

1,2,3-Tricarbonylverbindungen, XI¹⁾

ÜBER DIE REAKTION VON N,N'-DISUBSTITUIERTEN ÄTHYLENDIAMINEN MIT NINHYDRIN. EIN 1,4-DIAZA-SPIRO[4,4]NONAN-SYSTEM MIT UNGEWÖHNLICHEN EIGENSCHAFTEN

A.Schönberg*, E.Singer, M.Osch

Technische Universität Berlin

D-1000 Berlin 12, Straße des 17.Juni 135

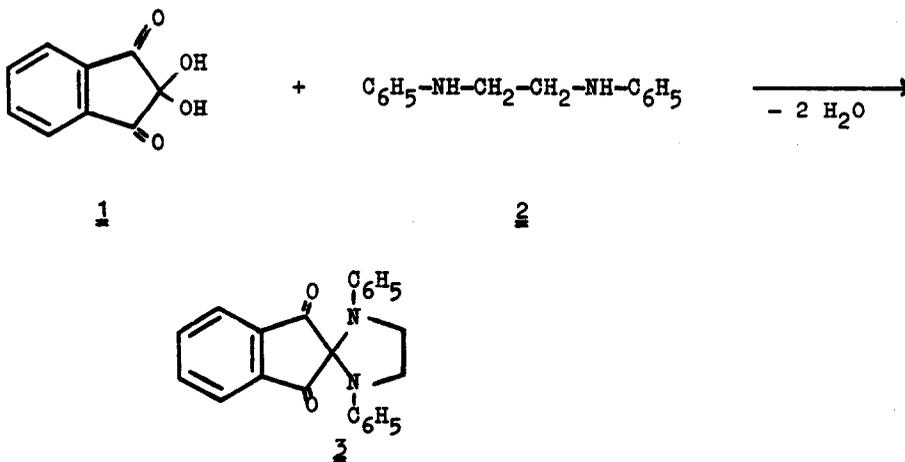
und G.-A.Hoyer*

Schering AG

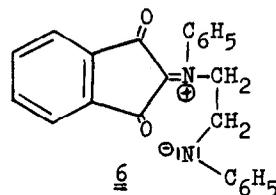
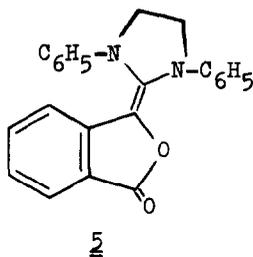
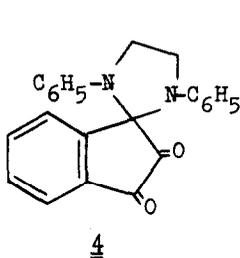
D-1000 Berlin 65, Müllerstraße 170 - 172

(Received in Germany 18 July 1975; received in UK for publication 4 August 1975)

Im Rahmen unserer Untersuchungen über 1,2,3-Tricarbonylverbindungen ließen wir N,N'-disubstituierte Äthylendiamine mit Ninhydrin (1) reagieren und erhielten als Kondensationsprodukte Spiro[4,4]-Verbindungen. So entstand z.B. aus 1 und N,N'-Diphenyläthylendiamin (2) bei Raumtemperatur in Methanol spontan das Spiro[1,3-diphenyl-imidazolidin-2,2'-indandion-1',3'] (3) in Form roter Kristalle. Analog wurden die in der Tabelle aufgeführten roten Verbindungen erhalten.



Die Struktur des Kondensationsproduktes 3 folgt aus den ermittelten Analysenwerten, die für die Summenformel $C_{23}H_{18}N_2O_2$ zutreffen, aus dem Massenspektrum²⁾ mit einem Molekülpeak bei m/e 354 und großer Intensität und aus dem IR-Spektrum³⁾, das im C-H-Valenzschwingungsbereich nur Banden für aromatische C-H-Bindungen und für CH_2 -Gruppen zeigt. Das NMR-Spektrum⁴⁾ von 3 zeigt zwei Singulets bei δ 3.93 und δ 7.78 sowie ein Multiplett im Bereich δ 6.4 bis 7.1 mit einem Protonenverhältnis von 4 : 4 : 10. Die magnetische Gleichwertigkeit der vier aliphatischen Wasserstoffatome (δ 3.93) schließt Strukturen wie 4 oder 5 aus. Die anderen roten Verbindungen in der Tabelle weisen analoge spektrale Daten auf.

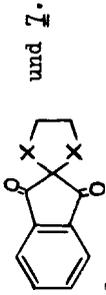


3 ist eine sehr stabile und wenig reaktionsfähige Verbindung. So konnten wir z.B. mit Phenyl- und Methylmagnesiumbromid unter üblichen Bedingungen kein Grignardierungsprodukt erhalten. Die Methylierung der beiden Stickstoffatome gelang ebenfalls nicht.

Die rote Farbe und die langwelligen UV-Banden von 3 und den analogen Verbindungen (s. Tabelle) sind auf der Basis der vorgeschlagenen Strukturen durch klassische Chromophor-Theorien nicht erklärbar. Als Erklärungsmöglichkeiten kommen in Frage: a) eine sehr schnelle Valenzisomerisierung im Imidazolidin-Ring zwischen der cyclischen Form 3 und einer offenen Form 6; b) intramolekulare Charge-Transfer-Effekte; c) Spirokonjugationseffekte⁵⁾.

Fall a) ist auszuschließen, weil das UV-Spektrum von 3 in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität und Solvatationskraft nur ganz geringfügige Banden-

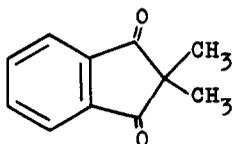
Tabelle: Physikalische Daten und UV-Banden von



X Sehmp., Farbe	λ_{\max} [nm]	(ϵ_{\max})	in Methanol
7 107-108°, fbl. 05)	224 (50700)	247 (10200)	292 (710) 301 (656) 325s (56)
137-138°, gelb	231 (37000)	249s(11680)	283 (1040) 291 (987) 305s (248) 365 (58)
N-C ₂ H ₅ 98-99°, rot	232 (35300)	250s(11700)	283 (1110) 291 (1060) 306s (286) 363 (58) ^{a)}
	230 (47600)	251 (11300)	290 (1850) 408 (175)
	229 (44800)	249 (11100)	280 (941) 289s (833) 304 (370) 354 (91) ^{a)}
N- 197°, rot	230 (44800)	246 (38600)	284s(4210) 290s(3810) 300s(3500) 343 (360) 410s(245) 475s(156)
N- 157°, rot	230 (50700)	243s(22100)	290 (2420) 303s(1240) 351 (117) ^{a)}
N- 200°, rot	230 (47200)	250 (37800)	287s(4570) 300s(3500) 346s(355) 411s(252) 476s(160)
N- 170,5°, rot	230 (47500)	250 (39500)	290s(3790) 307s(2350) 351 (345) 414s(265) 483s(168)
	230 (49100)	245s(39600)	296 (3730) 306s(3620) 417s(267) 487s(173)

a) in wässrig-methanolischer Salzsäure

verschiebungen zeigt und in wässrig-methanolischer Salzsäure stark hypsochrom verschoben wird. Bei Fall b) scheidet Wechselwirkung zwischen den aromatischen Resten aus, da auch die $N-C_2H_5$ -Verbindung schon Farbigkeit zeigt. Wegen der sehr kleinen ϵ -Werte der langwelligen UV-Banden werden $n - \pi^*$ -Übergänge zwischen den Heteroatomen (O bzw. N) des Dioxolan- bzw. Imidazolidinsystems und dem Indan-1,3-dionsystem vorliegen. Nach Simmons und Fukunaga⁵⁾ muß bei derartigen Systemen mit Spirokonjugationseffekten gerechnet werden. Die UV-Spektren der Spiroverbindungen im Vergleich zu dem des 2,2-Dimethyl-indan-1,3-dions (7) deuten an, daß tatsächlich Veränderungen der Bandenlagen auftreten, die auf Orbitalwechselwirkungen im Grundzustand zurückzuführen sein dürften.



7

Zur restlosen Klärung der vorliegenden Befunde werden z.Z. weitere Verbindungen aus dieser Klasse synthetisiert und spektrometrisch untersucht. Ihre Ergebnisse zusammen mit quantenmechanischen Berechnungen sind einer größeren zusammenfassenden Arbeit vorbehalten.

Literatur

- 1) X.Mittteil.: A.Schönberg, E.Singer, H.Schulze-Pannier und H.Schwarz, Chem.Ber. 108, 322 (1975).
- 2) Die Massenspektren wurden mit dem CH 7 der Firma Varian MAT bei 70 eV gemessen.
- 3) Die IR-Spektren wurden mit einem Leitz-unicam Sp 200 G in KBr gemessen.
- 4) Das NMR-Spektrum wurde in Deuteriochloroform mit TMS als internem Standard mit einem Varian A 60 aufgenommen.
- 5) Zum Begriff "Spirokonjugation" vgl. u.a.
H.E.Simmons und T.Fukunaga, J.Am.Chem.Soc. 89, 5208 (1967).