

Bildung zyklischer Verbindungen aus aromatischen Diaminen mittels Chloral

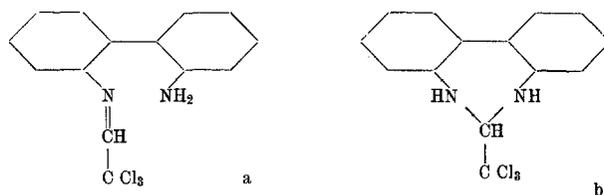
Von

RICHARD WEISS und LUDWIG CHLEDOWSKI

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

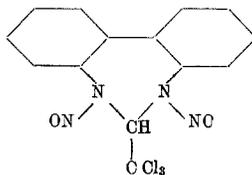
(Eingelangt am 31. Jänner 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 31. Jänner 1935)

Bei der Untersuchung der Einwirkung von Chloral auf *o, o'*-Diaminobiphenyl erhielten wir eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{14}H_{11}N_2Cl_3$ (I) vom Schmelzpunkt 111° , für welche nur die beiden folgenden Strukturformeln (a) oder (b).



I

in Betracht kommen konnten. Um zu entscheiden, welche der beiden Konstitutionen dem Körper zukommt, ließen wir auf ihn salpetrige Säure einwirken, wodurch die Dinitroverbindung $C_{14}H_9O_2N_4Cl_3$ (II), Schmelzpunkt 133° unter Zersetzung, entstand.

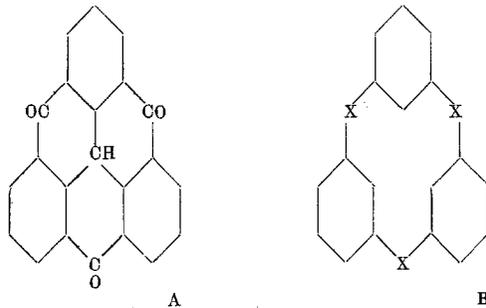


II

Somit waren zwei sekundäre Aminogruppen im Molekül nachgewiesen und der Beweis für das Vorhandensein eines zyklischen Systems erbracht.

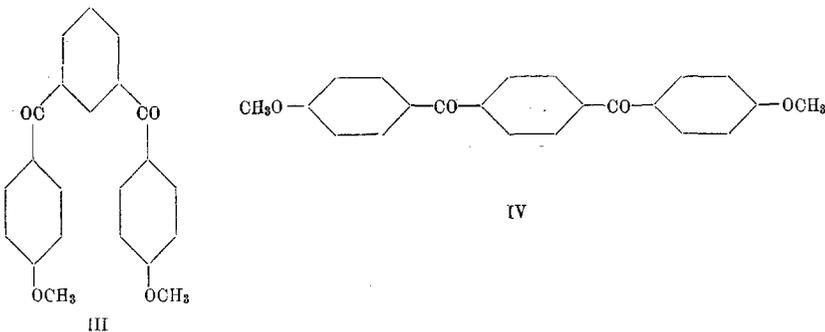
Die überraschend glatte Bindung des siebengliedrigen Ringes ermutigte uns, das Chloral auf seine Fähigkeit zum Ringschluß mit Diaminen zu erproben, in denen die beiden Aminogruppen durch mehr als zwei Benzolkerne voneinander getrennt sind. Ein für diesen Zweck geeignetes System schien uns ein Derivat des

m-Dibenzoylbenzols zu sein, denn der eine von uns hatte oft feststellen können, mit welcher Leichtigkeit sich das Trimethylen-triphenylmethantriketon (A)



und seine Derivate bilden¹. Es war daher zu erwarten, daß auch ähnliche Systeme (B)², welche das zentrale Methankohlenstoffatom nicht enthalten, ebenso leicht zugänglich sein werden.

Wir gingen vom Isophthalsäurechlorid aus und ließen dieses in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Anisol einwirken, wobei ein Gemenge von *m*-Dianisoylbenzol (III), Schmelzpunkt 146 bis 149°, und *p*-Dianisoylbenzol (IV), C₂₂H₁₈O₄, mit dem Schmelzpunkt 236—239° entstand.



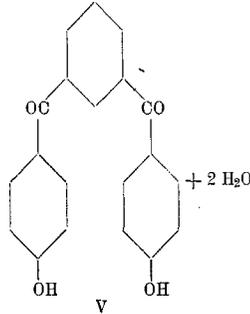
Das letztere verdankt seine Bildung offenbar der umlagern- den Wirkung des Aluminiumchlorids, da wir von reinstem *m*-Xylol

¹ R. WEISS und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 207—214; 47, 1926, S. 281—286 und S. 459—465; 59, 1932, S. 128—135, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 207—214; 135, 1926, S. 281—286 und S. 459—465; 140, 1931, S. 556—563.

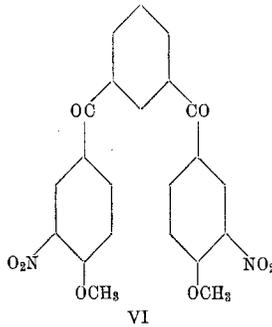
² Versuche zur Darstellung von Ringsystemen dieser Art wurden von dem einen von uns beiden mit Herrn LUDWIG KATZ in diesem Laboratorium schon im Jahre 1927 ausgeführt.

Siehe diesbezüglich Dissertation LUDWIG KATZ, Universität Wien 1928.

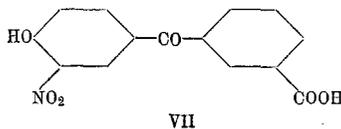
und Isophthalsäureäthylester ausgingen. Die Konstitution der Verbindung (IV) wurde durch ihre Synthese aus Terephthalylchlorid und Anisol festgelegt und die Identität der beiden Produkte durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt sowie Verbrennung erwiesen. Bromwasserstoff in Eisessig entmethylierte das *m*-Produkt glatt zum entsprechenden Diphenol (V), $C_{20}H_{14}O_4 + 2 H_2O$, vom Schmelzpunkt 215° .



Mit Salpetersäure ging das 4', 4''-Dimethoxy-*m*-dibenzoylbenzol (III) in das 4', 4''-Dimethoxy-3', 3''-dinitro-*m*-dibenzoylbenzol (VI), $C_{22}H_{16}O_8N_2$, Schmelzpunkt 176° , über,

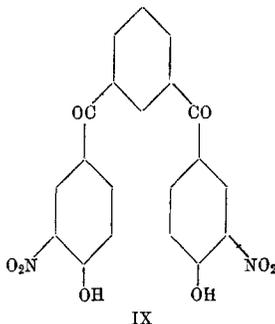


während als Nebenprodukt durch gleichzeitige Hydrolyse und Oxydation die 4'-Oxy-3'-nitro-*m*-benzoylbenzoesäure (VII), $C_{14}H_9O_6N$, Schmelzpunkt 231° , entstand, welche durch ihren Äthylester (VIII), $C_{16}H_{13}O_6N$, Schmelzpunkt 130° , weiter charakterisiert wurde.

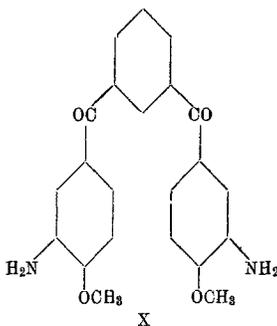


Die Stellung der Nitrogruppen im Molekül ist durch die allgemeinen Substitutionsregeln festgelegt.

Der Dinitroäther (VI) ergab mit Bromwasserstoff in Eisessig das 4', 4''-Dioxy-3', 3''-dinitro-*m*-dibenzoylbenzol (IX), $C_{20}H_{12}O_8N_2$, Schmelzpunkt 195° .



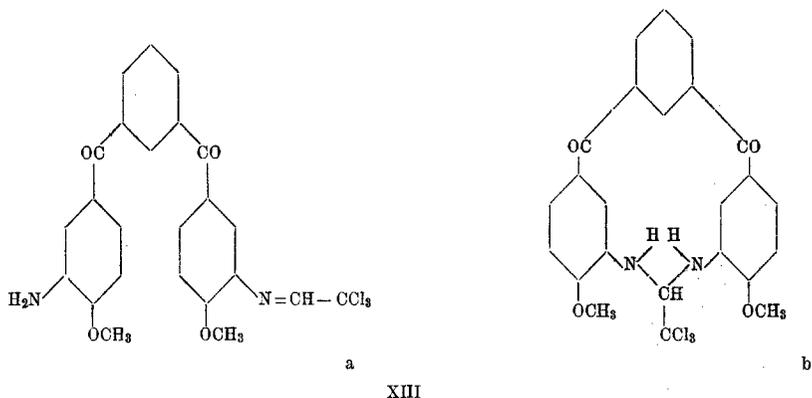
Zinnchlorür reduzierte die Verbindung (VI) zum 4', 4''-Dimethoxy-3', 3''-diamino-*m*-dibenzoylbenzol (X), $C_{22}H_{20}O_4N_2$, vom Schmelzpunkt 189° ,



das mit Eisessig das Diazetylprodukt (XI), $C_{26}H_{24}N_2O_6$, Schmelzpunkt 201° , mit Essigsäureanhydrid das entsprechende Tetraazetylprodukt (XII), $C_{30}H_{28}O_8N_2$, Schmelzpunkt 185° , lieferte.

Das freie Amin zeichnet sich durch besonders leichte Löslichkeit in kalter, verdünnter Salzsäure aus.

Das Diamin (X) erhitzen wir in Chloroform mit einem Überschuß von Chloral, wobei, wie Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung zeigten, eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{24}H_{19}O_4N_2Cl_3$ (XIII) resultierte. Auch hier war wieder festzustellen, welche der beiden Strukturen, (a) oder (b),



das Reaktionsprodukt besitzt. Mit salpetriger Säure ließ sich die Verbindung bei Zimmertemperatur nicht zur Reaktion bringen, woran der direkte Beweis scheiterte. Doch weist schon die Tatsache, daß zu ihrer Bildung ein Überschuß an Chloral verwendet wurde und nur ein Molekül desselben mit einem Molekül Diamin zusammentritt, darauf hin, daß dem Produkt die Konstitution des Ringkörpers zukommt, denn es wäre nicht einzusehen, warum in dem vollkommen symmetrischen Diamin die beiden Aminogruppen sich verschieden verhalten sollten. Überdies beweist auch die Unlöslichkeit des Körpers in verdünnter oder konzentrierter Salzsäure die Abwesenheit einer freien Aminogruppe.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Versuchsteil.

Trichloräthyliden-*o, o'*-diaminobiphenyl (I)³.

1 g *o, o'*-Diaminobiphenyl wurde mit 0.8 g Chloral in benzolischer Lösung ungefähr drei Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Benzols verblieb ein Rückstand, der, aus Alkohol umgelöst, große, schwach bräunliche Kristalle vom Schmelzpunkt 111° lieferte. Ausbeute 1.2 g.

0.1630 g Substanz gaben 0.3187 g CO₂ und 0.0502 g H₂O

0.1825 g „ „ 0.2496 g AgCl.

Ber. für C₁₄H₁₁N₂Cl₃: C 53.59, H 3.54, Cl 33.93%.

Gef.: C 53.52, H 3.45, Cl 33.83%.

³ Diese und die folgende Verbindung wurden von Herrn A. ABELES dargestellt.

Dinitrosotrichloräthyliden-*o, o'*-diamino-
biphenyl (II).

Zu einer Lösung von 0.5 *g* symmetrischem Trichloräthyliden-*o, o'*-diaminobiphenyl in Eisessig wurden unter Kühlung mit Eiswasser 0.22 *g* Natriumnitrit, in möglichst wenig Wasser gelöst, langsam hinzugefügt, wobei sich ein kristallinischer Niederschlag abschied. Nach zwölfstündigem Stehen versetzten wir das Gemisch mit Wasser und saugten das ausgeschiedene Produkt ab. Aus Alkohol, worin es ziemlich schwer löslich ist, konnte es gut umkristallisiert werden. Die Substanz zersetzte sich bei 133°. Ausbeute 0.4 *g*.

0.1600 *g* Substanz gaben 0.2642 *g* CO₂ und 0.0308 *g* H₂O
 0.1897 *g* „ „ 26.5 *cm*³ N₂ bei 20° C und 745 *mm* Hg.
 Ber. für C₁₄H₉O₂N₄Cl₃: C 45.23, H 2.44, N 15.08 %.
 Gef.: C 45.03, H 2.15, N 15.95 %.

4', 4'' - Dimethoxy-*m*-dibenzoylbenzol (III) und
 4', 4'' - Dimethoxy-*p*-dibenzoylbenzol (IV).

17 *g* reinstes Isophthalsäuredichlorid und die äquivalente Menge Anisol (18 *g*) wurden in 200 *cm*³ Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Schütteln mit 45 *g* fein pulverisiertem Aluminiumchlorid in kleinen Portionen versetzt. Die Reaktion begann schon bei Zimmertemperatur und wurde nach dem Nachlassen der Salzsäureentwicklung durch Erhitzen auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Hierauf destillierten wir den Schwefelkohlenstoff ab, versetzten die Aluminiumchloriddoppelverbindung mit Eis und Salzsäure und trieben durch Wasserdampf die letzten Reste von Anisol und Schwefelkohlenstoff über. Die durch mehrmaliges Ausziehen mit Natronlauge von den phenolischen Nebenprodukten befreite Verbindung schied beim Umkristallisieren aus Eisessig ein Gemenge von *m*- und etwas *p*-4', 4''-Dimethoxydibenzoylbenzol ab. Da die *m*-Verbindung eine größere Löslichkeit in Alkohol aufwies als die entsprechende *p*-Verbindung, konnte durch mehrmaliges fraktioniertes Kristallisieren die Isomerentrennung erzielt werden. Das Gemisch destillierte zwischen 310 und 326° bei 12 *mm*, doch war eine Zerlegung auf diesem Wege nicht möglich.

Die *m*-Verbindung war in Alkohol mäßig, in Eisessig, Toluol und Chloroform leicht löslich und gab mit konzentrierter Schwefelsäure eine gelbe Lösung, aus der durch Wasserzusatz das Keton unverändert ausfiel. Schmelzpunkt aus Alkohol 146—149°.

0·1205 g Substanz gaben 0·3362 g CO₂ und 0·0554 g H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₈O₄: C 76·27, H 5·24%.

Gef.: C 76·09, H 5·14%.

Zur Identifizierung der isomeren *p*-Verbindung wurde diese auch aus Terephthalsäurechlorid und Anisol dargestellt. Aus Toluol Nadeln, die bei 239° schmolzen. Eine Mischung der auf beide Arten gewonnenen Substanzen zeigte keine Schmelzpunktdepression.

0·1285 g Substanz gaben 0·3597 g CO₂ und 0·0601 g H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₈O₄: C 76·27, H 5·24%.

Gef.: C 76·34, H 5·23%.

4', 4'' - D i o x y - *m* - d i b e n z o y l b e n z o l (V).

2 g 4', 4''-Dimethoxy-*m*-dibenzoylbenzol (III) wurden, in Eisessig gelöst, mit 20 cm³ Bromwasserstoffsäure ($d = 1·49$) sechs Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der durch Wasser ausgefällte rötliche Niederschlag ging in Alkalien mit gelber Farbe in Lösung. Das entstandene Diphenol löste sich leicht in Alkohol, Eisessig, Toluol, kaum in Chloroform. Aus verdünntem Alkohol schieden sich mit 2 Molen Kristallwasser weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 215° ab. Ausbeute 1·4 g.

0·1220 g Substanz gaben 0·3017 g CO₂ und 0·0549 g H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₄O₄ + 2 H₂O: C 67·77, H 5·12%.

Gef.: C 67·44, H 5·04%.

Dem Übergang von C₂₀H₁₄O₄ + 2 H₂O in C₂₀H₁₄O₄ entspricht ein Gewichtsverlust von 10·18%, während wir einen Verlust von 10·15% fanden.

4', 4'' - D i m e t h o x y - 3', 3'' - d i n i t r o - *m* - d i b e n z o y l b e n z o l (VI).

7 g 4', 4''-Dimethoxy-*m*-dibenzoylbenzol (III) wurden, in Eisessig suspendiert, vier Stunden mit 200 cm³ konzentrierter Salpetersäure ($d = 1·41$) zum Sieden erhitzt. Beim Eingießen des Kolbeninhaltes in viel Wasser fiel ein voluminöser gelber Niederschlag aus. Mit verdünnter Natronlauge in der Hitze behandelt, ging mit orangegelber Farbe die als Nebenprodukt entstandene 4'-Oxy-3'-nitro-*m*-benzoylbenzoesäure (VII) in Lösung. Der als Rückstand verbleibende Dinitroäther kristallisierte aus Eisessig in langen farblosen Nadeln, die in Chloroform gute Löslichkeit

zeigten, in Alkohol praktisch unlöslich waren. Schmelzpunkt aus Eisessig 174—177°. Ausbeute 5 g.

0·1265 g Substanz gaben 0·2778 g CO₂ und 0·0403 g H₂O
 0·1994 g „ „ 10·75 cm³ N₂ bei 15° und 762 mm.
 Ber. für C₂₂H₁₆O₈N₂: C 60·55, H 3·67, N 6·42%.
 Gef.: C 59·89, H 3·86, N 6·41%.

4'-Oxy-3'-nitro-*m*-benzoylbenzoesäure (VII).

Die bei der oben erwähnten Reinigung des Dinitroäthers (VI) abfallende alkalische Lösung schied beim Ansäuern einen flockigen Niederschlag ab, der aus Alkohol oder Eisessig gelbe Kristalle lieferte. Die Verbindung war in Chloroform schwer löslich und verflüssigte sich bei 231°.

0·1554 g Substanz gaben 0·3329 g CO₂ und 0·0440 g H₂O
 0·2300 g „ „ 9·9 cm³ N₂ bei 21° und 743 mm.
 Ber. für C₁₄H₉O₆N: C 58·53, H 3·13, N 4·88%.
 Gef.: C 58·42, H 3·17, N 4·89%.

Die Methoxylbestimmung verlief negativ.

4'-Oxy-3'-nitro-*m*-benzoylbenzoesäureäthylester (VIII).

Eine Lösung von 1·5 g Säure (VII) in 50 cm³ absolutem Alkohol wurde unter Feuchtigkeitsausschluß mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und hierauf unter weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bei 40° im Vakuum ergab der Rückstand aus Alkohol große gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 130°. Ausbeute 80% der Theorie.

3·748 mg Substanz gaben 8·437 mg CO₂ und 1·449 mg H₂O.
 Ber. für C₁₆H₁₃O₆N: C 60·94, H 4·16%.
 Gef.: C 61·39, H 4·33%.

4', 4''-Dioxy-3', 3''-dinitro-*m*-dibenzoylbenzol (IX).

a) Durch Entmethylierung.

3 g Dinitroäther (VI) behandelten wir in der bei Spaltung des 4', 4''-Dimethoxy-*m*-dibenzoylbenzols (III) angegebenen Weise mit Bromwasserstoffsäure. Der so erhaltene Körper kristallisierte aus Eisessig in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 195°. Ausbeute 2·2 g.

b) Durch Nitrierung.

Zu 200 cm^3 einer Mischung gleicher Teile Wasser und konzentrierter Salpetersäure ($d = 1.41$) fügten wir 2 g 4', 4''-Dioxy-*m*-dibenzoylbenzol (V), gelöst in 50 cm^3 Eisessig, und erhitzen das Gemisch drei Stunden. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser ausgefällt und aus Eisessig umgelöst. Die Verbindung schmolz trotz wiederholtem Umkristallisieren unscharf bei ungefähr 190°, offenbar infolge Verunreinigung durch Nebenprodukte. Ausbeute 1.2 g.

Bei Anwendung konzentrierter Salpetersäure verbrannte das Molekül bis zur Isophthalsäure.

0.1481 g Substanz gaben 0.3169 g CO_2 und 0.0393 g H_2O .

Ber. für $C_{20}H_{12}O_8N_2$: C 58.89, H 2.96%.

Gef.: C 58.36, H 2.97%.

4', 4'' - D i m e t h o x y - 3', 3'' - d i a m i n o - *m* - d i b e n z o y l -
b e n z o l (X).

6 g 4', 4''-Dimethoxy-3', 3''-dinitro-*m*-dibenzoylbenzol (VI) in Eisessig ließen wir mit einer Lösung von 20 g Zinnchlorür in wenig konzentrierter Salzsäure reagieren. Nach dem Einengen der Flüssigkeit wurde ammoniakalisch gemacht und durch Versetzen mit viel gelbem Ammonsulfid alles Zinn in Lösung gebracht. Das abgeschiedene Reduktionsprodukt ließ sich aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umlösen. Gelbliche Kristalle, die unter vorherigem Erweichen bei 189° durchschmolzen und eine besonders große Löslichkeit in wässriger Salzsäure oder Chloroform schon in der Kälte besaßen. Alkohol und Toluol nahmen auch beim Kochen nur mäßige Mengen des Körpers auf. Oftmaliges Umkristallisieren aus Alkohol war nötig. Ausbeute an reinem Produkt 1.8 g.

0.1317 g Substanz gaben 0.3397 g CO_2 und 0.0614 g H_2O .

Ber. für $C_{22}H_{20}O_4N_2$: C 70.18, H 5.35%.

Gef.: C 70.35, H 5.22%.

3', 3'' - D i a z e t y l d i a m i n o - 4', 4'' - d i m e t h o x y -
m - d i b e n z o y l b e n z o l (XI).

1 g Diamin (X) wurde einen Tag mit 50 cm^3 Eisessig gekocht, hernach im Vakuum der überschüssige Eisessig abdestilliert und der braune Rückstand mit Alkohol aufgenommen. Schwach bräun-

lichweiße Prismen vom Schmelzpunkt 201° , die sich besonders leicht in Eisessig und Toluol lösten. Ausbeute 0.9 g.

3.297 mg Substanz gaben 8.233 mg CO_2 und 1.491 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$: C 67.79, H 5.26%.

Gef.: C 68.10, H 5.06%.

3', 3'' - Tetraazetyldiamino - 4', 4'' - dimethoxy -
m - dibenzoylbenzol (XII).

Nach sechsständigem Erhitzen von 2 g Diamin (X) mit 20 cm^3 Essigsäureanhydrid verblieb uns nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum eine dicke ölige Masse, die nach mehrtägigem Stehen von Kristallen durchsetzt war und nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 185° ergab. Leicht löslich in Eisessig und Toluol. Ausbeute 1.8 g.

0.1247 g Substanz gaben 0.3014 g CO_2 und 0.0566 g H_2O .

Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{N}_2$: C 66.15, H 5.19%.

Gef.: C 65.92, H 5.08%.

Sym. Trichloräthyliden - 3', 3'' - diamino - 4', 4'' - dimethoxy - m - dibenzoylbenzol (XIII).

0.4 g Diamin (X) wurden mit dem vierfachen Äquivalent Chloral in 10 cm^3 Chloroform ungefähr drei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abdunsten von Chloroform und überschüssigem Chloral im Vakuum erhielten wir einen gelben Rückstand, der aus Alkohol in guter Ausbeute bräunlichweiße Nadeln ergab. Schmelzpunkt unter Dunkelfärbung und Zersetzung bei 200° .

0.1183 g Substanz gaben 0.2460 g CO_2 und 0.0411 g H_2O

3.017 mg " " 2.577 mg AgCl.

Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_3$: C 56.96, H 3.79, Cl 21.04%.

Gef.: C 56.71, H 3.89, Cl 21.13%.

Mikro-Mol-Gewichts-Bestimmung ⁴ nach J. PIRSCH mit Tetrahydro-*a*-dizyklopentadien-on-(3) als Lösungsmittel $E = 56.8$.

1.088 mg Substanz in 11.72 mg Lösungsmittel: $\Delta = 11.0^{\circ}$.

Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_3$: 505.55.

Gef.: 479.

⁴ Diese Bestimmung hat Herr Dr. J. PIRSCH ausgeführt, wofür wir ihm bestens danken.