannt⁵⁴⁾.

Salicylidimin könnte in einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion das Benzil angreifen. Durch zweifache Addition entsteht ein 1,5-ungesättigtes Diol (48), das in einer [3.3]-Bindungsverschiebung in ein Tautomeres (50) von 46 übergehen kann. Durch Protonenwanderung im

⁴⁹⁾ Vgl. Abschnitt 6.1.1. sowie l. c.²⁹⁾

⁵⁰⁾ Vgl. l. c.²⁹⁾ sowie E. Goldschmitt, Dissertation, Univ. Würzburg 1975.

⁵¹⁾ F. R. Japp und S. C. Hooker, Ber. Deut. Chem. Ges. 17, 2402 (1884).

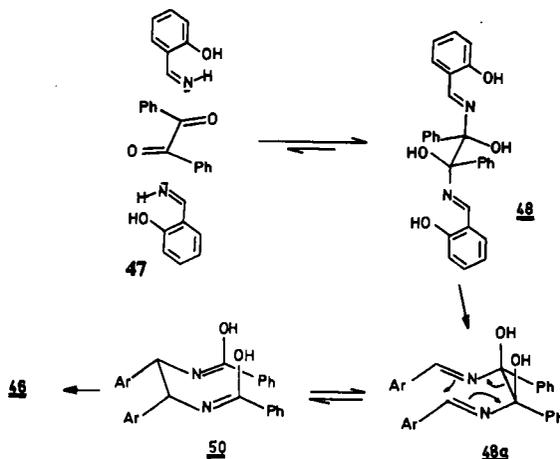
⁵²⁾ S. Takaki und T. Ueda, J. Pharm. Soc. Japan 58, 44 (1938).

⁵³⁾ K. H. Grellmann und E. Tauer, Tetrahedron Lett. 1974, 3707.

⁵⁴⁾ ^{54a)} R. H. Holm, G. W. Everett jr. und A. Chakravorthy, Prog. Inorg. Chem. 7, 83 (1966). –

^{54b)} L. Sacconi, Coord. Chem. Rev. 1, 126, 129 (1966).

Di-enol **50** – ein irreversibler Reaktionsschritt – wird **46** dem Valenzisomeren-Gleichgewicht $48 \rightleftharpoons 50$ nach Art einer „Hydroxy-Cope“-Umlagerung^{1b)} entzogen:



Durch die sechs an der zentralen C–C-Einfachbindung befindlichen Elektronen-akzeptoren (–OH, –N=CH–Ar und Ph–) sollte diese außergewöhnlich destabilisiert werden. Die Diaza-Cope-Umlagerung $48 \rightarrow 50$ dürfte daher, obgleich über einen wannenartigen Übergangszustand verlaufend, mit recht geringem Energieaufwand möglich sein. Die Bildung von *meso*-**48** folgt der Cram'schen Regel⁵⁵⁾.

8. Darstellung und allgemeine Eigenschaften doppelter Schiffischer Basen der 1,2-Diaryläthylendiamine

Die im Zusammenhang mit den Untersuchungen zur 2,2'-Diaza-[3.3]-sigmatropen Umlagerung dargestellten doppelten Schiffischen Basen **3c** waren, abgesehen von wenigen Ausnahmen, noch nicht bekannt.

a. Darstellung

Bei der Darstellung der Azomethine **3c** bewährte sich die Methode, die Ausgangskomponenten Diamin **31** und Aldehyd in einem Lösungsmittel umzusetzen, in dem das gebildete Wasser aufgenommen werden kann und aus dem die erwarteten Diimine umkristallisierbar sind⁵⁶⁾. Am besten werden die Diamine in der Hitze gelöst und mit einer konzentrierten Lösung des Aldehyds versetzt. Nach kurzem Rühren kristallisieren die Diimine **3c** aus der Lösung, meist schon in der Hitze aus. Die so dargestellten doppelten Schiffischen Basen sind normalerweise analysenrein. Nach diesem Verfahren kann selbst ein sterisch so anspruchsvolles Dialdimin wie **331** in einer Ausbeute von 94% isoliert werden.

⁵⁵⁾ D. J. Cram und F. A. Abd. Elhafez, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5828 (1952); D. J. Cram und K. P. Kopecny, ebenda **81**, 2748 (1959).

⁵⁶⁾ Gut geeignet ist für die *meso*-Verbindungen **3c** in der Regel Acetonitril, bei den *d,l*-Diiminen ist Methanol günstiger.

b. Allgemeine Eigenschaften

Alle *meso*-konfigurierten Dialdimine **3c** zeichnen sich durch ihre hervorragende Kristallisationsneigung aus; sie sind in den meisten organischen Lösungsmitteln wenig, manche Disalicyliden-Verbindungen **34** unlöslich.

Die racemischen Daldimine schmelzen erheblich niedriger und sind besser löslich als die *meso*-Diimine **3c**. Die Kristallisation dieser Verbindungen wird durch Diazacope-Umlagerung und Uminierung häufig etwas beeinträchtigt; reine Produkte können durch rasches Ausfrieren nach der Kondensation isoliert werden. Gut umkristallisierbar sind solche Diimine, bei denen Valenzisomerisierungen und Imin austauschreaktionen durch Substituenteneinflüsse (Salicyl-Effekt) unterbunden werden oder durch entartete Valenzisomerisierung identische Produkte entstehen.

c. Hydrolyse

Die Aldimine **3c** sind oft schwer hydrolysierbar. Wäßrige Alkalien, häufig zur Hydrolyse der Azomethinbindung verwendet⁵⁷⁾ eignen sich nicht; die Daldimine **34** sind in der Regel sogar in heißer, verdünnter Natronlauge löslich, ohne hydrolysiert zu werden. Besser geeignet sind Mineralsäuren. Bei hoher Säurekonzentration fallen die schwerlöslichen Salze der entstehenden Diamine **31** aus; sie lassen sich gut abtrennen. Die *N,N'*-Disalicyliden-Verbindungen **34** hydrolysieren jedoch auf diese Weise nur unvollständig. In einigen Fällen wurde nach mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß in halbkonzentrierter Salzsäure keine völlige Hydrolyse gefunden – unter solch drastischen Bedingungen beginnen sich die gebildeten Diamine bzw. ihre Salze bereits zu zersetzen.

Entfernt man den Aldehyd jedoch durch Wasserdampfdestillation aus dem Reaktionskolben, so ist die Hydrolyse nach relativ kurzer Zeit (bei 10-mmol-Ansätzen in etwa 30 min) beendet; die Ausbeute ist meist nahezu quantitativ. Obwohl durch die längere Reaktionszeit bei großen Ansätzen empfindliche Diamine allmählich zersetzt werden, bewährte sich dieses Verfahren im präparativen Maßstab sehr.

Die in saurem Medium löslichen Diimine **34p, q** und **r** wurden abweichend von obigem Hydrolyseverfahren einfach in einem Gemisch von halbkonzentrierter Schwefelsäure und Äthanol, in dem Salicylaldehyd gut löslich ist, 30 min bei 60 bis 70°C gerührt. Aus der erkalteten Lösung kristallisieren die Sulfate der Diamine **31p, q** und **r**.

d. Zur Photo- und Thermochromie der *N,N'*-Bis(2-hydroxybenzyliden)äthylendiamine (**34**)

Setzt man Kristalle von **34** dem Tageslicht aus (oder erhitzt sie), so verfärben sie sich an ihrer Oberfläche auffallend rot; beim Aufbewahren im Dunkeln geht die rote Farbe wieder verloren. Eine Erklärung können die für einfache Schiffsche Basen (Salicylidenanile) beschriebenen^{58, 59)} molekularen Vorgänge liefern.

e. IR-Absorptionen

In allen IR-Spektren der Salicylidenimine **34** findet man eine stark verbreiterte O–H-Valenzschwingung im Absorptionsbereich zwischen 3300 und 2500 cm⁻¹, die starke Wasserstoffbrückenbindungen anzeigt. Die C=N-Valenzschwingungs-Bande liegt in

⁵⁷⁾ E. H. Cordes und W. P. Jencks, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 832 (1962).

⁵⁸⁾ M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt und S. Flavian, J. Chem. Soc. **1964**, 2041.

⁵⁹⁾ Eine Zusammenfassung gibt: G. Wettermark in: S. Patai (Hrsg.), The Chemistry of the Carbon Nitrogen Double Bond, Kap. 12, Interscience Publishers, New York 1970.

dem für Arylidenimine erwarteten Bereich (um 1630 cm^{-1})⁶⁰; sie ist gegenüber nicht konjugierten (z. B. *N*-alkyl-substituierten) Iminen deutlich nach niedriger Wellenzahl hin verschoben.

f. ¹H-NMR-Absorptionen

Die Resonanzfrequenz der Azomethin-Protonen der *meso*-Diimine **34** variiert deutlich mit der Substitution des Arylrestes in den zugrundeliegenden 1,2-Diaminen. Sie ist aber generell bei höherer Feldstärke zu finden als in den untersuchten racemischen Diiminen ($\delta < 8.25\text{ ppm}$).

9. 1,2-Diaryläthylendiamine (31)

Die Diaza-Cope-Umlagerung erweist sich als ein Syntheseprinzip, welches ausgehend von Carbonylverbindungen *C*-substituierte Äthylendiamine nicht nur in recht guten Ausbeuten, sondern auch ohne präparativen Aufwand und vor allem stereospezifisch zugänglich macht. Eine derart allgemein anwendbare Methode zur Darstellung der 1,2-Diaryläthylendiamine stand bisher nicht zur Verfügung⁶¹.

9.1. *meso*-1,2-Diaryläthylendiamine durch Diaza-Cope-Umlagerung

9.1.1. Darstellung und allgemeine Eigenschaften

Für die präparative Darstellung der *meso*-Diamine **31b–k**, **m–v** werden die durch thermische Valenzisomerisierung der *N,N'*-Diaryliden-*meso*-1,2-bis(*o*-hydroxyphenyl)äthylendiamine **33b–k**, **m–v** erhaltenen Valenzisomeren **34** ohne vorherige Reinigung in 2 *N* H₂SO₄ hydrolysiert, wobei gleichzeitig der entstehende Salicylaldehyd mittels Wasserdampfdestillation abgetrennt wird. Die Diamine **31** werden mit 20proz. Natronlauge freigesetzt. Bei diesem Verfahren zeigt sich ein weiterer Vorteil der Hydroxylgruppen in den doppelten Salicylidenaminen: Nicht vollständig hydrolysierte Komponenten, aber auch nicht quantitativ entfernter Salicylaldehyd sind in wäßrigen Alkalien löslich, wodurch die erhaltenen Diamine meist sehr rein auskristallisieren. Nach einmaliger Umkristallisation sind sie analysenrein. Alle *meso*-Diamine **31** sind farblose, kristalline Substanzen, ihre Schmelzpunkte und spektroskopischen Daten sind in Tab. 9 zusammengefaßt.

Mit Ausnahme von **31b**, **c**, **i** und **t** sind die aufgeführten *meso*-Diamine noch nicht beschrieben worden. Es sind, ausgenommen **31f**, **i** und **q**, in Chloroform und anderen organischen Solventien gut lösliche Verbindungen, die sich durch Ausfällen aus CHCl₃ mit Äther gut reinigen lassen.

⁶⁰ L. J. Bellamy, *The Infrared spectra of complex molecules*, Wiley, New York 1964.

⁶¹ 1,2-Diaryläthylendiamine durch a) Reduktive Aminierung^{62–64} b) Azomethin-Kupplung⁶⁵ c) Hydrobenzamid-Amarin-Umlagerung^{66, 67}.

⁶² F. Feist und H. Arnstein, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **27**, 213 (1894); **28**, 3167 (1895); vgl. M. Ishibashi, *Mem. Coll. Sci., Univ. Kyoto, Ser. A* **8**, 388 (1925) [*Z.* **1926**, **1**, 1794].

⁶³ A. Darapsky und H. Spannagel, *J. Prakt. Chem.* [2] **92**, 272 (1915); T. Takahashi, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.* **73**, 805 (1952) [*C. A.* **48**, 2015 (1954)].

⁶⁴ J. Armand, Ph. Bassinet und L. Boulares, *C. R. Acad. Sci., Sér. C* **277**, 695 (1973).

⁶⁵ Th. Kauffmann, *Angew. Chem.* **86**, 321 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 291 (1974).

⁶⁶ O. Fischer und G. Prause, *J. Prakt. Chem.* [2] **77**, 125 (1910).

⁶⁷ D. H. Hunter und S. K. Sim, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 6202 (1969).

9.1.2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Im Bereich zwischen $\delta = 1.23$ und 1.85 ppm tritt in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren die zum Teil recht breite NH_2 -Absorption in Erscheinung, die beim Schütteln der Probelösung mit D_2O infolge H/D -Austauschs verschwindet. Die CH-N -Protonen der Diamine werden zwischen $\delta = 5.02$ und 3.86 ppm als scharfe Singulets registriert.

Interessant ist ein Vergleich der Methylresonanzen von **31i**, **k** und **f**: Die Signale der *ortho*- und *para*-ständigen Methylgruppen von **31k** erscheinen als Singulett ($\delta = 2.28$ ppm); das Signal liegt bei etwa gleicher Feldstärke wie bei der *para*-Methyl-Verbindung ($\delta = 2.33$). Für die Methylgruppen in 2,4,6-Stellung von **31i** beobachtet man dagegen bei Raumtemperatur drei gleich intensive Signale. Das bei 100°C aufgenommene Spektrum zeigt eine Verbreiterung der beiden *ortho*- CH_3 -Signale, die bei noch höherer Temperatur zu einem einzigen Signal verschmelzen.

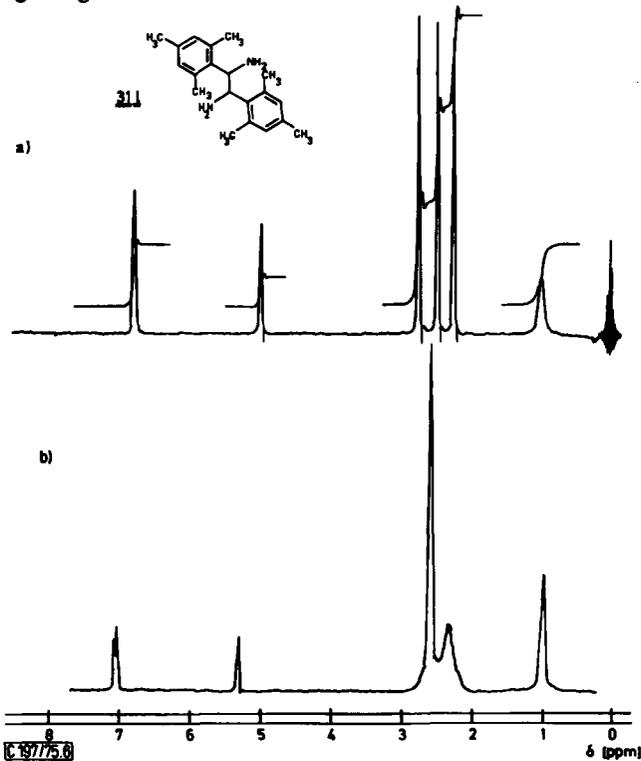


Abb. 6. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **31i**, a) bei Raumtemperatur (in CDCl_3 , TMS als interner Standard), b) bei 100°C in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$

Die Ursache dürfte eine sterische Rotationsbehinderung der Mesitylreste aufgrund der Raumbeanspruchung der *o,o'*-ständigen Methylgruppen sein.

Im Kernresonanzspektrum von **31e** wiederum können nur zwei dicht beieinander liegende Signale für die drei verschiedenen Methoxygruppen beobachtet werden. Hier ist, dies zeigen auch Kalottenmodelle, eine Rotation um die HC-Phenyl -Einfachbindung weniger eingeschränkt als in **31i**.

9.2. Racemische 1,2-Diaryläthylendiamine

9.2.1. Durch entartete Diaza-Cope-Umlagerung

Während *meso*-konfigurierte Diamine **31** in der oben beschriebenen Weise leicht und in guten Ausbeuten zugänglich sind, können die diastereomeren *d,l*-Verbindungen noch nicht so elegant gewonnen werden⁶⁸⁾.

In der Literatur ist mit *d,l*-**31b** nur ein einziger Vertreter der *d,l*-Verbindungsreihe beschrieben; es wird aus *trans*-2,4,5-Triphenyl- Δ^2 -imidazolin in einer Ausbeute von allerdings nur 8% erhalten⁶⁹⁾.

Dieser Darstellungsmethode weit überlegen ist die präparative Anwendung der bei Temperaturen oberhalb von 120°C eintretenden *meso* \rightleftharpoons *d,l*-Stereoisomerisierung (vgl. Abschnitt 5.2.2²⁹⁾) der zweckmäßig gleichartig tetraaryl-substituierten doppelten Schiff-schen Basen **3c**. Nicht nur der geringe Aufwand, sondern auch die erzielbaren hohen Ausbeuten machen dieses Verfahren zu dem günstigsten, das heute zur Verfügung steht.

In einem präparativen Ansatz (0.25 mol) werden in einer sechsstufigen Reaktion, ausgehend von 1,2-Bis(*o*-hydroxyphenyl)äthylendiamin (**31a**) und Benzaldehyd, je 0.09 mol der beiden Diastereomeren **31b** erhalten, das entspricht einer Ausbeute von 72%, bezogen auf den eingesetzten Benzaldehyd. Von Vorteil ist, daß die Zwischenverbindungen nicht gereinigt zu werden brauchen. Alle Umsetzungen werden zweckmäßig in Acetonitril ausgeführt, dem Lösungsmittel, aus welchem die Diimine auch umkristallisiert werden. Die Zwischenstufen *meso*-**31b** und *meso*-**41e** fallen nahezu analysenrein an. Die Stereoisomerisierung und die Hydrolyse können in einem Reaktionsgefäß (als Eintopfreaktion) vorgenommen werden.

Dabei wird das *meso*-Diimin **41e** auf etwa 200–220°C zur Schmelze erhitzt. Nach kurzem Abkühlen wird mit 2N H₂SO₄ versetzt und das Hydrolysegemisch mit Wasserdampf destilliert.

Im gleichen Reaktionsgefäß vollzieht sich anschließend auch die *Trennung der Diastereomeren*: Die Salze der *meso*-Diamine sind in heißem Wasser gut löslich; bereits in der Hitze beginnt sich das schwerlösliche Sulfat des *d,l*-Diamins in glänzenden Blättchen abzuscheiden. Der große Unterschied im Löslichkeitsverhalten der *meso*- und *d,l*-Diaminsalze ist auch beim Hydrochlorid und Tartrat zu finden, eine quantitative Trennung ist jedoch nur mit bifunktionellen Protonensäuren zu erreichen. Man erhält schwerlösliche 1:1-Salze (*d,l*-**31b**-Sulfat und -Tartrat).

Nach der Abtrennung des racemischen Sulfats kann die *meso*-Verbindung mit Natronlauge aus der schwefelsauren Lösung ausgefällt und durch wiederholte thermische Behandlung ihres Diimins schließlich weitgehend in das Stereoisomere übergeführt werden.

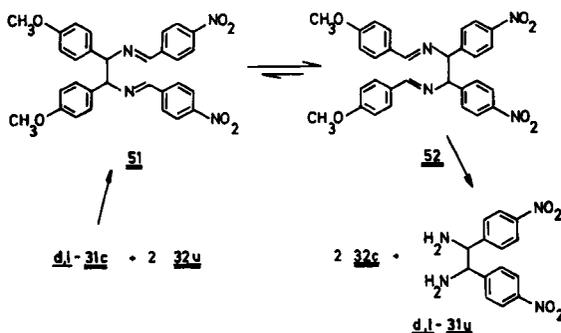
Auf die gleiche Weise wie *d,l*-**31b** sind auch *d,l*-**31c** und **i** darstellbar. Bei letzterem ist die Ausbeute durch die längeren Reaktionszeiten bei der Hydrolyse der Zwischenstufen, die einen höheren Anteil an Zersetzungsprodukten zur Folge haben, geringer.

⁶⁸⁾ Möglicherweise wäre dieses synthetische Problem einfach zu lösen, wenn *d,l*-1,2-Bis(2-hydroxyphenyl)äthylendiamin als „Antriebsmotor“ und gleichgewichtsbestimmende Komponente für 2,2'-Diaza-[3.3]-sigmatrope Reaktionen zur Verfügung stünde. Syntheseveruche sind im Gange.

⁶⁹⁾ Diese Ausbeuteberechnung bezieht sich auf den eingesetzten Benzaldehyd nach Angaben in l. c.^{11a)}. In einer im Rahmen dieser Arbeit auf diesem Wege durchgeführten Synthese wurden 2% Ausbeute erzielt.

9.2.2. *d,l*-1,2-Bis(4-nitrophenyl)äthylendiamin

Wegen der bemerkenswert günstigen Gleichgewichtseinstellung bei der Valenzisomerisierung **51** → **52** konnte auch über eine nicht entartete Diaza-Cope-Umlagerung ein *d,l*-Diamin dargestellt werden, was normalerweise wegen der Diimingemische, die durch Uminierung entstehen, nicht möglich ist. Hydrolyse des Valenzisomeren **52** liefert in 68proz. Ausbeute das racemische *p*-Nitro-diamin **31u**.



9.2.3. Eigenschaften der racemischen 1,2-Diaryläthylendiamine

Die Kristallisationsneigung der *d,l*-1,2-Diaryläthylendiamine **31** ist nicht so ausgeprägt wie bei den *meso*-Diaminen, die Schmelzpunkte liegen niedriger. Die ¹H-NMR-Spektren lassen keine deutlichen Unterschiede zwischen den Stereoisomeren erkennen, wie dies bei den entsprechenden doppelten Aldiminen der Fall ist. Eine Zuordnung der Konfiguration kann aber über die leicht zugänglichen Salicyliden-Derivate getroffen werden (s. o.).

9.2.4. Racemat-Trennung

Feist und Arnstein⁷⁰⁾ trennten *d,l*-**31b** durch oftmalige fraktionierte Umkristallisation der Ditartrate. Dieses langwierige und verlustreiche Verfahren wurde später wesentlich verbessert^{11a)}:

Bereits nach 2maliger Umkristallisation des (+)- bzw. (-)-Monotartrats des Diamins war das Salz optisch rein. Die Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit präparativ weiter vereinfacht⁷¹⁾ (s. Versuchsteil).

10. Das analog aryl-substituierte Cope-System: 1,3,4,6-Tetraaryl-1,5-hexadien (**57**)

Von besonderem Interesse ist im Zusammenhang mit der in dieser Arbeit beschriebenen Diaza-Cope-Umlagerung der Vergleich mit dem entsprechend tetraaryl-substituierten Kohlenwasserstoff-System **57**. Vor allem kann der elektronische Einfluß der Stickstoffatome auf die Aktivierungsbarriere ermittelt und damit der von Dewar et al.⁵⁾ postulierte große Einfluß der Stickstoffatome in 2,2'-Stellung im „Diaza-Cope“-System experimentell geprüft werden.

⁷⁰⁾ F. Feist und H. Arnstein, Ber. Deut. Chem. Ges. 27, 213 (1894).

⁷¹⁾ Zur absoluten Konfiguration von (-)-**31b** vgl. R. Meric und J. P. Vigneron, Tetrahedron Lett. 1974, 2059.

Eine einfache Möglichkeit, den Unterschied der Aktivierungsbarrrieren zwischen den beiden Strukturanalogen *d,l*-41e und *d,l*-57, also den Einfluß der Heteroatome bei der thermischen [3.3]-Gerüstumlagerung zu erkennen, bietet die Hochtemperatur-¹H-NMR-Spektroskopie.

Beim Erhitzen eines der beiden Diastereomeren von 57 auf 200°C entsteht, in völliger Analogie zu der entarteten Stereoisomerisierung der Diimine 3c, das Diastereomeren-gleichgewicht *meso/d,l*-57 (Verhältnis 1 : 1). Bei höheren Temperaturen (bis 204°C) ändert sich das Kernresonanzspektrum des 1,5-Hexadiengemisches nicht weiter (Abb. 7). Da sich unter diesen Bedingungen im Spektrum des Diimins *d,l*-41e durch starke Verbreiterung der Methin- und Azomethin-Signale eine Koaleszenz andeutet²⁹⁾, ist für die entartete Umlagerung von *d,l*-57 eine höhere Aktivierungsbarriere anzunehmen.

Dieser Befund spricht für den elektronischen Einfluß der Stickstoffatome auf die [3.3]-sigmatrope Reaktion; die ungewöhnlich niedrige Aktivierungsenergie der Diaza-Cope-Umlagerung könnte demnach in der Tat – im Einklang mit den Dewarschen Berechnungen⁵⁾ – in den Akzeptoreigenschaften der Heteroatome im Biallylgerüst begründet sein. Über stabilisierende Effekte der Arylreste lassen sich noch keine detaillierten Angaben machen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Für präparative Mitarbeit sind wir Frau U. Wolz zu Dank verpflichtet. Frau Dipl.-Chem. H. Goldschmitt sind wir für die Überlassung einiger im Rahmen der Diplomarbeit⁷⁵⁾ erhaltenen Ergebnisse sehr dankbar.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Heiztisch-Mikroskop nach Kofler bestimmt; sie sind nicht korrigiert. Die Elementaranalysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie, Würzburg, einige N-Analysen in der analytischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie, Würzburg, ausgeführt. IR-Spektren: „IR 33“-Gerät der Firma Beckman. UV-Spektren: „Cary 17“ der Firma Varian. Massenspektren: Gerät SM 1-BH der Firma Varian-MAT. Die bei Raumtemp. gemessenen ¹H-NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer T-60, alle Hochtemperaturuntersuchungen mit einem A-60-Gerät der Firma Varian Associates, Palo Alto, Californien, bei einer Radiofrequenz von 60 MHz durchgeführt. Alle Werte sind in der δ -Skala angegeben und gegen TMS = 0 ppm standardisiert. Die polarometrischen Messungen wurden mit einem lichtelektrischen Präzisionspolarimeter (LEP A1) der Firma Carl Zeiss durchgeführt.

N,N'-Bis(2,4,6-trimethylbenzyliden)-*meso*-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)äthylendiamin (33I): 2.96 g (20.0 mmol) Mesitylaldehyd (32I) werden zusammen mit 2.44 g (10.0 mmol) 31a in 50 ml Acetonitril 1 h unter Rückfluß erhitzt. Aus der gelblichen Lösung kristallisieren 4.75 g (94%) farblose Nadeln mit Schmp. 185–187°C.

¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{int.}): δ = 10.31 (s (br), 2OH), 8.14 (s, 2 –CH=N–), 7.27–6.58 (m, 8 Ar–H), 6.85 (s, 4 Ar–H), 4.92 (s, 2CH–), 2.26 (s, 2CH₃), 2.13 ppm (s, 4CH₃). – IR (KBr): 3500–2550 (ν_{OH}), 1638 ($\nu_{C=N}$), 1245 cm⁻¹ (ν_{CO}). – UV (Methanol): λ_{max} = 267 nm, lg ϵ = 4.42.

C₃₄H₃₆N₂O₂ (504.7) Ber. C 80.92 H 7.19 N 5.55 Gef. C 80.86 H 7.25 N 5.63

⁷⁵⁾ H. Goldschmitt, Diplomarbeit, Univ. Würzburg 1974.

Tab. 7. Schmelzpunkte, Ausbeuten, Analysen der dargestellten *N,N'*-Disalicyliden-*meso*-1,2-diaryläthylendiamine 34

<i>N,N'</i> -Disalicyliden- <i>meso</i> - 1,2-bis(aryl)äthylendiamin (aryl=)	Schmp. °C	umkrist. aus	% Ausb.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysen C H N
(phenyl)	205 – 209	Toluol	79 – 88	$C_{28}H_{24}N_2O_2$ (420.5)	Ber. 79.97 5.75 6.66 Gef. 79.89 5.73 6.71
(4-methoxyphenyl)	202 – 207	Toluol	83	$C_{30}H_{28}N_2O_4$ (480.6)	Ber. 74.98 5.87 5.83 Gef. 74.90 5.87 5.86
(2-methoxyphenyl)	209 – 214	1. Chloroform 2. Äther	78	$C_{30}H_{28}N_2O_4$ (480.6)	Ber. 74.98 5.87 5.83 Gef. 75.14 5.81 5.59
(2,4,6-trimethoxyphenyl)	235 – 237	1. Chloroform 2. Äther	68	$C_{34}H_{36}N_2O_8$ (600.7)	Ber. 67.99 6.04 4.66 Gef. 67.92 6.51 4.26
(3,4,5-trimethoxyphenyl)	256 – 258	a)	71	$C_{34}H_{36}N_2O_8$ (600.7)	Ber. 67.99 6.04 4.66 Gef. 68.34 6.36 4.56
(2,5-dimethoxyphenyl)	226 – 228	Acetonitril	76	$C_{32}H_{32}N_2O_6$ (540.6)	Ber. 71.09 5.97 5.18 Gef. 70.84 5.94 5.09
(2-äthoxyphenyl)	192 – 196	Chloroform	64	$C_{32}H_{32}N_2O_4$ (508.6)	Ber. 75.57 6.34 5.50 Gef. 75.24 6.57 5.44
(4-methylphenyl)	203 – 210	Acetonitril	73	$C_{30}H_{28}N_2O_2$ (448.6)	Ber. 80.33 6.29 6.25 Gef. 80.53 6.47 6.13
(2-methylphenyl)	228 – 232	1. Chloroform 2. Äther	56	$C_{30}H_{28}N_2O_2$ (448.6)	Ber. 80.33 6.29 6.25 Gef. 79.77 6.21 6.18
(2,4-dimethylphenyl)	182 – 185	Acetonitril	78	$C_{32}H_{32}N_2O_2$ (476.6)	Ber. 80.64 6.77 5.88 Gef. 80.43 7.12 5.62
(4-dimethylaminophenyl)	218 – 222	Acetonitril	69	$C_{32}H_{34}N_4O_2$ (506.7)	Ber. 75.86 6.76 11.06 Gef. 75.89 6.86 11.14

Tab. 7 (Fortsetzung)

N,N'-Disalicyliden-meso- 1,2-bis(aryl)äthylendiamin (aryl =)	Schmp. °C	umkrist. aus	% Ausb.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysen		
					C	H	N
(4-cyanphenyl) 34 n	245–247	Toluol	60	C ₃₀ H ₂₂ N ₄ O ₂ (470.5)	Ber. 76.58 Gef. 76.37	4.71 5.01	11.90 12.00
(4-biphenyl) o	234–237	Toluol	73	C ₄₀ H ₃₂ N ₂ O ₂ (572.7)	Ber. 83.89 Gef. 83.50	5.63 5.74	4.89 4.74
(2-pyridyl) p	247 (Zers.)	"	84	C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O ₂ (422.5)	Ber. 73.92 Gef. 73.79	5.25 5.63	13.26 13.50
(4-pyridyl) q	237–240	"	68	C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O ₂ (422.5)	Ber. 73.92 Gef. 73.74	5.25 5.15	13.26 13.12
(3-pyridyl) r	248–249	"	65	C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O ₂ (422.5)	Ber. 73.92 Gef. 74.04	5.25 5.19	13.26 13.31
(2-furyl) s	215–217	Acetonitril	59	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₄ (400.4)	Ber. 71.99 Gef. 71.97	5.03 5.25	6.99 7.00
(4-fluorphenyl) t	188–191	Acetonitril	63	C ₂₄ H ₂₂ N ₂ O ₂ F ₂ (456.5)	Ber. 73.67 Gef. 73.93	4.86 4.97	6.13 6.08
(phenyläthynyl) v ⁷⁵⁾	200 (Zers.)	Anisol	49	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ O ₂ (468.5)	Ber. 82.03 Gef. 81.03	5.16 5.35	5.97 5.93
(α-bromstyryl) w ⁷⁵⁾	184–185	"	40	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ O ₂ Br ₂ (630.3)	Ber. 60.97 Gef. 60.05	4.16 4.31	5.08 4.95

⁷⁵⁾ Diese Verbindungen sind schwerlöslich. Zur Analyse wurden sie aus den zugrundeliegenden Diaminen und Salicylaldehyd in siedendem Acetonitril dargestellt.

Tab. 8. Spektroskopische Daten der dargestellten *meso*-Diimine 34

	¹ H-NMR			IR-Daten	
	$-CH=N-$	Solvens: CDCl ₃ , $-CH=N-$ Aromaten-H	δ (ppm) Substituenten	ν _{C=N}	ν _{C-O}
34b	8.06	4.77	7.58–7.41 (m, 18H)	–	1624 1279
c	8.07	4.67	7.34–6.70 (m, 16H)	3.62 (s, 2 OCH ₃)	1630 1278
d	8.13	5.40	7.35–6.87 (m, 16H)	3.70 (s, 2 OCH ₃)	1621 1280
e	7.89	5.95	7.29–6.48 (m, 8H)	3.85 (s(br), 4 OCH ₃)	1633 1282
			6.12 (s, 4H)	3.75 (s, 2 OCH ₃)	
f	a)	–	–	–	1625 1271
g	a)	–	–	–	1625 1275
h	8.12	5.43	7.48–6.58 (m, 16H)	3.89 (dq, J = 6.8 Hz, J = 2.7 Hz; 2 OCH ₂) 1.40 (t, J = 6.8 Hz, 2 CH ₃)	1624
i	8.04	4.68	7.34–6.58 (m, 16H)	2.25 (s, 2 CH ₃)	1618 1272
j	8.02	5.18	6.82–7.67 (m, 16H)	2.34 (s, 2 CH ₃)	1620 1272
k	7.99	5.07	7.42–6.61 (m, 14H)	2.32 (s, 2 CH ₃) 2.27 (s, 2 CH ₃)	1621 1272
l	8.06	5.87	7.35–6.59 (m, 12H)	2.59, 2.51 und 2.20 (je s, 2 CH ₃)	1613 1272
m	8.09	4.64	7.24–6.55 (m, 16H)	2.85 (s, 4 CH ₃)	1627 1276
n	8.17	4.79	7.68–6.71 (m, 16H)	–	1626 1273
o	8.25	4.86	7.70–6.70 (m, 18H)	–	1621 1280
p	a)	–	–	–	1621 1276
q	8.14	4.70	8.51 (m, 4α-Pyr.-H) 7.00 (m, 12H)	–	1624 1276
r	a)	–	–	–	1624 1278
s	8.13	5.11	7.39–6.80 (m, 10H) 6.37 (m, 4H)	–	1627 1276
t	8.07	4.65	7.42–6.74 (m, 16H)	–	1631 1297
w ⁷⁵⁾ a)	–	–	–	–	1625

a) Diese doppelten Aldimine sind schwerlöslich.

N,N'-Disalicyliden-*meso*-1,2-bis(2,4,6-trimethylphenyl)äthylendiamin (**34i**): Zur Umlagerung werden 3.60 g (7.13 mmol) **33i** in 5 ml DMSO 5 min bei 180–185°C gerührt, wobei sich die Lösung rasch orange färbt. Beim Abkühlen erhält man orangegelbe, kubische Kristalle vom Schmp. 213–215°C (Toluol), Ausb. 3.20 g (89%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS_{int}): $\delta = 12.88$ (s, 2 OH), 8.08 (s, 2 $-\text{CH}=\text{N}-$), 7.41 – 6.58 (m, 8 Ar – H), 6.93 (s, 4 Ar – H), 5.90 (s, 2 CH –), 2.60 (s, 2 CH_3), 2.53 (s, 2 CH_3), 2.25 ppm (s, 2 CH_3). – IR (KBr): 3200 – 2080 (ν_{OH}), 1612 ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1271 (ν_{CO}) cm^{-1} . – UV (Methanol): $\lambda_{\text{max}} = 322$ nm, $\lg \epsilon = 3.42$.

$\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2$ (504.7) Ber. C 80.92 H 7.19 N 5.55 Gef. C 80.94 H 7.32 N 5.47

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der N,N'-Disalicyliden-meso-1,2-diaryläthylendiamine 34 durch Diaza-Cope-Umlagerung: 2.44 g (10.0 mmol) meso-31a werden zusammen mit 20.0 mmol des entsprechenden Aldehyds 32 in 100 ml Acetonitril so lange unter Rückfluß erhitzt (mindestens 1 h), bis sich der anfangs gebildete Niederschlag unter Orangefärbung des Solvens wieder vollständig gelöst hat und die neu entstehenden orangefarbenen Nadeln (oder Kuben) von einheitlicher Beschaffenheit sind. Der Zeitbedarf für diese Reaktion liegt zwischen 30 min und 12 h (34l, o). Man rührt noch weitere 30 min in der Siedehitze, wobei man gleichzeitig das Lösungsmittel auf die Hälfte seines Volumens einengt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und aus dem in Tab. 7 angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert. Für präparative Zwecke sind die Produkte in der Regel hinreichend rein.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der meso-1,2-Diaryläthylendiamine (31 b – t)

A. 5.00 mmol des entsprechenden N,N'-Disalicylidenderivats (meso-34) werden in 50 ml 2 N H_2SO_4 suspendiert und einer Wasserdampfdestillation unterzogen, bis kein Salicylaldehyd mehr übergeht.

a) Es wird heiß filtriert und die klare Lösung mit 20proz. Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt (\approx pH 11).

α) Das sich abscheidende Öl wird mit CHCl_3 (3 mal je 30 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotavapor bis auf 5 ml eingengt. Man versetzt mit 2–3 ml Äther und läßt das Diamin im Kühlschrank auskristallisieren (meso-31 b, d, e, g, h, l).

β) Der kristalline Niederschlag wird nach 3–4 h abgesaugt (meso-31 c, l, m, k, t).

b) Man versetzt mit 40 ml Äthanol und läßt das Sulfat über Nacht im Kühlschrank auskristallisieren. Das Salz wird abgesaugt und mit Äthanol gewaschen. Man überschichtet nun mit 30 ml 20proz. Natronlauge und isoliert das sich abscheidende Diamin (meso-31 f, l, n und o).

B. 5.00 mmol des meso-Diamins 34 werden in 25 ml 4 N H_2SO_4 /ÄtOH (1 : 1) 5 min bei 60–70°C, danach weitere 5 h bei Raumtemp. gerührt. Über Nacht im Kühlschrank vervollständigt sich der Niederschlag, der abgesaugt und wie unter A.a) α) (bei meso-31 p, q, s) oder A.b) (meso-31 r) aufgearbeitet wird.

Die Diamine werden aus den in Tab. 9 angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert. Ist das Produkt nach diesem Schritt noch gefärbt, so wird der Reinigungsprozeß unter Zusatz von Aktivkohle wiederholt.

meso-1,2-Bis(α -bromstyryl)äthylendiamin (31 w)⁷⁵⁾: 2.12 g (3.36 mmol) 34w werden in 10 ml Wasser/Äthanol (1 : 1) aufgeschlämmt. Man tropft unter Rühren 10 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure zu, rührt 3 h bei 60°C, saugt nach dem Erkalten ab und wäscht mit wenig kaltem Wasser. Man suspendiert das Salz in 30 ml H_2O , versetzt mit 20 ml 20proz. Natronlauge und extrahiert 3 mal mit je 50 ml Äther.

meso-1,2-Bis(phenyläthynyl)äthylendiamin (31 v)⁷⁵⁾: 4.00 g (8.50 mmol) 34v werden in 50 ml H_2O suspendiert; man tropft, nachdem 0.50 g Hydrochinon zugesetzt wurden, 13 ml konz. Salzsäure zu und rührt 12 h bei 60°C. Das Salz wird abgesaugt, gut mit Äther gewaschen und in H_2O gelöst. Die Lösung wird unter Kühlung mit 20proz. Natronlauge alkalisch gemacht und das farblose Produkt abgesaugt.

Tab. 9. Analysen, Ausbeuten und Schmelzpunkte der dargestellten *meso*-1,2-Diaryläthylendiamine 31

<i>meso</i> -1,2-Bis(aryl)- äthylendiamin (aryl =)	31b	Schmp. °C	umkrst. aus	% Ausb. a)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
(phenyl)	31b	120 ^{b)}	Äther	82	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ (212.3)	Ber. 79.21 7.59 13.19 Gef. 79.62 7.55 13.07
(4-methoxyphenyl)	c	151 – 152 ^{a)}	Acetonitril	79	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₂ (272.3)	Ber. 70.56 7.40 10.29 Gef. 70.70 7.18 10.34
(2-methoxyphenyl)	d	91 – 93	1. Chloroform 2. Äther	74	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₂ (272.3)	Ber. 70.56 7.40 10.29 Gef. 70.56 7.71 10.32
(2,4,6-trimethoxyphenyl)	e	185 – 187	Benzol	59	C ₂₀ H ₂₈ N ₂ O ₆ (392.5)	Ber. 61.21 7.19 7.13 Gef. 61.20 7.26 7.06
(3,4,5-trimethoxyphenyl)	f	164 – 165	Benzol/ Cyclohexan	64	C ₂₀ H ₂₈ N ₂ O ₆ (392.5)	Ber. 61.21 7.19 7.13 Gef. 61.52 7.41 7.09
(2,5-dimethoxyphenyl)	g	101 – 102	Äther	71	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₄ (332.4)	Ber. 65.04 7.27 8.43 Gef. 64.89 7.38 8.45
(2-äthoxyphenyl)	h	96 – 98	Petroläther (50 – 70 °C)	51	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₂ (300.4)	Ber. 71.97 8.05 9.32 Gef. 72.33 8.06 9.53
(4-methylphenyl)	i	115 – 116	Petroläther (50 – 70 °C)	68	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ (240.4)	Ber. 79.95 8.38 11.65 Gef. 80.30 8.54 11.72
(2-methylphenyl)	j	122	Petroläther (50 – 70 °C)	56	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ (240.4)	Ber. 79.95 8.38 11.65 Gef. 80.00 8.22 11.59
(2,4-dimethylphenyl)	k	102 – 104	Petroläther (50 – 70 °C)	52	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ (268.4)	Ber. 80.55 9.01 10.44 Gef. 80.90 8.99 10.38
(2,4,6-trimethylphenyl)	l	185 – 186	Petroläther (50 – 70 °C)	63	C ₂₀ H ₂₈ N ₂ (296.5)	Ber. 81.03 9.52 9.45 Gef. 81.22 9.65 9.52

Tab. 9 (Fortsetzung)

<i>meso</i> -1,2-Bis(aryl)- äthylendiamin (aryl =)	Schmp. °C	umkrist. aus	% Ausb. ^{a)}	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N	
(4-dimethylaminophenyl)	31 m	177—178	Acetonitril	41	$C_{18}H_{26}N_4$ (298.4)	Ber. 72.44 8.78 18.77 Gef. 72.43 8.64 18.92
(4-cyanphenyl)	n	164—165	Chloroform	58	$C_{16}H_{14}N_4$ (262.3)	Ber. 73.26 5.37 21.35 Gef. 72.80 5.50 21.21
(4-biphenyl)	o	224—227	Chloroform	42	$C_{26}H_{24}N_2$ (364.5)	Ber. 85.67 6.64 7.69 Gef. 85.89 6.67 7.47
(2-pyridyl)	p	73—75	Petroläther (50—70°C)	76	$C_{13}H_{14}N_4$ (214.3)	Ber. 67.26 6.59 26.15 Gef. 67.52 6.71 26.21
(4-pyridyl)	q	152—153	Äthanol	74	$C_{12}H_{14}N_4$ (214.3)	Ber. 67.26 6.59 26.15 Gef. 67.13 6.43 26.44
(3-pyridyl)	r	145	Äthanol	72	$C_{12}H_{14}N_4$ (214.3)	Ber. 67.26 6.59 26.15 Gef. 67.31 6.81 26.26
(2-furyl)	s	46—48	Petroläther (50—70°C)	48	$C_{10}H_{12}N_2O_2$ (192.2)	Ber. 62.49 6.29 14.57 Gef. 62.68 6.18 14.57
(4-fluorphenyl)	t	99—100 ^{d)}	Petroläther (50—70°C)	67	$C_{16}H_{14}N_2F_2$ (248.3)	Ber. 67.73 5.68 11.28 Gef. — — 11.34
(phenyläthynyl)	v ⁵⁾	161	Chloroform	91	$C_{18}H_{18}N_2Br_2$ (422.7)	Ber. 51.21 4.29 6.63 Gef. 50.70 4.17 6.70
(α -bromostyryl)	w ⁵⁾	92—93	Äther	86	$C_{18}H_{16}N_2$ (260.3)	Ber. 83.04 6.19 10.76 Gef. 82.91 6.45 10.52

^{a)} Die Ausbeuten beziehen sich (mit Ausnahme von *meso*-31 w, v) auf den bei der Darstellung des Edukts der Umlagerung 33 → 34 eingesetzten Aldehyd.

^{b)} Lit. 120°C^{11a)}.

^{c)} Lit. 148°C^{7a)}.

^{d)} Lit. 100—101°C¹²⁾.

Tab. 10. Protonenresonanz und Infrarotbanden der *meso*-Diamine 31

	¹ H-NMR. Solvens CDCl ₃ ; TMS als interner Standard, δ = 0 ppm				IR cm ⁻¹
	-NH ₂ s, 4H	-CH-N s, 2H	Aromaten-H	Substituenten	KBr ν _{NH₂}
31 b	1.23	3.94	7.27 (s, 10H)	—	3360/3300
c	1.27	3.90	7.05 (q, 8H)	3.78 (s, 2OCH ₃)	3370/3305
d	1.52	3.73	7.43–6.73 (m, 8H)	4.29 (s, 2OCH ₃)	3376/3310
e	1.67	4.76	6.17 (s, 4H)	3.82 u. 3.78 (2s, 6OCH ₃)	3375/3312
f	1.72	4.03	6.73 (s, 4H)	3.94 (s, 6OCH ₃)	3365/3305
g	1.85	4.43	6.95–6.70 (m, 6H)	3.71 u. 3.68 (2s, 4OCH ₃)	3370/3310
h	1.53	4.45	7.33–6.71 (m, 8H)	3.96 (q, J = 7 Hz, 2OCH ₂) 1.37 (t, J = 7 Hz, 2CH ₃)	3395/3320
i	1.32	3.93	7.24 (q, 8H)	2.33 (s, 2CH ₃)	3360/3295
j	1.35	4.42	7.47–7.06 (m, 8H)	2.30 (s, 2CH ₃)	—
k	1.59	4.32	7.39–6.95 (m, 6H)	2.28 (s, 4CH ₃)	—
l	1.05	5.02	6.83 (s, 4H)	2.73, 2.47 und 2.24 (je s, 2CH ₃)	3366/3305
m	1.23	3.86	7.01 (q, 8H)	2.93 (s, 4CH ₃)	—
n	a)	—	—	—	3365/3300 (ν _{C≡N} : 2210)
o	1.36	4.03	7.23 (m, 18H)	—	3365/3296
p	1.79	4.29	8.54 (m, 2α-H) 7.68–6.91 (m, 6H)	—	3315/3270
q	1.63	4.21	8.66 u. 7.27 (m, 8H)	—	—
r	1.53	4.12	8.50 u. 7.81–7.11 (m, 8H)	—	3305/3260
s	1.58	4.16	7.31 6.30–6.07 (m, 6H)	—	—
t	1.23	3.97	7.14 (m, 8H)	—	—
v	1.51	3.65	7.67–7.20 (m, 10H)	—	3350/3300
w	1.83	3.90	7.51–7.08 (m, 10H)	7.05 (s, 2CH)	3360/3260

a) 31 n ist schwerlöslich.

meso-1,2-Bis(2-hydroxyphenyl)äthylendiamin (**31a**), verbesserte Vorschrift in Anlehnung an Lit.⁵¹⁾: 105 g (0.50 mol) Benzil und 122 g (1 mol) Salicylaldehyd werden bei 60°C in 750 ml Äthanol gelöst; man leitet 3 h unter Rühren in schwachem Strom Ammoniak ein. Der kristalline Niederschlag (**46**) wird abgesaugt, sobald die Lösung abgekühlt ist, mit Äthanol gewaschen und bei 80°C i. Vak. (12 Torr) getrocknet. Ausb. 192 g \pm 76%.

192 g (0.42 mol) **46** suspendiert man in 500 ml Acetanhydrid und erhitzt über Nacht (14 h) unter Rückfluß, wobei die Badtemp. konstant zwischen 148 und 150°C gehalten werden muß. Beim langsamen Abkühlen kristallisiert *O,O',N,N'*-Tetraacetyl-*meso*-1,2-bis(2-hydroxyphenyl)äthylendiamin, das abgesaugt und mit wenig Acetanhydrid farblos gewaschen wird. Das Produkt wird in 250 ml 42proz. Bromwasserstoffsäure/Eisessig (1:1) suspendiert und 3 h zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag wird nach dem Abkühlen abgesaugt, in ca. 400 ml heißem Wasser gelöst und mit 20proz. Natronlauge neutralisiert, wobei sich **31a** flockig abscheidet. Das aus Benzol oder Acetonitril umkristallisierte Produkt ist ein farbloses Pulver vom Schmp. 184–186°C (Lit.⁵¹⁾ 180.5, Lit.⁷⁶⁾ 180°C), die Ausbeute schwankte bei verschiedenen Ansätzen zwischen 30.0 g und 63.0 g (25–52%).

¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{ext.}): δ = 7.48–6.63 (m, 8 Ar–H), 4.72 (breites Signal, 2 NH₂, 2 OH), 4.31 ppm (s, 2 CH–). – IR (Nujol): 3175, 3145 (ν_{NH_2}), 1264 cm⁻¹ (ν_{CO}). – MS (70 eV): *m/e* 244 (6% M⁺), 122 (100% M²⁺, M^{+/2}).

C₁₄H₁₆N₂O₂ (244.3) Ber. N 11.47 Gef. N 11.46

Allgemeine Methode zur Darstellung der N,N'-Diarylidene-meso-1,2-diaryläthylendiamine: 5.00 mmol des betreffenden reinen *meso*-Diamins **31** werden in 50 ml Acetonitril mit 10.0 mmol des entsprechenden Aldehyds (**32**) 10 min zum Sieden erhitzt. Man läßt abkühlen und saugt den zumeist analysenreinen Niederschlag ab.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der racemischen Diimine: 5.00 mmol des reinen *d,l*-Diamins (**31**) werden in 30 ml Methanol gelöst und mit 10.0 mmol des jeweiligen Aldehyds 5 min unter Rückfluß erhitzt. Die doppelten Schiffschen Basen kristallisieren beim Abkühlen aus.

d,l-1,2-Bis(4-methoxyphenyl)äthylendiamin (*d,l*-**31c**): 55.9 g (0.11 mol) *meso*-**41f** werden in einem 1-Liter-Dreihalskolben unter Rühren über einem Luftbad so lange auf 200–220°C erhitzt, bis die Kristallmasse vollständig geschmolzen ist. Das gelbe Öl erstarrt beim Abkühlen wieder. Man versetzt nun mit 80 ml 2 N H₂SO₄ und 50 ml H₂O und destilliert das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf. Sobald kein Anisaldehyd mehr übergeht (ca. 20–30 min) wird abgebrochen und die saure Lösung heiß filtriert. Im Filtrat scheiden sich glänzende Blättchen (*d,l*-**31c**-Sulfat) ab, welche nach 3 h abgesaugt und mit Äthanol gewaschen werden. Das Sulfat wird in einem Scheidetrichter mit 80 ml H₂O/30 ml 2 N NaOH überschichtet. Es wird 4 mal mit je 40 ml Chloroform ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen werden über K₂CO₃ getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. bis auf 10 ml eingengt und die konzentrierte Lösung mit 5 ml Äther versetzt. Im Kühlschränk kristallisieren farblose Nadeln mit Schmp. 114–115°C, Ausb. 14.5 g (97% bez. auf die zugrundeliegende Gleichgewichtsreaktion). Das Filtrat der Hydrolyselösung enthält *meso*-**31c**. Die Base wird unter Kühlung mit 20proz. Natronlauge freigesetzt: 13.9 g (93%) mit Schmp. 151–152°C (Acetonitril).

¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{int.}): δ = 7.14 u. 6.76 (d, *J* = 9 Hz, 8 Ar–H), 3.99 (s, 2CH), 3.75 (s, 2OCH₃), 1.56 ppm (s, 2NH₂). – IR (KBr): 3390, 3260 (br), 3190 (br) (ν_{NH}); 2980, 2950, 2920 u. 2850 (ν_{CH}); 1252 cm⁻¹ (ν_{CO}).

C₁₆H₂₀N₂O₂ (272.3) Ber. C 70.56 H 7.40 N 10.29 Gef. C 70.39 H 7.64 N 10.30

⁷⁶⁾ S. Takaki und T. Ueda, J. Pharm. Soc. Japan 58, 44 (1938).

d,l-1,2-Diphenyläthylendiamin (*d,l*-31b) und *d,l*-1,2-Bis(4-methylphenyl)äthylendiamin (*d,l*-31I) werden wie oben erhalten: *d,l*-31b: Ausgehend von 108.6 g (0.28 mol) *meso*-41e isoliert man 21.4 g (72%) Diamin mit Schmp. 81.5–83°C (Lit.^{11a}) 80°C).

¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{int.}): δ = 7.27 (s, 10 Ar–H), 4.02 (s, 2CH), 1.23 ppm (s, 2NH₂).

C₁₄H₁₆N₂ (212.3) Ber. C 79.20 H 7.59 N 13.19 Gef. C 79.38 H 7.30 N 13.04

d,l-31I: Bei der gleichen Ansatzgröße wie im obigen Beispiel [125 g *meso*-41g (0.28 mol)] werden 9.76 g farblose Blättchen vom Schmp. 111–113°C erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{int.}): δ = 7.07 (s, 8 Ar–H), 4.01 (s, 2CH), 2.27 (s, 2CH₃), 1.48 ppm (s, 2NH₂). – IR (KBr): 3385, 3358 cm⁻¹ (ν_{NH}).

C₁₆H₂₀N₂ (240.4) Ber. C 79.96 H 8.39 N 11.66 Gef. C 80.15 H 8.69 N 11.73

N,N'-Bis(4-methoxybenzyliden)-*d,l*-1,2-bis(4-nitrophenyl)äthylendiamin (52): 1.36 g (5 mmol) *d,l*-31c werden in 50 ml Methanol gelöst und mit 1.51 g (10 mmol) 32u in 20 ml des gleichen Lösungsmittels versetzt. Bereits nach kurzer Zeit scheidet sich ein pulveriger Niederschlag ab, der sich beim Erhitzen unter Rückfluß wieder löst, wobei sich gleichzeitig ein zähes Öl absetzt. Dieses erstarrt über Nacht (Raumtemp.) kristallin. Das Solvens wird dekantiert und das Produkt aus Chloroform/Äthanol (4:1) umkristallisiert. Man isoliert 1.45 g (54%) blaßgelbe Nadeln mit Schmp. 189 bis 192°C.

¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{int.}): δ = 8.18 (s, 2CH=N–), 8.05 (d, J_{AB} = 9 Hz, 4 Ar–H), 7.81 (d, J_{AB} = 9 Hz, 4 Ar–H), 7.38 u. 6.88 (jew. d, J = 9 Hz, 4 Ar–H), 4.72 (s, 2CH–), 3.82 ppm (s, 2OCH₃).

C₃₀H₂₆N₄O₆ (538.6) Ber. C 66.90 H 4.87 N 10.40 Gef. C 67.03 H 4.59 N 10.46

d,l-1,2-Bis(4-nitrophenyl)äthylendiamin (*d,l*-31u): 1.10 g (2.04 mmol) 52 werden in 15 ml halbkonz. Schwefelsäure/Äthanol (1:1) 4 h bei 40°C gerührt. Die Abscheidung des Niederschlags vervollständigt sich über Nacht im Kühlschrank. Es wird abgesaugt und mit Äthanol mehrmals gewaschen. Das Salz wird in einen Scheidetrichter übergeführt und mit 30 ml 2 N NaOH überschichtet, wobei sich ölige Tröpfchen absetzen. Man extrahiert 4 mal mit je 20 ml CHCl₃, trocknet die vereinigten organischen Phasen über wasserfreiem Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand hat, aus Nitromethan umkristallisiert, Schmp. 162–164°C; Ausb. 0.40 g (66%).

¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{int.}): δ = 8.10 u. 7.35 (jew. d, J = 9 Hz, 4 Ar–H), 4.15 (s, 2CH–), 1.64 ppm (s, 2NH₂). – IR (KBr): 3192, 3165 (ν_{NH2}), 2850 (ν_{CH}), 1600 (δ_{NH}), 1505, 1340 cm⁻¹ (NO₂).

C₁₄H₁₄N₄O₄ (302.3) Ber. C 55.63 H 4.67 N 18.53 Gef. C 55.78 H 4.77 N 18.65

(+)- und (-)-1,2-Bis(4-methoxyphenyl)äthylendiamin (31c): 10.88 g (40 mmol) *d,l*-31c werden zusammen mit 6.00 g (40 mmol) L(+)-Weinsäure in 80 ml H₂O 10 min auf 90–95°C erhitzt. Die Lösung wird filtriert und über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Es kristallisiert das L(+)-Tartrat des (-)-Diamins in großen Nadeln, die abgesaugt und aus 20 ml Wasser umkristallisiert werden. Das nicht weiter getrocknete Salz wird mit 20 ml 20proz. Natronlauge überschichtet und kurz gerührt. Das sich rasch abscheidende Öl kristallisiert in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 89–91°C; Ausb. 4.24 g (78%). [α]_D²⁵ = -137.32° (c = 1.0 in Methanol).

Die oben erhaltenen Mutterlaugen werden vereinigt und mit 20proz. Natronlauge alkalisch gemacht. Man extrahiert 2 mal mit je 30 ml CHCl₃ und rotiert i. Vak. das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird in 30 ml Wasser mit 3.50 g (23.3 mmol) D(-)-Weinsäure kurz zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten kristallisieren innerhalb von 5 h die farblosen Nadeln des D(-)-Tartrats von (+)-31c, die noch einmal aus 20 ml H₂O umkristallisiert werden. Das Salz wird wie oben aufgearbeitet, wobei 4.84 g (89% Ausb.) des rechtsdrehenden Diamins erhalten werden (Schmp. 89–91°C, [α]_D²⁵ = +138.57°, c = 1.0, Methanol).

Die ¹H-NMR-Spektren der optisch aktiven Verbindungen sind identisch mit dem von *d,l*-31c.

Tab. 11. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysen der beschriebenen meso-Diimine (35 – 38, 41 e – h)

meso-Verbindung	% Ausb.	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysen C H N
<i>N,N'</i> -Bis(2-pyridylmethyl)-meso-1,2-diphenyläthylendiamin	35	180 – 181	$C_{26}H_{22}N_6$ (390.5)	Ber. 79.97 5.68 14.34 Gef. — — 14.30
<i>N,N'</i> -Dibenzyliden-meso-1,2-bis(2-pyridyl)äthylendiamin	36	194 – 195	$C_{26}H_{22}N_4$ (390.5)	Ber. 79.97 5.68 14.34 Gef. 79.71 5.93 14.28
<i>N,N'</i> -Bis(4-methoxybenzyliden)-meso-1,2-diphenyläthylendiamin	37	157 – 159	$C_{30}H_{28}N_2O_2$ (448.6)	Ber. 80.33 6.29 6.24 Gef. 80.67 6.57 6.20
<i>N,N'</i> -Dibenzyliden-meso-1,2-bis(4-methoxyphenyl)äthylendiamin	38	152 – 154	$C_{30}H_{28}N_2O_2$ (448.6)	Ber. 80.33 6.29 6.24 Gef. 80.21 6.53 6.24
<i>N,N'</i> -Dibenzyliden-meso-1,2-diphenyläthylendiamin	41 e	171 – 173 ^{a)}	$C_{28}H_{24}N_2$ (388.5)	Ber. 86.56 6.22 7.21 Gef. 86.60 6.21 7.20
<i>N,N'</i> -Bis(4-methoxybenzyliden)-meso-1,2-bis(4-methoxyphenyl)äthylendiamin	f	184 – 185 ^{b)}	$C_{32}H_{32}N_2O_4$ (508.6)	Ber. 75.57 6.34 5.50 Gef. 75.29 6.48 5.39
<i>N,N'</i> -Bis(4-methylbenzyliden)-meso-1,2-bis(4-methylphenyl)äthylendiamin	g	209 – 211	$C_{32}H_{32}N_2$ (444.6)	Ber. 86.44 7.25 6.30 Gef. 86.15 7.20 6.09
<i>N,N'</i> -Bis(2,4,6-trimethylbenzyliden)-meso-1,2-bis(2,4,6-trimethylphenyl)äthylendiamin	h	172 – 174	$C_{40}H_{48}N_2$ (556.8)	Ber. 86.28 8.69 5.03 Gef. 86.48 8.83 5.18

a) Lit. 164°C⁷⁷⁾.b) Lit. 183°C⁷⁸⁾.

77) H. Biltz und P. Krebs, Liebigs Ann. Chem. 391, 207 (1912).

78) O. Fischer und G. Prause, J. Prakt. Chem. [2] 77, 125 (1910).

Tab. 12. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysen der beschriebenen *racemischen* Diimine

<i>racem.</i> Verbindung	% Ausb.	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysen		
				C	H	N
<i>N,N'</i> -Bis(4-methoxybenzyliden)- <i>d,l</i> -1,2-diphenyläthylendiamin	37	132–133.5	C ₃₀ H ₂₈ N ₂ O ₂ (448.5)	Ber. 80.33 Gef. 80.40	6.29 6.17	6.24 6.05
<i>N,N'</i> -Dibenzyliden- <i>d,l</i> -1,2-bis(4-methoxyphenyl)äthylendiamin	38	151–154	C ₃₀ H ₂₈ N ₂ O ₂ (448.5)	Ber. 80.33 Gef. 80.71	6.29 6.54	6.24 6.02
<i>N,N'</i> -Bis(α-D]benzyliden)- <i>d,l</i> -1,2-bis(4-methylphenyl)äthylendiamin	43	116–118	C ₃₀ H ₂₈ D ₂ N ₂ (418.6)	Ber. 86.08 Gef. 85.94	7.22 7.43	6.69 6.61
<i>N,N'</i> -Disalicyliden- <i>d,l</i> -1,2-diphenyläthylendiamin	41c	148 ^{a)}	C ₂₈ H ₂₄ N ₂ O ₂ (420.5)	Ber. 79.97 Gef. 80.01	5.75 5.64	6.66 6.66
<i>N,N'</i> -Disalicyliden- <i>d,l</i> -1,2-bis(4-methoxyphenyl)äthylendiamin	41d	187–189	C ₃₀ H ₂₈ N ₂ O ₄ (480.6)	Ber. 74.98 Gef. 75.04	5.87 5.80	5.83 5.84
<i>N,N'</i> -Dibenzyliden- <i>d,l</i> -1,2-diphenyläthylendiamin	41e	159–160 ^{b)}	C ₂₈ H ₂₄ N ₂ (388.5)	Ber. – Gef. –	– –	7.21 7.18
<i>N,N'</i> -Bis(4-methoxybenzyliden)- <i>d,l</i> -1,2-bis(4-methoxyphenyl)äthylendiamin	41f	129–130	C ₃₂ H ₃₂ N ₂ O ₄ (508.6)	Ber. 75.57 Gef. 75.19	6.34 6.48	5.50 5.41
<i>N,N'</i> -Bis(4-methylbenzyliden)- <i>d,l</i> -1,2-bis(4-methylphenyl)äthylendiamin	41g	156–157	C ₃₂ H ₃₂ N ₂ (444.6)	Ber. 86.45 Gef. 86.50	7.25 7.24	6.30 6.14

a) Li. 148°C^{11a)}.b) Li. 159°C⁷⁹⁾.

79) W. Stürmer und G. Meßwarb, Arch. Pharm. (Weinheim) 286, 221 (1953).

(+)- bzw. (-)-1,2-Diphenyläthylendiamin (**31 b**) lassen sich nach der oben beschriebenen Methode voneinander trennen. Man verwendet jedoch jeweils die Hälfte des dort angegebenen H₂O-Volumens und fügt jeweils in der Hitze die gleiche Menge Äthanol hinzu.

(-)-**31 b**: Schmp. 83 °C (Lit. ^{11a}) 82 °C), Ausb. 78 %, $[\alpha]_{347}^{25} = -123.67^\circ$, (*c* = 1.0, Methanol).

(+)-**31 b**: Schmp. 83 °C (Lit. ^{11a}) 82 °C), Ausb. 76 %, $[\alpha]_{347}^{25} = +123.85^\circ$, (*c* = 1.0, Methanol).

meso/d,l-1,3,4,6-Tetraphenyl-1,5-hexadien (**57**): 4.40 g (16.0 mmol) 3-Brom-1,3-diphenyl-1-propen (**56**)⁷⁴ werden mit 0.20 g Mg (8.20 mmol) und einer Spatelspitze FeCl₃ in 50 ml absol. Äther nach der anfangs heftigen Reaktion 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten werden unter Eiskühlung 10 ml 2 N H₂SO₄ langsam zutropft und die Ätherphase abgetrennt. Die wäßr. Phase wird 2 mal mit je 20 ml Äther extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden nach dem Trocknen über Na₂SO₄ auf 20 ml eingedampft. Man erhitzt nach Zugabe von Aktivkohle kurz zum Sieden und läßt nach der Filtration bei -20 °C kristallisieren. Durch Fraktionieren aus Äther gewinnt man die weitgehend reinen Stereoisomeren:

meso-**57**, Schmp. 143–145 °C (Ausb. 0.80 g, 26 %). – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{int.}): δ = 7.22 u. 7.13 (s, 10 Ar-H), 6.20 (m, 2 CH=CH), 3.87 ppm (m, 2 CH). – IR (KBr): 3089, 3020, 2985 (ν_{CH}), 1595 cm⁻¹ (ν_{C=C}).

C₃₀H₂₆ (386.5) Ber. C 93.22 H 6.78 Gef. C 93.27 H 6.66

d,l-**57**, Schmp. 125–132 °C (Ausb. 0.45 g, 14 %). – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{int.}): δ = 7.25 u. 7.13 (s, 10 Ar-H), 6.44 (m, 2 CH=CH), 3.90 ppm (m, 2 CH). – IR (KBr): 3085, 3065, 3035 (ν_{CH}), 1598 cm⁻¹ (ν_{C=C}).

C₃₀H₂₆ (386.5) Gef. C 93.30 H 6.91

[197/75]