

Über enzymanalog gebaute Polymere, X¹⁾

Über die Synthese von Monomeren zur Einführung von Aminogruppen in Polymere in definiertem Abstand

Günter Wulff*, Manfred Lauer und Bernd Disse

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 4. Dezember 1978

Als Ausgangssubstanzen zur Einführung von zwei Aminogruppen in vernetzte Polymere in definiertem Abstand wurden eine Reihe von bifunktionellen Monomeren hergestellt. Als Matrizen dienten Dicarbonsäuren und vor allem Dialdehyde mit unterschiedlichem Abstand der funktionellen Gruppen, an die über Amid- bzw. Azomethinbindungen je zwei polymerisierbare Amine geknüpft wurden. Die neu hergestellten Dialdehyde 4,4'-Methylenbis(biphenyl)-4',4'''-dicarbaldehyd (**13b**), 2,2'-Dinitro-4,4'-biphenyldicarbaldehyd (**14**) und 2,2',2''-Trinitro-*p*-terphenyl-4,4''-dicarbaldehyd (**15**) waren besonders gut als Matrize geeignet. Insgesamt wurden 16 neue Bis(azomethine) (**3**, **4**, **11**, **16**–**19**) dargestellt, mit denen sich zwei Aminogruppen in Abständen zwischen 0.72 und 1.72 nm voneinander in Polymere einführen lassen.

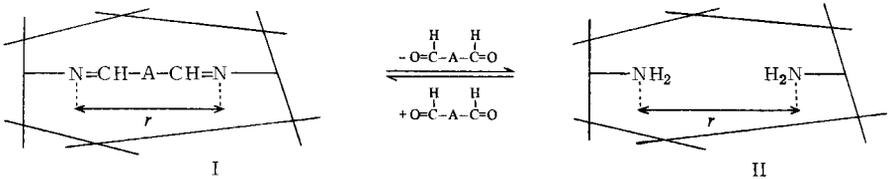
Enzyme-analogue Built Polymers, X¹⁾

On the Synthesis of Monomers Capable for the Introduction of Amino Groups into Polymers in a Defined Distance

As starting materials for the introduction of two amino groups into cross-linked polymers in a defined distance a number of bifunctional monomers were prepared. As templates dicarboxylic acids and especially dialdehydes with different distances of the functional groups were used. To these by amide bonds or azomethine bonds were bound each two polymerizable amines. The newly prepared dialdehydes 4,4'-methylenebis(biphenyl)-4',4'''-dicarbaldehyde (**13b**), 2,2'-dinitro-4,4'-biphenyldicarbaldehyde (**14**), and 2,2',2''-trinitro-*p*-terphenyl-4,4''-dicarbaldehyde (**15**) were particularly suited als templates. A total of 16 new bis(azomethines) (**3**, **4**, **11**, **16**–**19**) were prepared, with which it is possible to introduce two amino groups into a polymer with distances between 0.72 and 1.72 nm from each other.

In früheren Veröffentlichungen dieser Reihe^{3–5)} haben wir über die Synthese von Polymeren berichtet, die mit Hilfe von chiralen Matrizenmolekülen hergestellt wurden und die nach Abspaltung der Matrize chirale Hohlräume mit funktionellen Gruppen in stereochemisch eindeutiger Nachbarschaftsbeziehung enthielten. Es war jetzt vorgesehen, insbesondere die Abstandsgenauigkeit von zwei funktionellen Gruppen in solchen Polymeren näher zu untersuchen. Dazu sollten Polymere mit Hilfe von bifunktionellen, achiralen Matrizen hergestellt werden, die jeweils zwei funktionelle Gruppen in einem durch die Art der Matrize variierbaren Abstand besitzen. So lassen sich z. B. Dialdehyde mit polymerisierbaren Aminen zu Bis(azomethinen) (z. B. **3**) umsetzen. Werden solche Monomere in Gegenwart eines zugesetzten bifunktionellen Vernetzers copolymerisiert, so entsteht ein stark vernetztes Polymeres, in dem nach Abspaltung des als Matrize dienenden Dialdehyds die Aminogruppen in einem durch die Dimension der Matrize vorgegebenen Abstand verbleiben (siehe Schema 1).

Schema 1



Zum Nachweis der vorgegebenen Abstände der Aminogruppen in Polymeren vom Typ II ist vorgesehen, diese mit solchen Dicarbonsäuren bzw. Dialdehyden zu äquilibrieren, die unterschiedliche Abstände der funktionellen Gruppen besitzen. Dabei sollten Verbindungen mit passendem Abstand besonders gut adsorbiert werden. Eine andere Möglichkeit der Prüfung besteht in der Umsetzung beider Aminogruppen mit einer geeigneten Spinsonde und der Untersuchung der Wechselwirkungen der beiden Spins im ESR-Spektrum, da diese Wechselwirkungen stark abstandsabhängig sind⁶⁾.

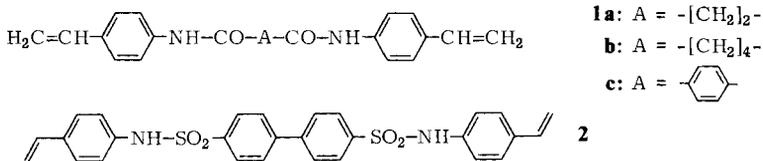
In der vorliegenden Arbeit wird über die Synthese geeigneter Monomere berichtet. Für die geplanten Versuche müssen die Monomere eine Reihe von Eigenschaften besitzen, die bei der Auswahl der zu synthetisierenden Verbindungen berücksichtigt werden mußten, die aber z. T. erst nach der Synthese ermittelt werden konnten:

1. Eine leichte Spaltbarkeit der Bindung der funktionellen Gruppen zur Matrice; unter den Polymerisationsbedingungen sollte allerdings keine Spaltung eintreten.

2. Eine gewisse Starrheit der Matrice, damit der Abstand der funktionellen Gruppen möglichst genau definiert ist.

3. Gute Polymerisations- und Copolymerisationseigenschaften des Monomeren. Dabei sollte insbesondere eine gute Copolymerisation mit dem hinzugesetzten Vernetzer eintreten, und die Verbindung sollte nicht zu stark zu Übertragungs- und Inhibitionsreaktionen neigen.

4. Eine gute Löslichkeit (5–30 Gew.-%) in den zur Polymerisation verwendeten Lösungsmitteln (Benzol; Acetonitril oder DMF).



Zunächst wurden die Bis(4-vinylanilide) **1a** und **1b** hergestellt. Sie ließen sich in guten Ausbeuten aus den entsprechenden Säuredichloriden durch Umsetzung mit 4-Aminostyrol in Diethylether mit Pyridin als Base erhalten. Um auch eine weniger flexible Matrice einzusetzen, wurde Terephthalsäure-bis(4-vinylanilid) (**1c**) hergestellt, das sich jedoch als extrem schwerlöslich erwies. Hier dürfte eine weitgehend planare Konformation des Gesamtmoleküls vorliegen, die durch Konjugation über die ebene Carbonamid-Gruppierung erreicht wird. Hierdurch und zusätzlich durch Wasserstoffbrückenbindung resultiert eine hohe Gitterenergie im Kristall.

Es wurde daher bei dem Monomeren mit dem nächstgrößeren Abstand der funktionellen Gruppen anstelle der Carbonamid- eine Sulfonamid-Gruppierung verwendet, bei der eine

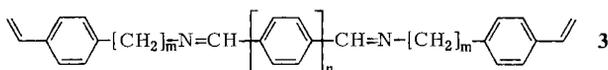
ebene Anordnung wegen der tetraedrischen Konfiguration am Schwefel nicht möglich ist. Das aus 4,4'-Biphenyldisulfonyldichlorid⁷⁾ hergestellte Bis(4-vinylanilid) **2** zeigte dann auch eine gute Löslichkeit in Acetonitril.

Aus den mit diesen Monomeren hergestellten Polymeren⁸⁾ ließen sich unter energiereichen Bedingungen die Matrizen zu etwa 20% wieder abspalten und entsprechend jeweils zwei Aminogruppen freisetzen. Für manche Zwecke genügt eine derartige Abspaltrate, doch ist im allgemeinen eine höhere erwünscht. Monomere dieser Art dürften insgesamt eher als neue Vernetzer eine Rolle spielen können.

Um höhere Abspaltraten zu erzielen, wurde im folgenden die leichter spaltbare Azomethin-Gruppierung als Bindeglied zur Matrize eingesetzt (z. B. **3**). Als Matrizen dienten die durch ihre Starrheit ausgezeichneten aromatischen Dialdehyde **5**, **6** und **7b**, wobei für den nur mit schlechten Ausbeuten zugänglichen *p*-Terphenyl-4,4'-dicarbaldehyd (**7b**)⁹⁾ eine leistungsfähigere Synthese über das Bis(brommethyl)-Derivat **7a** und eine anschließende Sommelet-Reaktion ausgearbeitet wurde.

Die Dialdehyde setzte man jeweils mit den Aminen **8–10** um. Verschiedene Amine wurden gewählt, um später unterschiedliche Basizitäten der beiden Aminogruppen im Polymeren zu erreichen und um den Einfluß der Beweglichkeit der Aminogruppe auf die Spezifität der Polymeren wie auf die Löslichkeit der Monomeren zu studieren. Für die Umsetzung von Amin mit Dialdehyd mußte nach Möglichkeit das Lösungsmittel so gewählt werden, daß die Monoschiffbasen nicht während der Reaktion ausfielen und damit einer Weiterreaktion entzogen wurden, da eine Trennung von Mono- und Dischiffbasen sich als sehr mühsam erwies. Durch Umsetzung in Chloroform ließen sich die Dischiffbasen **3a–i** in guten Ausbeuten erhalten. Die Verbindung **3a** wurde bereits früher dargestellt¹⁰⁾.

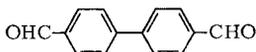
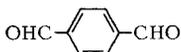
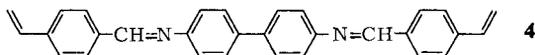
Tab. 1. Dargestellte Bis(azomethine) **3** aus **5–7** und **8–10** und ihre Löslichkeit



	m	n	Löslichkeit *)		m	n	Löslichkeit *)
3a	0	1	—	3f	2	2	0
b	1	1	+	g	0	3	—
c	2	1	+	h	1	3	—
d	0	2	—	i	2	3	—
e	1	2	0				

*) Die Angaben über die Löslichkeit sind auf Benzol oder Acetonitril bezogen und wurden abgeschätzt. Es bedeuten: — < 10 mg/100 ml, — 10 mg–1 g/100 ml, 0 1 g–10 g/100 ml, + > 10 g/100 ml.

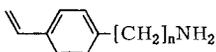
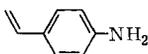
Es zeigte sich (siehe Tab. 1), daß besonders die aus 4-Aminostyrol hergestellten Azomethine **3a**, **d** und **g** ungünstige Löslichkeitseigenschaften besaßen. Hier tritt offenbar eine weitgehende Durchkonjugation des aromatischen Systems ein, was auch an der gelben Farbe dieser Verbindungen erkennbar ist. Die Löslichkeit änderte sich nicht, wenn man die funktionellen Gruppen wie in **4** vertauschte und von 4-Vinylbenzaldehyd und Benzidin



7a: R = R' = CH₂Br

b: R = R' = CHO

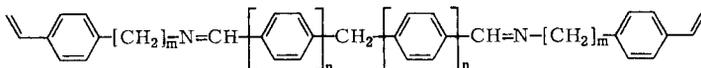
c: R = CHO, R' = H



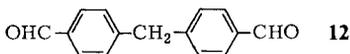
10: n = 2

ausging. Mit **4** wäre es möglich, Aldehydgruppierungen in definiertem Abstand in ein Polymeres einzuführen. Zwischengeschaltete sp³-hybridisierte C-Atome verhindern die Ausbildung der Konjugation und verbessern die Löslichkeit, wie an den aus den Aminen **9** und **10** hergestellten Monomeren **3b, c, e** und **f** erkennbar wird. Erst mit zunehmender Zahl der Ringe im Aldehydteil nahm auch hier die Löslichkeit stark ab. Für größere Abstände der funktionellen Gruppen mußten daher besser lösliche Monomere hergestellt werden.

Tab. 2. Dargestellte Bis(azomethine) **11** aus **12** und **13b** und ihre Löslichkeit (Zeichenerklärung s. Tab. 1)



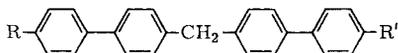
	m	n	Löslichkeit
11 a	0	1	0
b	1	1	+
c	0	2	-
d	1	2	0



13a: R = R' = CH₂Br

b: R = R' = CHO

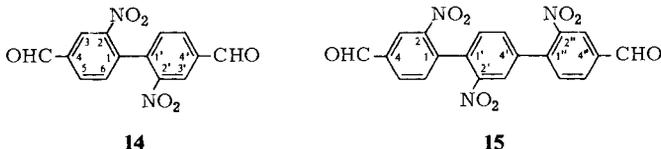
c: R = CHO; R' = H



Solche sollten sich erhalten lassen, wenn im Aldehydteil selbst die Konjugation durch Einfügen eines sp³-hybridisierten C-Atoms ebenfalls aufgehoben wird. Es wurde daher von den Aldehyden **12** und **13b** ausgegangen. Durch das Zwischenschieben nur einer CH₂-Gruppe bleibt der Abstand der funktionellen Gruppen trotz der konformativen Beweglichkeit noch gut definiert. Der Aldehyd **13b** war nicht bekannt, er wurde aus Bis(4-biphenyl)methan durch Brommethylierung zu **13a** und nachfolgende Sommelet-Reaktion hergestellt. Der für Vergleichszwecke benötigte Monoaldehyd **13c** ließ sich am

günstigsten durch Reaktion des Bis(4-biphenyl)methans mit (Dichlormethyl)methyl-ether/ TiCl_4 ¹¹⁾ erhalten. Die aus den Aldehyden **12** und **13b** hergestellten Bis(azomethine) **11a–d** wiesen eine wesentlich verbesserte Löslichkeit auf (siehe Tab. 2).

Eine andere Möglichkeit, die Ausbildung der Konjugation in den Monomeren vom Typ **3** mit Biphenyl bzw. Terphenylringsystem zu stören, besteht in der Einführung von raumerfüllenden Substituenten in die 2-Positionen der aromatischen Ringe des Aldehyd-



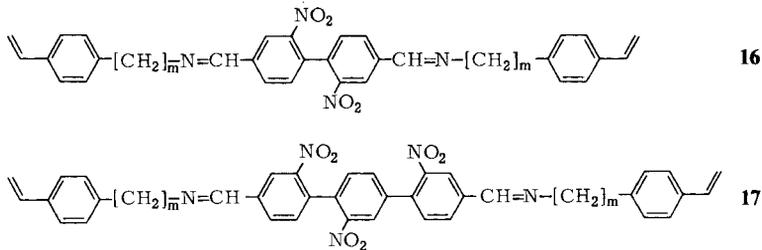
teils. Hierdurch wird, entsprechend wie bei Atropisomeren, eine stärkere Verdrehung der Ringe gegeneinander erzwungen. Es wurden daher die beiden Aldehyde **14** und **15** synthetisiert. Diese ließen sich überraschend einfach mit mehr als 70% Ausbeute durch direkte Nitrierung der beiden Dialdehyde **6** und **7b** erhalten. Unter den Reaktionsbedingungen trat offenbar keine Oxidation der Aldehydgruppen ein, was bei der Nitrierung des 2,2'-Biphenyldicarbaldehyds bereits beobachtet wurde¹²⁾.

Die Konstitution der Verbindungen **14** und **15** ergab sich aus Elementaranalyse, Massen- und NMR-Spektren. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **14** zeigten eine symmetrische Verbindung an, da nur 3 Signale für die 6 aromatischen Protonen und 7 Signale für die 14 C-Atome auftraten. Demnach verbleiben als Möglichkeiten nur die 2,2'-Dinitro- oder die 3,3'-Dinitroverbindung, wobei aus elektronischen Gründen die Bildung der 2,2'-Verbindung bevorzugt sein sollte. Berechnet man die Lage der Signale der aromatischen ^{13}C und ^1H im NMR-Spektrum für die beiden möglichen Isomeren aus Inkrementen^{13,14)}, so kann hieraus eindeutig auf das Vorliegen der Konstitution **14** geschlossen werden. In Analogie sollte dann das Terphenylderivat die Formel **15** besitzen. Durch den nicht symmetrischen Bau von **15** sind hier die NMR-Spektren wesentlich komplizierter. Die 9 aromatischen Protonen erscheinen als je ein AMX- und A'M'X'- (äußere Aromaten) sowie ein BCC'-Spektrum (innerer Aromat). Durch Entkopplungsexperimente ließen sich die Kopplungskonstanten bestimmen und durch eine Computersimulation bestätigen. Die Zuordnungen stehen in guter Übereinstimmung mit der Konstitution **15**.

Die aus den beiden Nitroaldehyden **14** und **15** hergestellten Bis(azomethine) **16a** und **b** sowie **17a** und **b** erwiesen sich als relativ gut löslich, so daß es mit diesen Monomeren möglich ist, auch größere Mengen in Polymere einzubauen.

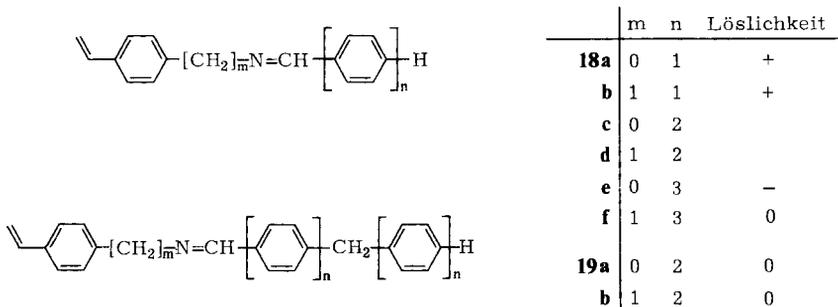
Zu Vergleichszwecken wurden auch die Monoazomethine **18a–f** und **19a, b** aus den entsprechenden Monoaldehyden hergestellt. Aus derartigen Monoazomethinen sollen in gleicher Weise wie aus den Bis(azomethinen) vernetzte Polymere hergestellt werden, die in diesem Falle nach Abspaltung der Matrize nur eine Aminogruppe pro Hohlraum tragen. Durch Ermittlung der Spezifität für die Bindung von Dialdehyden und Dicarbonsäuren kann der Einfluß des durch Prägung entstandenen Hohlraumes ermittelt werden, während in den aus den Bis(azomethinen) hergestellten Polymeren neben dem Hohlraumeffekt vor allem der Einfluß des Abstandes zweier Aminogruppen zum Tragen kommen sollte.

Die Abstände der Aminogruppen (Atommittelpunkt zu Atommittelpunkt der N-Atome) in den hergestellten Monomeren wurden anhand von Büchi-Atommodellen abgeschätzt. Dabei wurde jeweils die wahrscheinlichste Konformation des Moleküls zu-

Tab. 3. Dargestellte Bis(azomethine) **16**, **17** aus **14** und **15** und ihre Löslichkeit (Zeichenerklärung s. Tab. 1)

	m	Löslich- keit
16a	0	0
b	1	+
17a	0	0
b	1	+

Tab. 4. Dargestellte Monoazomethine und ihre Löslichkeit (Zeichenerklärung s. Tab. 1)

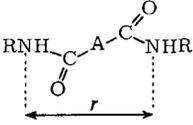
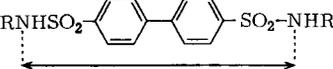
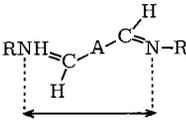
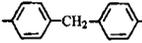
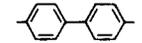
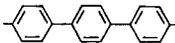
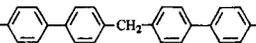


	m	n	Löslichkeit
18a	0	1	+
b	1	1	+
c	0	2	
d	1	2	
e	0	3	-
f	1	3	0
19a	0	2	0
b	1	2	0

grunde gelegt. Mit Ausnahme der Amide **1a** und **b** sind jedoch die Unterschiede in den Abständen durch unterschiedliche Konformation gering. So bedingt es nur einen geringen Unterschied, ob die beiden Azomethingruppierungen transoid oder cisoid angeordnet sind. Die Tab. 5 zeigt, daß es mit Hilfe der in dieser Arbeit beschriebenen Monomeren prinzipiell möglich ist, zwei Aminogruppen in Abständen zwischen 0.60 und 1.72 nm in ein Polymeres einzufügen.

Über die aus diesen Monomeren hergestellten Polymeren und deren Untersuchung wird an anderer Stelle berichtet. Im Prinzip lassen sich die hier beschriebenen Monomeren auch zur Herstellung von reversibel vernetzbaren Polymeren benutzen. Der besondere Vorteil liegt in der leichten Spaltbarkeit und Wiedervernetzung. Zusätzlich kann bei der

Tab. 5. Abstände der Aminogruppen in den Monomeren

	A	r (nm)
	[CH ₂] ₂	0.60
	[CH ₂] ₄	0.86
		0.72
		1.14
		0.72
		1.05
		1.14
		1.56
		1.72

Wiedervernetzung durch Verwendung von Dialdehyden mit unterschiedlichem Abstand der Gruppen die Maschenweite der Vernetzung reversibel variiert werden.

Einige der Verbindungen besitzen zusätzlich flüssig-kristalline Temperaturbereiche.

Für die Unterstützung dieser Arbeiten danken wir dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mikroskopheitzschiff nach Kofler-Weygand (Leitz) oder Schmelzpunktröhrchen (Apparatur nach Büchi). Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Dr. F. Pascher, Bonn, oder in unserem Institut mit einem Gerät von Perkin-Elmer (Modell 240). – Kernresonanzspektren: Geräte EM 360 und EM 390 von Varian und PFT-Geräte WP 60 und WH 90 von Bruker. – UV-Spektren: Spektrometer Cary 14, in CHCl₃. – IR-Spektren: Modell 221 von Perkin-Elmer, in CHCl₃ oder KBr. – Massenspektren: Geräte MS 9, MS 30 und MS 50 der Firma A.E.I. – Säulenchromatographie: Kieselgel der Firma Macherey & Nagel (MN Kieselgel 60, 0.063–0.1 mm).

Alle Vinylverbindungen wurden zur Einschränkung der Polymerisation im Tiefkühlschrank gelagert. Die Nitroverbindungen wurden wegen ihrer Lichtempfindlichkeit im Dunkeln aufbewahrt.

Darstellung der Bis(4-vinylanilide): Zu einer Mischung von 2.0 g (15 mmol) 4-Aminostyrol und 10 ml Pyridin in 180 ml Diethylether tropfte man 7.5 mmol Dicarbonsäuredichlorid in 20 ml Ether. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. filtrierte man die Fällung von Produkt und Pyridiniumhydrochlorid ab, wusch gründlich mit 2 N HCl, Hydrogencarbonat-Lösung und Wasser und kristallisierte aus Aceton um.

Adipinsäure-bis(4-vinylanilid) (1b): Ausb. 54%, Zers.-P. ab 258°C. – NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.63 (m, 4 H, 2 CH₂), 2.32 (m, 4 H, 2 CH₂), 6 H in der typischen AMX-Aufspaltung von 2 Vinylgruppen [δ_A = 5.06, δ_M = 5.58, δ_X = 6.56 (J_{AM} = 1.5, J_{AX} = 10.5, J_{MX} = 17 Hz)], 8 H als zwei

identische A_2B_2 -Systeme von *p*-substituierten Aromaten ($\delta_A = 7.26$, $\delta_B = 7.46$, $J_{AB} = 8$ Hz), 9.75 (br, s 2NH).

$C_{22}H_{24}N_2O_2$ (348.4) Ber. C 75.83 H 6.94 N 8.04 Gef. C 75.58 H 6.91 N 8.03

Bernsteinsäure-bis(4-vinylanilid) (**1a**): Ausb. 69%, Zers. ab 235°C. Das NMR-Spektrum entspricht der Konstitution.

$C_{20}H_{20}N_2O_2$ (320.4) Ber. C 74.98 H 6.29 N 8.74 Gef. C 74.45 H 6.21 N 8.60

Die entsprechende Umsetzung von Terephthaloyldichlorid mit 4-Vinylanilin lieferte ein sehr schwer lösliches Produkt, das sich nur in heißem DMF etwas löste. Die Substanz konnte nicht analysenrein erhalten werden.

4,4'-Biphenyldisulfonsäure-bis(4-vinylanilid) (**2**): Darstellung analog aus 4,4'-Biphenyldisulfonyldichlorid⁷⁾, wobei aber 10 h bei Raumtemp. gerührt wurden. Anschließend wurde der Gesamtansatz i. Vak. eingengt, der Rückstand in wenig Aceton aufgeschwemmt, mit 2N HCl versetzt und gut durchgeknetet. Der jetzt gut abfiltrierbare rötliche Rückstand wurde wie vorher beschrieben gewaschen, in Aceton gelöst und die Lösung dann über eine kleine Säule mit Kieselgel filtriert. Kristallisation aus Aceton/Ethanol. Ausb. 52%, Zers.-P. 256°C. Die Substanz ist in Aceton oder Acetonitril gut löslich. Die spektroskopischen Daten (NMR, IR, MS) standen mit der Konstitution in guter Übereinstimmung.

$C_{28}H_{24}N_2O_4S_2$ (516.6) Ber. C 65.10 H 4.68 N 5.42 S 12.41
Gef. C 65.09 H 4.86 N 5.33 S 12.36

Darstellung der Mono- und Dialdehyde: Folgende Aldehyde wurden nach Literaturvorschriften hergestellt: 4-Vinylbenzaldehyd¹⁵⁾, 4-Biphenylcarbaldehyd¹⁶⁾, 4,4'-Biphenyldicarbaldehyd¹⁷⁾, 4,4'-Methylen-dibenzaldehyd¹⁸⁾. Terephthaldialdehyd wurde dankenswerterweise von *Dynamit Nobel A. G.* zur Verfügung gestellt.

p-Terphenyl-4,4''-dicarbaldehyd (**7b**): Da der von *Drefahl* und *Thalmann*⁹⁾ angegebene Weg in einer vielstufigen Synthese mit nur geringer Ausbeute zur gewünschten Substanz führte, wurde eine leistungsfähigere Synthese ausgearbeitet. Dazu wurde zunächst durch Brommethylierung (analog Lit.¹⁹⁾) 4,4'-Bis(brommethyl)-*p*-terphenyl (**7a**) hergestellt. Es wurden 46 g (200 mmol) *p*-Terphenyl, 30 g (1 mol) Paraformaldehyd, 150 ml 48proz. HBr, 150 ml Eisessig und 50 ml Phosphorsäure unter Einleitung von HBr und unter starkem Rühren zum Sieden erhitzt. In Abständen von 10 h wurden jeweils 10 g frischer Paraformaldehyd zugesetzt. Nach 40 h wurde der zusammengeklumpte Kristallbrei mehrfach mit Wasser durchgeknetet, abgesaugt und nach Trocknen über $MgSO_4$ dreimal aus Toluol umkristallisiert. Ausb. an **7a** 32 g (38%), Schmp. 265°C.

$C_{20}H_{16}Br_2$ (416.2) Ber. C 57.72 H 3.88 Br 38.40
Gef. C 57.98 H 3.90 Br 37.95 Molmasse 414 (MS)

Das Brommethylderivat wurde anschließend einer Sommelet-Reaktion unterworfen: Zu einer siedenden Suspension von 30 g (72 mmol) **7a** in 1.2l Chloroform tropfte man während 2 h eine Lösung von 60 g (420 mmol) Urotropin in 800 ml warmen Chloroform. Die Reaktionslösung mit den ausfallenden Kristallen wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand 4 h in 750 ml 80proz. Essigsäure unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen filtrierte man ab. Filtrieren über 200 g Kieselgel in Chloroform entfernte die gelbe Farbe. Ausb. 10.1 g (47%), Schmp. 212°C (aus Ethanol) (Lit.⁹⁾ 211–212°C).

p-Terphenyl-4-carbaldehyd (**7c**): Bei der Verwendung einer Rohfraktion des Brommethylderivates (insbesondere eine bei kürzerer Reaktionsdauer hergestellten) zur Sommelet-Reaktion ließ sich aus dem Endprodukt auch der Monoaldehyd durch Chromatographie gewinnen. Schmp. 203°C (Lit.⁹⁾ 203–204°C).

4,4''-Methylenbis(biphenyl)-4',4'''-dicarbaldehyd (**13b**): Bis(4-biphenyl)methan⁸⁾ wurde, wie bei **7b** beschrieben, brommethyliert. Ausb. an Bis[4'-(brommethyl)-4-biphenyl]methan (**13a**) 35%, Schmp. 226°C (aus Aceton).

C₂₇H₂₂Br₂ (506.3) Ber. C 64.05 H 4.38 Br 31.57

Gef. C 64.50 H 4.42 Br 31.31 Molmasse 504 (MS)

Sommelet-Reaktion von **13a**, wie bei **7a** beschrieben, ergab mit 51% Ausbeute den farblosen Dialdehyd **13b** vom Schmp. 180°C (aus Chloroform/Ethanol). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.09 (s, 2H, CH₂), 7.30–7.95 (16 arom. H als jeweils zweimal zwei identische A₂B₂-Spektren, δ_{A₁} = 7.30, δ_{B₁} = 7.60, J_{A₁B₁} = 8.5 Hz, δ_{A₂} = 7.70, δ_{B₂} = 7.95, J_{A₂B₂} = 8 Hz), 10.1 (s, 2H, 2 CHO).

C₂₇H₂₀O₂ (376.5) Ber. C 86.15 H 5.36

Gef. C 86.38 H 5.30 Molmasse 376 (MS)

4,4''-Methylenbis(biphenyl)-4'-carbaldehyd (**13c**): Ähnlich wie beim Terphenylaldehyd **7c** konnte durch kürzere Brommethylierungszeiten ein Gemisch aus Mono- und Bis(brommethyl)-Verbindungen hergestellt werden, aus dem nach Sommelet-Reaktion der Monoaldehyd isolierbar war. Auf einfachere Weise ließ er sich wie folgt erhalten: 5.1 g (16 mmol) Bis(4-biphenyl)methan in 150 ml CH₂Cl₂ wurden bei –5°C langsam mit 6 ml (18 mmol) TiCl₄ versetzt. Anschließend tropfte man während 1 h 3.7 ml (32 mmol) (Dichlormethyl)methylether¹¹⁾ in 50 ml CH₂Cl₂ zu, ließ 1 h bei 0°C und 2 h bei Raumtemp. rühren und hydrolysierte mit Eiswasser. Nach Auswaschen der organischen Phase mit NaHCO₃-Lösung und Wasser wurde über MgSO₄ getrocknet und über Kieselgel in CHCl₃ getrennt. 1.2 g (27%), Schmp. 165°C.

C₂₆H₂₀O (348.4) Ber. C 89.62 H 5.79

Gef. C 90.02 H 5.82 Molmasse 348 (MS)

2,2'-Dinitro-4,4'-biphenyldicarbaldehyd (**14**): In eine auf –5°C gekühlte Mischung von 70 ml konz. Schwefelsäure und 50 ml rauchende Salpetersäure wurden unter starkem Rühren 15 g (71 mmol) 4,4'-Biphenyldicarbaldehyd portionsweise so eingetragen, daß keine NO₂-Entwicklung auftrat. Die Temp. wurde dabei stets unter 0°C gehalten. Nach 1 h Rühren bei 0°C und 1 h bei Raumtemp. wurde die braune Lösung auf 2 l Eiswasser gegossen. Die ausgeschiedenen farblosen Kristalle wurden abgesaugt, säurefrei gewaschen und in 200 ml Chloroform aufgenommen. Nach Trocknen mit MgSO₄ kochte man zur Reinigung zweimal mit 10 g Kieselgel auf, filtrierte, engte auf 50 ml ein, ließ im Kühlschrank auskristallisieren (Animpfen) und kristallisierte aus Aceton/Petrolether um. Ausb. 15.2 g (71%), Schmp. 113–115°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.63–8.80 (6 arom. H als zwei AMX-Spektren, δ_A = 7.63, δ_M = 8.33, δ_X = 8.75, J_{AM} = 7.8, J_{MX} = 1.7 Hz), 10.25 (2 CHO). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 189.6 (2 CHO), 147.3 (C-2, -2'), 138.6 (C-1, -1'), 137.9 (C-4, -4'), 133.9 (C-5, -5'), 131.9 (C-6, -6'), 125.6 (C-3, -3').

C₁₄H₈N₂O₆ (300.3) Ber. C 56.01 H 2.69 N 9.33

Gef. C 56.28 H 2.63 N 9.39 Molmasse 300 (MS)

2,2',2''-Trinitro-*p*-terphenyl-4,4''-dicarbaldehyd (**15**): Die Nitrierung von 7.5 g (26 mmol) *p*-Terphenyl-4,4''-dicarbaldehyd (**7b**) wie vorstehend ergab nach der Reinigung mit Kieselgel 7.2 g (73%) farblose Kristalle vom Schmp. 175–177°C.

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 7.47–8.80 [9 arom. H als je ein AMX-, A'M'X'- (äußere Aromaten) und ein BCC'-Spektrum (innerer Aromat), δ_A = 7.56, δ_{A'} = 7.85, δ_M = δ_{M'} = 8.40, δ_X = 8.69, δ_{X'} = 8.79, J_{AM} = J_{A'M'} = 7.9, J_{MX} = J_{M'X'} = 1.5 Hz, δ_B = 8.44, δ_C = δ_{C'} = 7.99, J_{CC'} = 8.0 Hz, J_{BC} = 1.5 Hz], 10.25 (s, 2 CHO). Die Zuordnung der einzelnen Linien erfolgte durch Entkopplungsmessungen und wurde durch Computersimulation bestätigt. — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 189.0, 189.2 (2 CHO), 149.2, 149.7, 147.0 (C-2, -2', -2''), 139.1, 138.6, 138.6, 137.3, 137.2, (C-4', -1,

Tab. 6. Synthetisierte Schiffbasen

Verb. Ausb.	Schmp. (°C)	umkrist. aus	Löslichkeit ^{a)}	IR $\nu_{C=C=N}$ (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (CDCl ₃) $\delta_{CH=N}$	UV λ (log ϵ)	Molmasse (MS)	Summenformel (Molmasse)	Ber. C Gef.	H	N	Analyse	Farbe
3a ¹⁰⁾ 83	199 (Zers.)	CHCl ₃ / Toluol	--	1610	8.57	287 (4.4) 370 (4.1)	336	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ (336.4)	85.68 86.02	6.64 6.62	7.68 7.44		gelb
3b 67	140	Toluol/ Ethanol	+	1635	8.47	278 (4.7)	364	C ₂₆ H ₂₄ N ₂ (364.5)	85.67 85.89	7.19 7.19	7.14 6.89		farblos
3c 37	160	Toluol	+	1635	8.20	267 (4.7)	392	C ₂₈ H ₂₈ N ₂ (392.5)	87.34 87.37	5.87 5.96	6.79 6.30		gelb
3d 85	<220 (Zers.)	CHCl ₃	--	1610	8.55	362 (4.7)	412	C ₃₀ H ₂₄ N ₂ (412.5)	87.23 86.85	6.41 6.39	6.36 6.29		farblos
3e 80	176	Benzol	0	1639	8.45	256 (4.5) 305 (4.7)	440	C ₃₂ H ₂₈ N ₂ (440.6)	87.14 86.66	6.88 7.05	5.98 6.03		gelblich
3f 90	178-181 (Zers.)	Toluol	0	1638	8.22	254 (4.5)	468	C ₃₄ H ₃₂ N ₂ (468.4)	87.14 86.66	6.88 7.05	5.98 6.03		gelblich
3g 68	>250 (Zers.)	CHCl ₃	--	1614	unlös.		488 ^{b)}	C ₃₆ H ₂₈ N ₂ (488.6)	Die Substanz enthält noch Mono-azomethin			gelb	
3h 70	250-252 (Zers.)	CHCl ₃ / Ethanol	--	1638	8.45	254 (4.5) 316 (4.7)	516	C ₃₈ H ₃₂ N ₂ (516.7)	88.33 87.90	6.24 6.31	5.42 5.24		gelblich
3i 38	>200 (Zers.)	CHCl ₃	--	1632	8.25	255 (4.5) 316 (4.7)	544 ^{c)}	C ₄₀ H ₃₆ N ₂ (544.7)	88.19 87.30	6.66 6.80	5.15 5.04		gelblich
4 95	220 Polym.	- ^{d)}	--	1610	8.50		412	C ₃₀ H ₂₄ N ₂ (412.5)	87.34 87.17	5.87 5.70	6.79 6.65		gelb
11a 60	174	Ethanol	0	1635	8.45		426	C ₃₁ H ₂₆ N ₂ (426.6)	87.29 86.71	6.14 6.38	6.57 6.82		gelb
11b 70	140	Ethanol	+	1620	8.35	264 (4.8)	454	C ₃₃ H ₃₀ N ₂ (454.6)	87.18 86.77	6.65 6.62	6.16 6.03		farblos
11c 75	>250 (Zers.)	CHCl ₃	--	1613	8.50		578	C ₄₃ H ₃₄ N ₂ (578.8)	89.24 88.48	5.92 5.90	4.84 5.00		gelbbraun
11d 65	217	CHCl ₃ / Ethanol	0	1640	8.40	296 (4.8)	606	C ₄₅ H ₃₈ N ₂ (606.8)	89.05 89.45	6.31 6.27	4.64 4.76		farblos

Tab. 6 (Fortsetzung)

Verb. Ausb.	Schmp. (°C)	umkrist. aus	Löslichkeit ^{a)}	IR ν _{C=C, C=N} (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ _{CH=N}	UV λ (log ε)	Mol- masse (MS)	Summenformel (Molmasse)	Ber. Gef.	Analyse C H N	Farbe
16a	83	185–188 (Zers.)	CHCl ₃ / Toluol	0	1625	8.70	272 (4.7) 356 (4.5)	502	C ₃₀ H ₂₂ N ₄ O ₄ (502.5)	71.70 4.41 11.15 71.68 4.50 11.04	farblos
16b	90	164–166	CHCl ₃ / Toluol	+	1640	8.50	257 (4.9)	530	C ₃₂ H ₂₆ N ₄ O ₄ (530.6)	72.44 4.94 10.56 72.21 4.85 10.44	gelblich
17a	88	> 100 (Zers.)	umgefällt mit CHCl ₃ / Ethanol	0	1625	8.58	272 (4.8) 354 (4.5)	623	C ₃₆ H ₂₅ N ₅ O ₆ (623.6)	69.33 4.04 11.23 68.74 4.01 11.34	gelb
17b	87	122–124	CHCl ₃	+	1645	8.48	257 (5.0)	M ⁺ – 115 536	C ₃₈ H ₂₉ N ₅ O ₆ (651.7)	70.03 4.49 10.75 69.90 4.39 10.70	gelblich
18a	85	75	Ethanol	+	1615	8.40		207	C ₁₅ H ₁₃ N (207.3)	Lit. ²³⁾ Schmp. 75–76°C	gelblich
18b	45	28	– ^{e)}	+	1635	8.30	257 (3.8)	221	C ₁₆ H ₁₃ N (221.3)	86.84 6.83 6.33 86.24 6.82 6.48	farblos
18c	82	185–186	Ethanol	0	1615	8.50	302 (4.0) 343 (4.0)	283	C ₂₁ H ₁₇ N (283.4)	89.01 6.05 4.94 89.09 6.00 4.80	gelb
18d	77	92–93	Ethanol	+	1635	8.44	284 (4.5)	297	C ₂₂ H ₁₉ N (297.4)	88.85 6.44 4.71 88.87 6.58 4.75	farblos
18e	80	> 245 (Zers.)	CHCl ₃	–	1615	8.45		359	C ₂₇ H ₂₁ N (359.5)	90.21 5.89 3.90 90.63 5.80 3.91	gelb
18f	45	184	CHCl ₃	0	1635	8.45		373 ^{d)}	C ₂₈ H ₂₃ N (373.5)	90.04 6.21 3.75 89.00 5.99 3.77	gelblich
19a	45	214–215	CHCl ₃	0	1605	8.55		449	C ₃₄ H ₂₇ N (449.6)	90.83 6.05 3.12 90.79 6.34 3.33	gelb
19b	50	178–179	CHCl ₃	0	1635	8.43		463	C ₃₅ H ₂₉ N (463.6)	90.67 6.31 3.02 90.55 6.12 3.37	farblos

^{a)} Löslichkeit in Benzol oder Acetonitril abgeschätzt: – < 10 mg/100 ml, – 10 mg – 1 g/100 ml, 0 1 g – 10 g/100 ml, + > 10 g/100 ml. – ^{b)} Hochauf-
lösung MS 488.2260 (ber. 488.2253). – ^{c)} Hochauflösung MS 544.2857 (ber. 544.2879). – ^{d)} Hochauflösung MS 373.1827 (ber. 373.1830). – ^{e)} Destilliert
Sdp. = 132°C/0.05 Torr. – ^{f)} Nicht umkristallisiert, nach Auswaschen mit Ether analysenrein.

-1', -4, -4''), 133.8, 133.5, 133.2, 133.2, 133.0, 132.1, 131.0 (C-1, -5', -5, -5'', -6', -6, -6''), 126.0, 125.7, 124.6 (C-3, -3', -3'').

$C_{20}H_{11}N_3O_8$ (421.3) Ber. C 57.02 H 2.63 N 9.97

Gef. C 57.30 H 2.49 N 9.97 Molmasse 421 (MS)

Herstellung der Schiffischen Basen 3, 4, 11, 16–19: Als Ausgangssubstanzen wurden neben den bereits genannten Aldehyden 4-Aminostyrol²⁰⁾, 4-Vinylbenzylamin²¹⁾, 4-(2-Aminoethyl)styrol²²⁾, 4-Vinylbenzylaldehyd¹⁵⁾ und Benzidin (Merck) benutzt.

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Lösung desamins in Chloroform wurden etwas weniger als die berechnete Menge des Aldehyds in Chloroform getropft. Man ließ 3 Tage im Dunkeln stehen, engte auf ein kleines Volumen ein, fällte das Azomethin gegebenenfalls durch Zugabe von Ethanol oder Petrolether aus und kristallisierte um. In Tab. 6 sind die Daten der insgesamt hergestellten Schiffbasen zusammengefaßt. Die Reinheit der Verbindungen ließ sich meist ¹H-NMR-spektroskopisch untersuchen. Das Aldehydsignal bei $\delta = 10.1 - 10.2$ war bei den Azomethinen zugunsten des Methinsignals bei δ ca. 8.4 verschwunden. In allen Vinylverbindungen war das AMX-Spektrum der Vinylprotonen sehr charakteristisch. Die Aromatensignale der Aldehyd- und der Aminkomponenten wurden durch die Schiffbasenbildung kaum verändert.

Literatur

- ¹⁾ IX. Mitteilung dieser Reihe siehe Lit.²⁾
- ²⁾ G. Wulff und I. Schulze, *Isr. J. Chem.* **17**, 291 (1978).
- ³⁾ G. Wulff, A. Sarhan und K. Zabrocki, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4329.
- ⁴⁾ G. Wulff, W. Vesper, R. Grobe-Einsler und A. Sarhan, *Makromol. Chem.* **178**, 2799 (1977).
- ⁵⁾ G. Wulff, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **25**, 239 (1977).
- ⁶⁾ I. C. P. Smith, *The Spin Label Method* in H. M. Swartz, J. R. Bolton und D. C. Borg (Herausgeber), *Biological Applications of Electron Spin Resonance*, S. 483, Wiley-Interscience, New York 1972.
- ⁷⁾ J. Pollak, M. Heimberg-Krauß, E. Katscher und O. Lustig, *Monatsh. Chem.* **55**, 358 (1930).
- ⁸⁾ B. Disse, Diplomarbeit, Univ. Bonn 1975.
- ⁹⁾ G. Drefahl und K. Thalmann, *J. Prakt. Chem.* **20**, 56 (1963).
- ¹⁰⁾ E. C. Hsu, L. K. Lim, R. B. Blumstein und A. Blumstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **33**, 33 (1976).
- ¹¹⁾ A. Rieche, H. Gross und E. Höft, *Chem. Ber.* **93**, 88 (1960).
- ¹²⁾ V. N. Borchenkov, *Zh. Org. Khim.* **12**, 2430 (1976) [*Chem. Abstr.* **86**, 139682 t (1977)].
- ¹³⁾ E. Breitmaier und G. Bauer, ¹³C-NMR-Spektroskopie, S. 61, Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
- ¹⁴⁾ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, S. 104 und 126, Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- ¹⁵⁾ W. J. Dale, L. Starr und C. W. Strobel, *J. Org. Chem.* **26**, 2225 (1961).
- ¹⁶⁾ N. H. Cromwell und R. P. Cahoy, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5524 (1958).
- ¹⁷⁾ M. Strul und I. Zugravescu, *Rev. Roum. Chim.* **16**, 1877 (1971).
- ¹⁸⁾ F. Bohlmann und J. Jakob, *Chem. Ber.* **107**, 2578 (1974).
- ¹⁹⁾ H. A. Staab und M. Haenel, *Chem. Ber.* **106**, 2190 (1973).
- ²⁰⁾ J. H. Boyer und H. Alul, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2136 (1959).
- ²¹⁾ G. Wulff und J. Gimpel, unveröffentlicht.
- ²²⁾ G. Wulff, A. Sarhan, J. Gimpel und E. Lohmar, *Chem. Ber.* **107**, 3364 (1974).
- ²³⁾ A. Shur und A. P. Donya, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim, Khim Tekhnol.* **11**, 959 (1968) [*Chem. Abstr.* **70**, 28558 g (1969)].

[454/78]