

## Darstellung des N, N', N'', N'''-Tetraphenyl-triäthylentetramins und dessen Tetrasulfonsäure

Von M. AUGUSTIN, K. MIERSCH und W. LANGENBECK

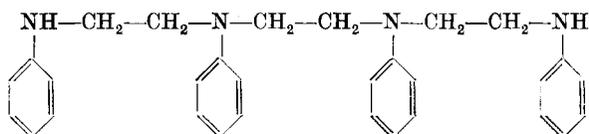
Mit 4 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Das N, N', N'', N'''-Tetraphenyl-triäthylentetramin wird nach zwei verschiedenen Wegen hergestellt. Durch Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure in Tetrachloräthan konnte die entsprechende Tetrasulfonsäure erhalten werden.

N, N'-Diphenyläthylendiamin, als einfachster Vertreter N-phenylierter Polyamine, wurde schon 1859 von K. A. HOFMANN<sup>1)</sup> aus Anilin und Äthylbromid dargestellt. Bei dieser Umsetzung entstehen als Nebenprodukte höhere Polyamine, aber auch N, N'-Diphenylpiperazin kann in beträchtlichen Ausbeuten isoliert werden. Wird die Reaktion nach H. F. MORLEY<sup>2)</sup> oder GARZINO<sup>3)</sup> mit Anilinüberschuß durchgeführt, dann werden die Nebenreaktionen zurückgedrängt, und es entsteht in fast 80proz. Ausbeute N, N'-Diphenyläthylendiamin.

Es ist nun für die Komplexchemie von Interesse, höher molekulare Polyamine herzustellen, die an den Stickstoffatomen aromatische Reste tragen. Im folgenden soll die Synthese des N, N', N'', N'''-Tetraphenyl-triäthylentetramins (TPTT) ausführlicher beschrieben werden.



Als Ausgangsstoff für den ersten Weg zur Synthese stand uns als Mittelstück das N, N'-Diphenyläthylendiamin zur Verfügung. Es mußte ein Weg gefunden werden, um das schon von J. v. BRAUN<sup>4)</sup> hergestellte 1-Phenyl-

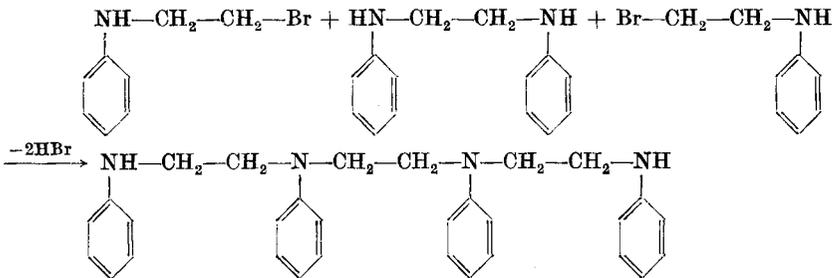
<sup>1)</sup> K. A. HOFMANN, Jahresberichte Fortschr. d. Chemie, Bd. 12, 388 (1859).

<sup>2)</sup> H. F. MORLEY, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1793 (1879).

<sup>3)</sup> GARZINO, Gazz. Chim. Ital. **23**, I, 11 (1893).

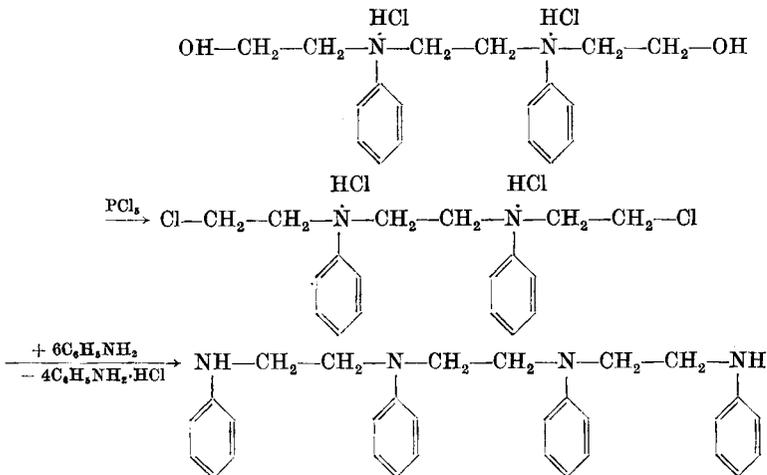
<sup>4)</sup> J. v. BRAUN u. Mitarb., Ber. deutsch. chem. Ges. **70**, 979 (1937).

amino-2-bromäthan mit diesem Mittelstück so zur Umsetzung zu bringen, daß unter Abspaltung von 2 Mol HBr die Kohlenstoff-Stickstoffbindung zweimal geknüpft wird. Durch zweistündiges Kochen der Komponenten in Dioxan unter Zugabe von Triäthylamin als Bromwasserstoffacceptor konnten wir in 60proz. Ausbeute das gewünschte Produkt erhalten. Das folgende Schema zeigt den Reaktionsweg:



Ein zweiter Weg führte über das von G. A. R. KOHN und J. J. ROBERTS<sup>5)</sup> erstmalig hergestellte N,N'-Bis-(2-hydroxy-äthyl)-N,N'-diphenyläthylendiamin, das man aus N-(2-hydroxyäthyl)-anilin und Äthylbromid erhält. Um gewisse Komplikationen bei der Überführung der OH-Gruppen in die Halogenderivate mittels PCl<sub>5</sub> an den tertiären N-Atomen auszuschalten, wurde von uns zunächst das N,N'-Bis-(2-hydroxyäthyl)-N,N'-diphenyläthylendiamin-dihydrochlorid hergestellt, das anschließend mit PCl<sub>5</sub> in das N,N'-Bis(2-chloräthyl)-N,N'-diphenyläthylendiamin-dihydrochlorid überführt werden konnte.

Durch Umsetzung mit Anilin, das gleichzeitig Lösungsmittel ist, erhielten wir wiederum das TPPT. Das folgende Schema zeigt den beschrittenen Weg:



<sup>5)</sup> G. A. R. KOHN u. J. J. ROBERTS, J. chem. Soc. (London) 1950, I, 978.

Beide Wege lieferten das gleiche Endprodukt, das durch die IR-Spektren genauer charakterisiert wurde. Dazu haben wir auch das IR-Spektrum des N,N'-Diphenyläthylendiamins zum Vergleich aufgenommen. Die Nujol-aufnahmen beider Verbindungen zeigen die charakteristische NH-Bande bei 3425 K.

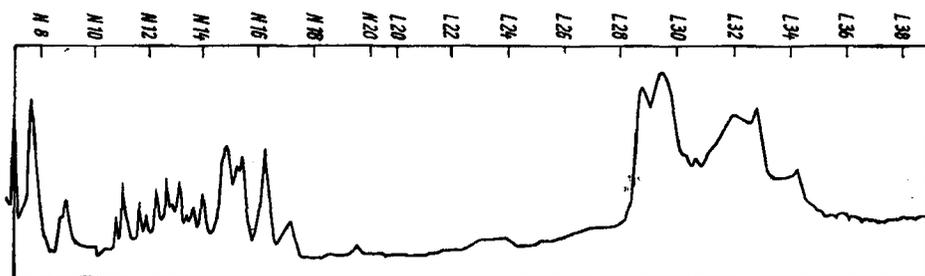


Abb. 1. N,N'-Diphenyläthylendiamin/Nujol

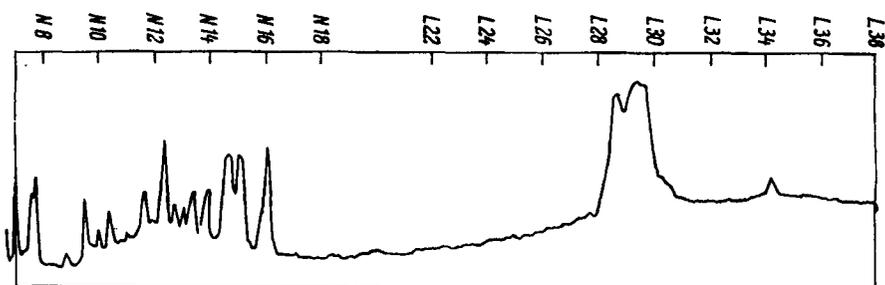
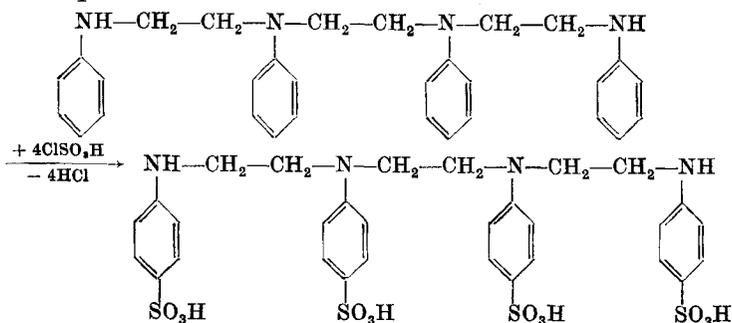


Abb. 2. N,N',N'',N'''-Tetraphenyl-triäthylentetramin/Nujol

Durch Einführung geeigneter Gruppen in das TPTT sollte eine Verbindung erhalten werden, die in Wasser leicht löslich ist. Als Vergleichsreaktion wurde zunächst das N,N'-Diphenyläthylendiamin mit Oleum umgesetzt, wobei wir in recht guten Ausbeuten die noch nicht beschriebene N,N'-Diphenyläthylendiamin-p,p'-disulfonsäure in Form ihres Kaliumsalzes erhielten. Die Umsetzung des TPTT mit Chlorsulfonsäure in Tetrachloräthan führt zur entsprechenden Tetrasulfonsäure.



Die folgenden IR-Aufnahmen der beiden Sulfonsäuren zeigen eindeutig Betainstrukturen zwischen den Amino- und Sulfogruppen. Zum anderen sind die beiden Spektren mit dem der Sulfanilsäure in bestimmten Bereichen identisch, die als Gruppe zwei bzw. viermal in den neuen Verbindungen enthalten ist.

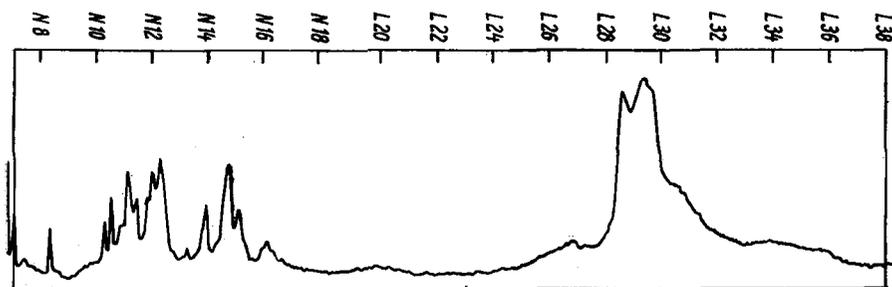


Abb. 3. N,N'-Diphenyläthylendiamin-p,p'-disulfosäure/Nujol

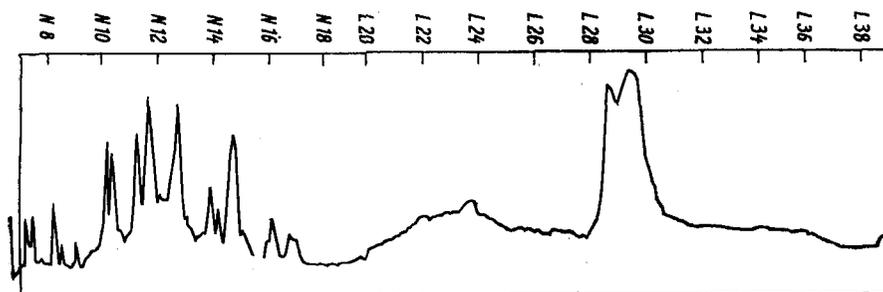


Abb. 4. N,N',N'',N'''-Tetraphenyl-triäthylentetramin-p,p',p'',p'''-tetrasulfosäure/Nujol

Die Synthese N-substituierter Polyamine ist von allgemeinem präparativen Interesse, weil dadurch die verschiedensten Substituenten in diese Verbindungen eingeführt werden können.

Bisher sind keine Anzeichen für die Komplexbildung des TPTT vorhanden.

### Beschreibung der Versuche

#### 1. N,N',N'',N'''-Tetraphenyl-triäthylentetramin aus 1-Phenylamino-2-bromäthan und N,N'-Diphenyläthylendiamin

0,04 Mol 1-Phenylamino-2-bromäthanhydrobromid<sup>6)</sup> wurden in 100 ml Dioxan gelöst und mit einer Lösung von 0,08 Mol N,N'-Diphenyläthylendiamin<sup>8)</sup> in 80 ml Dioxan versetzt. Dabei fallen sofort 0,02 Mol N,N'-Diphenyläthylendiamin-dihydrobromid aus, das durch Filtration entfernt wurde. Die Reaktionslösung wurde anschließend 20 Stunden unter

<sup>6)</sup> W. M. PEARLMAN, J. Amer. chem. Soc. **70**, 871 (1948).

Rühren am Rückfluß erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion konnte das restliche  $N,N'$ -Diphenyläthylendiamin-dihydrobromid mit Äther ausgefällt werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde unter Verwendung eines Schwertkolbens fraktioniert destilliert. Das Endprodukt erstarrte zu einer weißen bis rötlich gelben Masse und konnte nach Umkristallisation aus Methanol in glänzenden, schwach rosa schimmernden Plättchen erhalten werden.

Ausbeute: 59–60% d. Th. Fp. 165–168°; Kp. 140–145°/0,8 mm.

Das unsaubere Produkt sublimiert z. T. bei 142°.

$C_{30}H_{34}N_4$  M 450,634 ber.: C 79,96; H 7,61; N 12,43;

gef.: C 80,28; H 7,31; N 12,37.

## 2. Darstellung des $N,N',N'',N'''$ -Tetraphenyl-triäthylentetramins aus $N,N'$ -Bis-(2-chloräthyl)- $N,N'$ -diphenyl-äthylendiamin-dihydrochlorid und Anilin

### a) $N,N'$ -Bis(2-hydroxyäthyl)- $N,N'$ -diphenyläthylendiamin

Das von KOHN und ROBERTS angegebene Verfahren wurde etwas verändert.

0,2 Mol 2-Anilinoäthanol, 0,1 Mol 1,2-Dibromäthan, 0,15 Mol  $CaCO_3$  und 100 ml Wasser wurden unter Rühren 36 Stunden am Rückfluß erhitzt. Das sich bildende feste Produkt konnte sofort abfiltriert und aus Benzol/Petroläther umkristallisiert werden. Die Mutterlauge wurde mit Benzol extrahiert, die benzolische Lösung eingedampft und das Gesamtprodukt im Vakuum fraktioniert destilliert (Schwertkolben).

Ausbeute: 92,6% d. Th.; Fp. 89–90°; Kp. 245–250°/1 mm.

### b) $N,N'$ -Bis(2-hydroxyäthyl)- $N,N'$ -diphenyläthylendiamin-dihydrochlorid

0,1 Mol  $N,N'$ -Bis(2-hydroxyäthyl)- $N,N'$ -diphenyläthylendiamin wurden in 20 ml absolutem Methanol gelöst und in der Kälte mit trockenem HCl-Gas gesättigt. Die methanolische Lösung wurde etwas eingeeengt, wobei das Dihydrochlorid in quantitativer Ausbeute isoliert werden konnte.

Fp.: 156–158° farblose, etwas hygroskopische Nadeln.

$C_{18}H_{26}N_2O_2Cl_2$ ; M 373,336 ber.: C 57,91; H 7,02; N 7,50;

gef.: C 57,22; H 7,09; N 7,96.

### c) $N,N'$ -Bis-(2-chloräthyl)- $N,N'$ -diphenyläthylendiamin-dihydrochlorid

0,01 Mol  $N,N'$ -Bis(2-hydroxyäthyl)- $N,N'$ -diphenyläthylendiamin-dihydrochlorid wurden in kleinen Portionen zu einer Suspension von 0,025 Mol frisch gereinigtem  $PCl_5$  in 40 ml absolutem Tetrachlorkohlenstoff bei –10 bis –15° zugegeben. Außerdem enthielt die Tetrachlorkohlenstofflösung 5 ml Acetylchlorid. Die Reaktionsmischung wurde nun gerührt, bis die HCl-Entwicklung nachließ. Das gebildete Dichlordihydrochlorid-Derivat ist in Tetrachlorkohlenstoff unlöslich. Es konnte unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert und mit absolutem Äther gewaschen werden. Das farblose Produkt wurde über  $P_2O_5$  getrocknet.

Das Rohprodukt schmilzt unter Feuchtigkeitsausschluß bei 128–135°. Es kann in dieser Form zur Weiterverarbeitung eingesetzt werden.

### d) $N,N',N'',N'''$ -Tetraphenyl-triäthylentetramin

0,01 Mol  $N,N'$ -Bis(2-chloräthyl)- $N,N'$ -diphenyläthylendiamin-dihydrochlorid wurden in 40 ml Anilin gelöst und 12 Stunden unter Rühren auf 150–160° erhitzt. Das sich gebildete Anilinhydrochlorid wurde mit Äther ausgefällt und die Lösung im Vakuum fraktioniert

destilliert. Das im Schwertkolben auskristallisierende Endprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert. Die erhaltenen, seidig glänzenden, schwach rosa gefärbten Plättchen waren identisch mit dem unter 1. erhaltenen Produkt.

Fp. 165–168°; Misch-Schmp. 163–167°.

ber.: C 79,96; H 7,61; N 12,43;

gef.: C 80,23; H 7,82; N 12,45.

### 3. N,N'-Diphenyläthylendiamin-p,p'-disulfonsäure

0,1 Mol N,N'-Diphenyläthylendiamin wurden bei 0–5° vorsichtig unter Rühren zu 75 g Oleum (20% SO<sub>3</sub>) zugegeben und anschließend 5 Stunden auf 190° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die abgekühlte dunkle Masse langsam unter Rühren in 1 Liter eisgekühltes Aceton gegossen und über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Der dunkle Niederschlag konnte abgesaugt und mit Aceton gewaschen werden. Dann wurde er in 750 ml Wasser aufgenommen, die Lösung mit Aktivkohle behandelt und die farblose bis zum Kristallisationsbeginn der Sulfonsäure im Vakuum eingengt. Das Endprodukt wurde als farbloses, amorphes Pulver isoliert. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Ausbeute: 29,8% d. Th.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> M 372,430 ber.: C 45,14; H 4,33; N 7,52;

gef.: C 44,73; H 4,30; N 7,20.

### 4. N,N',N'',N'''-Tetraphenyl-triäthylentetramin-p,p',p'',p'''-tetrasulfonsäure

Zu einer Lösung von 0,002 Mol N,N',N'',N'''-Tetraphenyl-triäthylentetramin in 20 ml Tetrachloräthan wurde bei 20° unter Rühren eine Lösung von 0,008 Mol Chlorsulfonsäure in 5ml Tetrachloräthan zugefügt. Anschließend wurde die Reaktionslösung 2 Stunden auf 130–140° erwärmt. Dabei scheidet sich die gebildete Sulfonsäure ab und kann durch Filtration von der Lösung getrennt werden. Das Rohprodukt wird in heißem Wasser gelöst, von den Nebenprodukten abfiltriert und das Filtrat im Vakuum bis zur beginnenden Abscheidung der Säure eingengt. Die Tetrasulfonsäure wurde als farbloses, amorphes Pulver erhalten. Leicht löslich in Wasser. Ausbeute: 42,2% d. Th.

C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>S<sub>4</sub>; M 770,898

ber.: C 46,74; H 4,45; N 7,27;

gef.: C 46,65; H 4,87; N 7,33.

Halle (Saale), Institut für organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Dezember 1963.