

gebildeten Azids, das sich am Boden absetzt, und geht gleich zur Darstellung des Urethans über. Nach beendeter Reaktion wird die salzsäure Lösung abgehebert und das auf dem Boden befindliche Azid mit Äther übergossen. Es wird mit sehr viel Calciumchlorid getrocknet; das Azid löst sich nur sehr langsam im Äther, z. Tl. wird gleichzeitig Stickstoff abgespalten, so daß die Lösung auch Isocyanat enthalten dürfte. Nach 2-tägigem Stehenlassen wird vom Calciumchlorid abdekantiert und die Äther-Lösung mit einem Überschuß von absol. Äthanol versetzt. Nach langsamem Abdestillieren bleibt zunächst ein farbloser Sirup zurück, der durch Anreiben mit Äther kristallisiert. Ausb. 55% d.Th., bez. auf das Hydrazid; aus Petroläther Schmp. 100–101°.

$C_{18}H_{34}O_8N_4$ (434.5) Ber. C 49.76 H 7.88 N 12.90 Gef. C 49.63 H 7.82 N 13.43

1.1.2.2-Tetra-aminomethyl-äthan-tetrahydrochlorid*) wird durch Hydrolyse mit konz. Salzsäure erhalten; Ausb. 93% der Theorie. Diese Verbindung zersetzt sich oberhalb 280° langsam, ab 320° stark, ohne daß ein Fixpunkt zu ermitteln ist.

$C_6H_{18}N_4 \cdot 4HCl$ (292.1) Ber. C 24.67 H 7.59 N 19.19

Gef. C 24.86 H 7.86 N 18.99

Äthan-1.1.2.2-tetraessigsäure-tetraamid: Aus dem Tetramethylester mit methanol. Ammoniak-Lösung erhalten; aus wenig Wasser Schmp. 277° (Zers.).

$C_{10}H_{18}O_4N_4$ (258.3) Ber. C 46.52 H 7.02 N 21.70 Gef. C 45.90 H 6.98 N 21.36

58. Hermann Stetter: Ein neues Prinzip zur Darstellung höhergliedriger Ringsysteme, II. Mittel.*): Ringschluß-Reaktionen bei Sulfonamiden des 2,2'-Diamino-diphenyls

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 27. Oktober 1952)

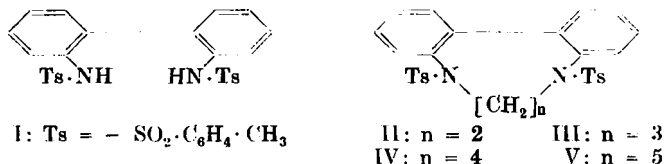
Im *N,N'*-Ditosyl-2,2'-diamino-diphenyl liegen ähnliche sterische Verhältnisse vor wie beim *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamin. Durch Kondensation der Dinatrium-Verbindung mit α,ω -Dibrom-paraffinen konnten daher auch hier Ringsysteme mit 8, 9, 10 und 11 Ringgliedern ohne Anwendung des Verdünnungsprinzips erhalten werden. Die hydrierende Abspaltung der *p*-Toluolsulfonsäure-Reste mit Natrium in *n*-Butanol ergab die freien cyclischen Amine.

Auf der Suche nach Verbindungen, bei welchen ähnliche sterische Verhältnisse wie bei den Sulfonsäure-Derivaten der aromatischen *o*-Diamine vorliegen, wurden auch Sulfonamide des 2,2'-Diamino-diphenyls für Ringschluß-Reaktionen herangezogen.

Betrachtet man die sterischen Verhältnisse bei den Sulfonsäure-Derivaten des 2,2'-Diamino-diphenyls, so kann auch hier damit gerechnet werden, daß eine sterische Hinderung für bestimmte Alkylierungen auftritt, ähnlich wie es für die Sulfonamide des *o*-Phenylendiamins in der I. Mitteilung beschrieben wurde*). So läßt sich auf Grund der Modellbetrachtung erwarten, daß auch hier die Bildung von Polykondensaten bei der Kondensation der Dinatrium-Verbindung mit α,ω -Dihalogen-Verbindungen sterisch stark behindert ist. Das bedeutet aber, daß die Ringschluß-Reaktion aus sterischen Gründen vor der Bildung von Polykondensaten bevorzugt sein muß. Es war also mit der Möglichkeit der Bildung höhergliedriger Ringsysteme ohne Anwendung des Verdünnungsprinzips zu rechnen.

*) I. Mittel.: Chem. Ber. 86. 197 [1953].

Zur experimentellen Überprüfung dieser theoretischen Voraussagen wurde *N,N'*-Ditosyl-2,2'-diamino-diphenyl (I) dargestellt und die Dinatrium-Verbindung mit α,ω -Dibromiden zur Reaktion gebracht. Beim Erhitzen mit 1,2-Di-



brom-äthan in siedendem *n*-Butanol war nach 50 Stdn. die alkalische Reaktion verschwunden. Der erwartete 8-Ring, das *N,N'*-Ditosyl-*N,N'*-äthylen-2,2'-diamino-diphenyl (II), konnte in 42-proz. Ausbeute isoliert werden.

Unter den gleichen Versuchsbedingungen wurde mit 1,3-Dibrom-propan *N,N'*-Ditosyl-*N,N'*-trimethylen-2,2'-diamino-diphenyl(III) in 45-proz. Ausbeute erhalten. Die Reaktionszeit beträgt hier 15 Stunden.

Die Ringsysteme mit 10 und 11 Ringgliedern, *N,N'*-Ditosyl-*N,N'*-tetra- bzw. -pentamethylen-2,2'-diamino-diphenyl (IV bzw. V), konnten ebenfalls mit Ausbeuten von 36% und 30% d.Th. erhalten werden. Die Reaktionszeiten betragen 6 und 9 Stunden.

In allen Fällen konnten in Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen keine Polykondensate beobachtet werden. Als Nebenprodukte traten lediglich alkalilösliche Verbindungen auf.

Der Versuch, in gleicher Weise durch Kondensation von I mit 1.6-Dibrom-hexan den 12-Ring zu erhalten, führte dagegen nicht zum Ziel. Es wurden lediglich Kondensationsprodukte erhalten, die in wäßrigem Alkali löslich sind. Der Ringschluß konnte also nicht stattgefunden haben. Für die Einführung der Hexamethylen-Kette besteht offenbar eine sterische Hinderung.

Es wurde nun untersucht, ob die Einführung des räumlich kleineren Methansulfonyl-Restes in das Molekül des 2,2'-Diamino-diphenyls ähnlich wie im Falle des *o*-Phenylendiamins den Ringschluß zum 12-Ring ermöglicht.

Als die Dinatrium-Verbindung des *N,N'*-Dimesyl-2,2'-diamino-diphenyls (I; $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2$ statt Ts) mit 1,6-Dibrom-hexan umgesetzt wurde, konnte die Bildung des *N,N'*-Dimesyl-*N,N'*-hexamethylen-2,2'-diamino-diphenyls nicht beobachtet werden. Es scheint also auch in diesem Falle eine sterische Hinderung für die Einführung der Hexamethylen-Kette zu bestehen.

Die Abspaltung der *p*-Toluolsulfonyl-Reste aus den cyclischen Ditosyl-Verbindungen gelang mit Säuren infolge der Unlöslichkeit dieser Verbindungen nicht. Die freien cyclischen Amine (III bis V; H statt Ts) konnten jedoch mit Ausnahme des 8-Ringes durch hydrierende Spaltung der Ditosyl-Verbindungen mit Natrium in *n*-Butanol in 80–90-proz. Ausbeute erhalten werden.

Der Versuch, durch hydrierende Spaltung von *N.N'*-Ditosyl-*N.N'*-äthylen-2,2'-diamino-diphenyl(II) zum freien cyclischen Amin zu gelangen, führte dagegen nur zu undefinierten Reaktionsprodukten. Es gelang nicht, aus dem Reaktionsgemisch das cyclische Amin in reiner Form zu isolieren. Es hat den Anschein, als hätte in diesem Falle eine teilweise Hydrierung der Benzolkerne stattgefunden, da das Reaktionsprodukt im Gegensatz zu den schön kristallisierten cyclischen Aminen sich ölig abscheidet und auch keine einheitlichen Salze bildet.

Beschreibung der Versuche

N.N'-Ditosyl-2.2'-diamino-diphenyl (I): Zu einer Lösung von 18.4 g (0.1 Mol) 2.2'-Diamino-diphenyl, das durch Reduktion von 2.2'-Dinitro-diphenyl nach Le Fèvre¹⁾ dargestellt wurde, in 50 ccm absol. Pyridin gibt man unter Umschütteln allmählich eine Lösung von 38 g (0.2 Mol) *p*-Toluol-sulfochlorid in 100 ccm absol. Pyridin. Die Temperatur des Reaktionsgemisches soll ohne äußere Kühlung 70° nicht überschreiten. Nach dem Stehenlassen des Reaktionsgemisches über Nacht bei Zimmertemperatur trägt man es unter Rühren in 600 ccm 15-proz. Salzsäure ein und rührt so lange, bis die ausgeschiedene Masse sich verfestigt hat. Das Rohprodukt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und zweimal aus wenig Eisessig umkristallisiert. Ausb. 45.5 g (92.3% d.Th.); Schmp. 171° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, wenig in Äthanol, *n*-Butanol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Wasser.

$C_{26}H_{24}O_4N_2S_2$ (492.6) Ber. C 63.37 H 4.91 N 5.69 Gef. C 63.39 H 4.91 N 5.47

N.N'-Ditosyl-*N.N'*-äthylen-2.2'-diamino-diphenyl (II): In einem Zweihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler löst man 0.92 g (0.04 Grammatom) Natrium in 50 ccm siedenden *n*-Butanol und gibt zu der siedenden Lösung unter Rühren eine heiße Lösung von 9.9 g (0.02 Mol) *N.N'*-Ditosyl-2.2'-diamino-diphenyl (I) in 170 ccm *n*-Butanol. Das Gemisch wird 15 Min. unter Rückfluß und Rühren erhitzt. Darauf werden 4.5 g (0.024 Mol) 1.2-Dibrom-äthan zugesetzt und das Erhitzen und Rühren bis zum Verschwinden der alkal. Reaktion fortgesetzt (etwa 50 Stdn.). Nach dem Stehenlassen im Eisschrank werden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert, mit *n*-Butanol und Petroläther gewaschen und auf der Nutsche getrocknet. Durch Auswaschen mit Wasser entfernt man darauf das vorhandene Natriumbromid und kristallisiert den Rückstand aus Eisessig um. Ausb. 4.4 g (42.3% d.Th.); Schmp. 247° (korr.). Wenig löslich in Eisessig, schwer in Chloroform, Äthanol, *n*-Butanol und Benzol.

$C_{28}H_{26}O_4N_2S_2$ (518.6) Ber. C 64.84 H 5.05 N 5.40 Gef. C 64.92 H 5.27 N 5.22

Bei den folgenden Präparaten wurden die Kondensation und die Aufarbeitung wie vorstehend beschrieben durchgeführt.

N.N'-Ditosyl-*N.N'*-trimethylen-2.2'-diamino-diphenyl (III): Aus 0.92 g (0.04 Grammatom) Natrium in 50 ccm *n*-Butanol, 9.9 g (0.02 Mol) *N.N'*-Ditosyl-2.2'-diamino-diphenyl in 170 ccm *n*-Butanol und 4.9 g (0.024 Mol) 1.3-Dibrom-propan; Kochzeit etwa 15 Stunden. Ausb. 4.7 g (44.6% d.Th.); Schmp. 247° (korr.). Wenig löslich in Eisessig, schwer in Chloroform, Äthanol, *n*-Butanol und Benzol.

$C_{29}H_{28}O_4N_2S_2$ (532.7) Ber. C 65.39 H 5.30 N 5.26 Gef. C 65.41 H 5.52 N 5.22

N.N'-Ditosyl-*N.N'*-tetramethylen-2.2'-diamino-diphenyl (IV): Aus 0.92 g (0.04 Grammatom) Natrium in 50 ccm *n*-Butanol, 9.9 g (0.02 Mol) *N.N'*-Ditosyl-2.2'-diamino-diphenyl in 170 ccm *n*-Butanol und 5.2 g (0.024 Mol) 1.4-Dibrom-butan. Kochzeit etwa 6 Stunden. Ausb. 3.8 g (35.8% d.Th.); Schmp. 257° (korr.). Wenig löslich in Eisessig, schwer in Äthanol, *n*-Butanol, Chloroform und Benzol.

$C_{30}H_{30}O_4N_2S_2$ (546.7) Ber. C 65.91 H 5.53 N 5.13 Gef. C 65.65 H 5.53 N 4.99

N.N'-Ditosyl-*N.N'*-pentamethylen-2.2'-diamino-diphenyl (V): Aus 0.92 g (0.04 Grammatom) Natrium in 50 ccm *n*-Butanol, 9.9 g (0.02 Mol) *N.N'*-Ditosyl-2.2'-diamino-diphenyl in 170 ccm *n*-Butanol und 5.5 g (0.024 Mol) 1.5-Dibrom-pentan; Kochzeit etwa 9 Stunden. Ausb. 3.4 g (30.4% d.Th.); Schmp. 245° (korr.). Wenig löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in Äthanol, *n*-Butanol und Benzol.

$C_{31}H_{32}O_4N_2S_2$ (560.7) Ber. C 66.40 H 5.75 N 5.00 Gef. C 66.10 H 5.81 N 4.90

Versuch der Kondensation von 9.9 g (0.02 Mol) *N.N'*-Ditosyl-2.2'-diamino-diphenyl in 170 ccm *n*-Butanol mit 5.9 g (0.024 Mol) 1.6-Dibrom-hexan und 0.92 g (0.04 Grammatom) Natrium in 50 ccm *n*-Butanol: Kochzeit bis zum Verschwinden der alkal. Reaktion etwa 12 Stunden. Da der ausgefallene Niederschlag in wäßrigem Alkali vollständig löslich ist, kann nicht das der Verbindung V analoge Ringsystem (*n*=6) vorliegen.

¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1929, 736.

N.N'-Dimesyl-2.2'-diamino-diphenyl (I; $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2$ statt Ts): Zu einer Lösung von 18.4 g (0.1 Mol) 2.2'-Diamino-diphenyl in 120 ccm absol. Pyridin gibt man unter Rühren und Eiskühlung aus einem Tropftrichter allmählich 23 g (0.2 Mol) Methansulfocchlorid hinzu. Darauf läßt man das Reaktionsgemisch über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Beim Eintragen des Reaktionsgemisches in 600 ccm 10-proz. Salzsäure scheidet sich das Reaktionsprodukt ab. Nach 3stdg. Stehenlassen saugt man das Reaktionsprodukt auf der Nutsche ab und wäscht mit Wasser. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig erhält man 29.5 g (86.6% d.Th.) *N.N'*-Dimesyl-2.2'-diamino-diphenyl vom Schmp. 231° (korr.). Schwer löslich in Chloroform, Äthanol, *n*-Butanol, Eisessig und Benzol.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$ (340.4) Ber. C 49.39 H 4.74 N 8.23 Gef. C 49.23 H 4.68 N 8.02

Versuche einer Kondensation von *N.N'*-Dimesyl-2.2'-diamino-diphenyl (I; $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2$ statt Ts) mit 1.6-Dibrom-hexan: Zu einer Lösung von 2.3 g (0.1 Gramm-atom) Natrium in 100 ccm Methanol gibt man 17 g (0.05 Mol) *N.N'*-Dimesyl-2.2'-diamino-diphenyl und erhitzt bis zur klaren Lösung unter Rückfluß. Nach Zugabe von 12 g (0.05 Mol) 1.6-Dibrom-hexan wurde 70 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung ergab nur alkalilösliche Reaktionsprodukte.

Hydrierende Abspaltung der *p*-Toluolsulfonyl-Reste: In einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben gibt man zu einem siedenden Gemisch von 3 g des feingepulverten Sulfonamids und 100 ccm *n*-Butanol 5 g Natrium und erhitzt die Lösung bis zum Verschwinden des Natriums unter Rückfluß. Darauf gibt man nochmals 2 g Natrium hinzu und verfährt in der gleichen Weise. Während der Hydrierung geht die zuerst ungelöste Verbindung in Lösung. Nach beendeter Hydrierung gibt man zu der noch heißen Lösung allmählich durch den Kühler 100 ccm dest. Wasser und läßt erkalten. Die Butanol-Schicht wird abgetrennt und zweimal mit 70 ccm Wasser gewaschen. Darauf schüttelt man die Butanol-Schicht mit 60 ccm verd. Salzsäure aus. Die wäßr. Schicht muß deutlich sauer reagieren. Sie wird abgetrennt und zweimal zur Entfernung von gelöstem Butanol mit Äther extrahiert. Der gelöste Äther wird durch Einleiten eines Luftstromes entfernt. Unter Kühlung mit Eis und Rühren versetzt man die salzsaure Lösung allmählich mit Ammoniak bis zur deutlich alkal. Reaktion. Dabei scheidet sich das Amin als teilweise kristalliner Niederschlag ab. Nach 3stdg. Stehenlassen wird der Niederschlag abfiltriert und aus wenig Methanol umkristallisiert (Eiskühlung).

Es wurden folgende Präparate dargestellt:

N.N'-Trimethylen-2.2'-diamino-diphenyl: Ausb. 1.0 g (79.3% d.Th.); Schmp. 117° (korr.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (224.3) Ber. C 80.32 H 7.19 N 12.49 Gef. C 80.08 H 7.15 N 12.31

N.N'-Tetramethylen-2.2'-diamino-diphenyl: Ausb. 1.1 g (84.7% d.Th.); Schmp. 156° (korr.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (238.3) Ber. C 80.64 H 7.60 N 11.76 Gef. C 80.62 H 7.46 N 11.50

N.N'-Pentamethylen-2.2'-diamino-diphenyl: Ausb. 1.2 g (88.8% d.Th.); Schmp. 76° (korr.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (252.4) Ber. C 80.91 H 7.99 N 11.10 Gef. C 80.80 H 8.00 N 10.88