

Reduktion von X. a) 2-(3',4'-Dimethoxyphenyl)-3-nitro-bicyclo[1,2,2]heptan (XV). 8,30 g X (Präparat vom Smp. 95,5–99°) wurden mit 5-proz. Pd-Kohle in Methanol hydriert. Nach Aufnahme von 1,0 Mol. H₂ erfolgte keine weitere Reduktion mehr. Das wie üblich isolierte Produkt erstarrte nach einiger Zeit kristallin und wurde aus Methanol umkristallisiert, wonach es einen Smp. von 62–65° zeigte.

b) 2-(3',4'-Dimethoxyphenyl)-3-amino-bicyclo[1,2,2]heptan (XIV): Die erhaltenen 5,13 g vorstehender Verbindung vom Smp. 62–65° wurden in abs. Alkohol mit 5-proz. Pd-Kohle bei 80° weiterhydriert. Nach Aufnahme von 3,0 Mol. H₂ im Verlaufe von 8 Std. war die Reduktion beendet. Die flüssige Base wurde wie XIII (siehe oben) ins Hydrochlorid übergeführt und letzteres aus Alkohol-Aceton umkristallisiert, wobei man 3,2 g Kristalle vom Smp. 213–214° erhielt.

C₁₅H₂₁O₂N, HCl (283,7) Ber. Cl- 12,64% Gef. Cl- 12,45%

ZUSAMMENFASSUNG

Menthofuran (I) geht mit Nitroalkenen und Azodicarbonsäure-diäthylester die DIELS-ALDER-Reaktion ein. Furan selbst reagiert unter den gleichen Bedingungen nicht. Die höhere Reaktionsfähigkeit von I im Vergleich zu Furan steht im Einklang mit Unterschieden beider Verbindungen im IR.-Spektrum und der Molekularrefraktion.

Forschungsabteilung der SIEGFRIED AG, Zofingen

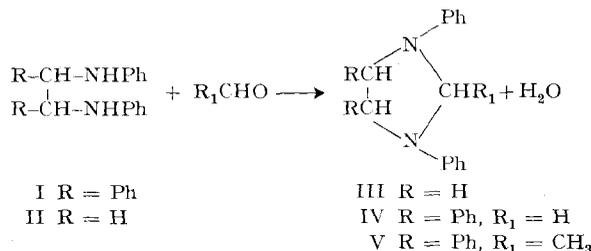
73. Action des aldéhydes formique et acétique sur les *d, l*- et *méso*-dianilino-1, 2-diphényl-1, 2-éthanes¹⁾

par R. Jaunin

(11 I 60)

Dans une précédente communication²⁾, nous avons décrit une méthode permettant de séparer aisément, sous forme de complexes avec le diméthylformamide, les deux diastéro-isomères du dianilino-1, 2-diphényl-1, 2-éthane (I). Le présent travail constitue la première partie d'une étude générale de l'action des aldéhydes sur le composé I et ses dérivés.

On sait depuis longtemps que le dianilino-1, 2-éthane (II) se condense avec les aldéhydes, mais non avec les cétones, pour donner des diphényl-1, 3-imidazolidines (III)³⁾:



D'après WANZLICK & LÖCHEL⁴⁾, cette réaction s'effectue particulièrement bien dans le méthanol additionné d'un peu d'acide acétique: la condensation est alors si

¹⁾ Communication préliminaire: *Chimia* 13, 371 (1959).

²⁾ *Helv.* 39, 111 (1956).

³⁾ F. Moos, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 732 (1887).

⁴⁾ H. W. WANZLICK & W. LÖCHEL, *Chem. Ber.* 86, 1463 (1953).

rapide que, le plus souvent, le dérivé cristallise déjà après quelques secondes. Comme, de plus, les diphényl-1,3-imidazolidines présentent des points de fusion bien définis, WANZLICK & LÖCHEL ont préconisé l'emploi du dianilino-1,2-éthane comme réactif pour la caractérisation des aldéhydes en présence de cétones.

Nous avons d'abord constaté que, dans le méthanol additionné d'un peu d'acide acétique, les deux formes du composé I ne réagissent ni avec l'aldéhyde formique, ni avec l'aldéhyde acétique. Pour qu'une réaction se produise, le milieu doit être fortement acétique et, après de nombreux essais, le mélange acide acétique-acétone 1:1 a été choisi comme solvant⁵⁾. Dans ces conditions, la réaction de condensation se fait en quelques minutes à la température ordinaire, et il suffit d'ajouter de l'eau pour faire précipiter, à l'état pratiquement pur et avec un rendement quantitatif, le dérivé imidazolidinique de l'aldéhyde⁶⁾. Les deux formes *d,l* et *méso* du composé I ont ainsi donné avec l'aldéhyde formique resp. les *d,l*- et *méso*-tétraphényl-1,3,4,5-imidazolidines (*d,l*-IV et *méso*-IV). De même, avec l'aldéhyde acétique, nous avons obtenu, à partir de *d,l*-I, le dérivé méthylé *d,l*-V et, à partir de *méso*-I, les deux formes épimères du dérivé méthylé *méso*-V (forme α : F. 180° et forme β : F. 166°).

Les configurations des épimères α -*méso*-V et β -*méso*-V peuvent être déduites des observations suivantes:

1° Les deux épimères sont équilibrés très rapidement dans les conditions utilisées pour leur préparation (acide acétique-acétone 1:1, température ordinaire); comme, à l'équilibre, le mélange contient environ trois quarts de forme α et un quart de forme β , le composé α doit être l'isomère le plus stable du point de vue thermodynamique. D'autre part, en construisant les modèles moléculaires des deux épimères, à l'aide des calottes atomiques de STUART & BRIEGLER, on constate que les deux groupes N-phényle doivent, pour des raisons d'ordre stérique, se trouver l'un et l'autre en position *trans* par rapport au groupe C-phényle voisin; il en résulte que le groupe méthyle doit lui-même se trouver, soit en position *trans*, soit en position *cis*, par rapport aux deux groupes N-phényle. Or, la première possibilité correspond manifestement à une structure plus stable que la seconde; l'isomère α aurait donc la configuration *trans*, et l'isomère β , la configuration *cis*:

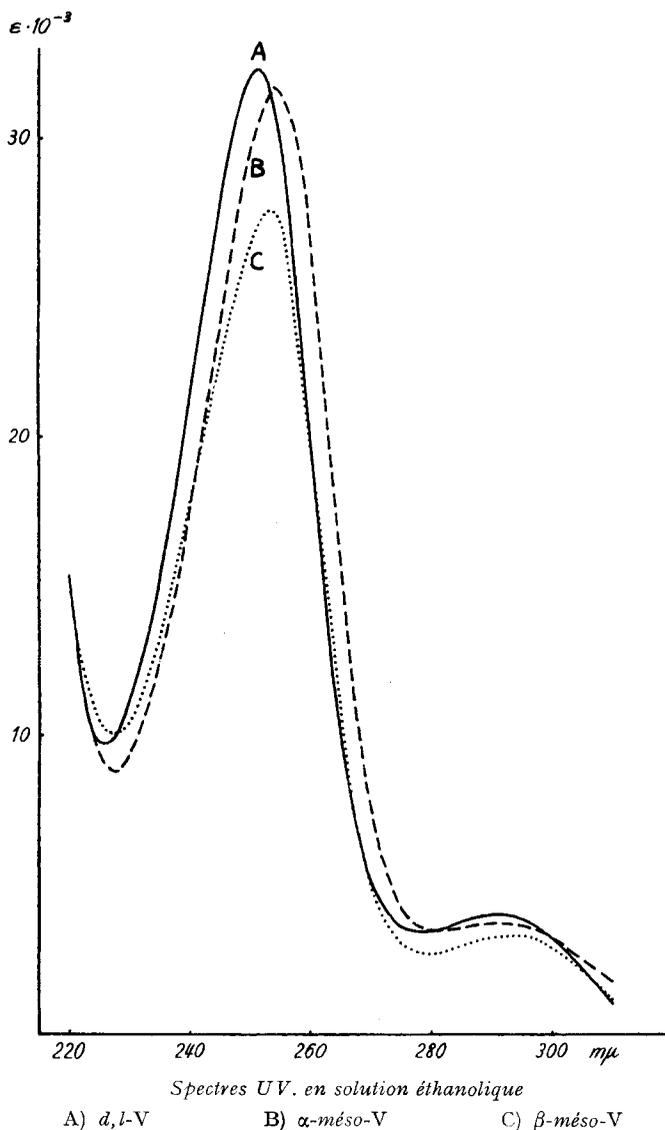


2° Un examen plus attentif des modèles moléculaires révèle l'existence, dans le cas de l'isomère β uniquement, d'un empêchement stérique dû à la proximité du

⁵⁾ L'acide acétique pur convient moins bien, car le composé I s'altère assez rapidement dans ce solvant; en revanche, nous avons obtenu également de bons résultats dans un mélange acide acétique-éthanol 1:1; nous avons constaté, d'autre part, que la présence d'une petite quantité d'eau ne gêne pas.

⁶⁾ Dans le cas de l'aldéhyde acétique, il est possible d'accélérer encore la réaction en ajoutant un peu d'acide sulfurique ou un autre acide fort; en revanche, dans le cas de l'aldéhyde formique, l'addition d'un acide fort n'est pas à recommander, car il se produit alors des réactions de substitution sur les noyaux aromatiques.

groupe méthyle et des deux groupes N-phényle. On constate, en particulier, une torsion appréciable de l'une, sinon des deux liaisons N-Ph; il en résulte vraisemblablement une certaine inhibition stérique de la résonance et, par conséquent, une



diminution de l'intensité de la bande K du spectre ultraviolet⁷⁾. Or, cette hypothèse a été vérifiée par l'expérience: tandis que les spectres des composés *d,l*-V et α -*méso*-V sont presque superposables, le spectre du composé β -*méso*-V présente un maximum

⁷⁾ Cf. M. S. NEWMAN, *Steric Effects in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York 1956, p. 483.

d'absorption sensiblement moins élevé (fig.); les configurations données ci-dessus sont donc confirmées.

Les diphényl-1,3-imidazolidines (III) sont déjà hydrolysées à la température ordinaire dans l'acide chlorhydrique à 10%⁴⁾; on peut ainsi régénérer très facilement le dianilino-éthane et l'aldéhyde initial. Les tétraphényl-1,3,4,5-imidazolidines (IV et V), au contraire, sont stables dans les mêmes conditions; cette différence de comportement peut s'expliquer a) par le fait que, probablement pour des raisons d'ordre stérique, les composés IV et V sont pratiquement neutres, et b) par le fait que les chlorhydrates des bases *d,l*-I et *méso*-I sont peu solubles dans l'eau. Nous avons constaté, en revanche, que les composés IV et V réagissent facilement avec l'acide sulfurique dans l'éthanol bouillant, mais nous n'avons pas obtenu de base *d,l*-I ou *méso*-I, car ces composés sont eux-mêmes dégradés très rapidement par ce réactif. Finalement, nous avons réussi à hydrolyser le composé *d,l*-V en agitant une solution étherée de ce corps avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 20%; nous avons ainsi obtenu, avec un rendement satisfaisant, le chlorhydrate de la base *d,l*-I⁸⁾.

Un mémoire ultérieur sera consacré à l'emploi du *d,l*-dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthane pour la caractérisation des aldéhydes.

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE de l'appui qu'il a bien voulu nous accorder.

Partie expérimentale. — Tous les F. ont été déterminés sur la platine chauffante de KOFLER et sont corrigés. Les microanalyses ont été effectuées par M. le Dr K. EDER, Ecole de Chimie, Genève.

1. *d,l*-Tétraphényl-1,3,4,5-imidazolidine (*d,l*-IV). On dissout 1 g (2,75 mmoles) de *d,l*-dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthane F. 146–149°⁹⁾ dans 25 ml d'acétone¹⁰⁾, ajoute successivement 25 ml d'acide acétique glacial¹⁰⁾ et 0,5 ml d'une solution aqueuse à 38% d'aldéhyde formique (env. 6 mmoles), et laisse reposer 10 min à la température ordinaire (20–22°). On précipite alors le produit de condensation en introduisant graduellement et sous agitation 50 ml d'eau; après 2–3 h, on filtre et lave avec beaucoup d'eau. F. du produit brut: 140–142°; rendement quantitatif. On cristallise dans l'éthanol: paillettes incolores, F. 149–150°, très solubles dans l'éther, l'acétone, le chloroforme et le benzène, assez solubles dans l'éthanol bouillant.

$C_{27}H_{24}N_2$ Ca¹⁰ C 86,13 H 6,43 N 7,44% Tr. C 86,14 H 6,35 N 7,62%

2. *méso*-Tétraphényl-1,3,4,5-imidazolidine (*méso*-IV). On traite, comme ci-dessus, 1 g de *méso*-dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthane par 0,5 ml d'une solution aqueuse à 38% d'aldéhyde formique: un précipité volumineux se sépare presque instantanément. Après 10 min à 20–22°, on introduit 25 ml d'eau et laisse reposer 2–3 h. F. du produit brut: 185–187°; rendement quantitatif. On cristallise dans l'éthanol absolu: fines aiguilles soyeuses, F. 188–189°, très solubles dans le chloroforme et le benzène, assez solubles dans l'éther et l'acétone, peu solubles dans l'éthanol même bouillant.

$C_{27}H_{24}N_2$ Calc. C 86,13 H 6,43 N 7,44% Tr. C 86,13 H 6,45 N 7,56%

⁸⁾ Traités dans les mêmes conditions, les composés *d,l*-IV, *méso*-IV et *méso*-V n'ont pas réagi.

⁹⁾ Dans notre précédent mémoire²⁾, nous avons formulé l'hypothèse que le F. étalé de ce produit (recristallisé dans le butanol-1) est dû à la présence d'une impureté (isomère *méso*). Actuellement, nous pensons qu'il s'agit plutôt d'un cas de polymorphisme; en effet: a) ce produit peut être transformé quantitativement en *d,l*-IV et *d,l*-V; b) le produit régénéré à partir de *d,l*-V pur possède le même F. étalé (voir ci-dessous); c) le F. du produit tend à s'élever lorsque la chauffe est plus lente; d) en recristallisant le produit dans l'éthanol dilué, on obtient, à côté de cristaux massifs F. 140–143°, de fines aiguilles F. 135–136° qui, après quelques h à l'étuve à 120°, présentent un F. de 153–154°.

¹⁰⁾ Produit *puriss.* FLUKA A.G., Buchs.

3. *d,l*-Méthyl-2-tétraphényl-1,3,4,5-imidazolidine (*d,l*-V). – *Méthode a*): On dissout 1 g (2,75 mmoles) de *d,l*-dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthane F. 146–149⁹⁾ dans 25 ml d'acétone¹⁰⁾, ajoute successivement 25 ml d'acide acétique glacial¹⁰⁾ et 0,25 ml d'acétaldéhyde¹⁰⁾ (env. 4,5 mmoles), puis laisse reposer 10 min à 20–22°. On introduit alors très graduellement et en frottant avec une baguette de verre 50 ml d'eau: le produit de condensation se sépare sous forme microcristalline. Après 10–12 h de repos¹¹⁾, on filtre et lave avec beaucoup d'eau. Rendement quantitatif d'un produit pratiquement pur, F. 159–160°. Le produit pour l'analyse a été recristallisé dans l'éthanol absolu: paillettes rectangulaires, F. 160–161°, très solubles dans l'acétone, le chloroforme et le benzène, assez solubles dans l'éther, l'hexane et l'éthanol bouillants.

$C_{28}H_{26}N_2$ Calc. C 86,12 H 6,71 N 7,18% Tr. C 86,27 H 6,84 N 7,43%

Méthode b): On dissout 1 g de *d,l*-dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthane dans 25 ml d'acétone, ajoute d'abord 25 ml d'une solution 0,1 N d'acide sulfurique dans l'acide acétique glacial, puis 0,25 ml d'acétaldéhyde, et laisse reposer 2 min à 20–22°. On procède ensuite comme dans la méthode a); rendement quantitatif d'un produit F. 159–160°.

4. *méso*-Méthyl-2-tétraphényl-1,3,4,5-imidazolidine (*méso*-V). On procède comme dans la méthode a) ci-dessus, mais en prenant la quantité double d'acétaldéhyde; 1 g de *méso*-dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthane donne 1,05 g de produit brut.

Séparation des épimères de V: On dissout 1,05 g de produit brut dans 50 ml d'hexane bouillant et abandonne 24 h à la température ordinaire en évitant d'agiter la solution: la forme α cristallise lentement en gros polyèdres que l'on essore (filtrat A) et lave avec un peu d'hexane. Rendement: 0,49–0,50 g d'épimère α pratiquement pur, F. 177–179°.

Le filtrat A, évaporé à sec sous pression réduite, donne un résidu que l'on reprend dans 25 ml d'éthanol absolu bouillant; par refroidissement, il apparaît un précipité volumineux que l'on essore après 3–4 h (filtrat B) et lave avec un peu d'éthanol. Rendement: 0,22–0,23 g d'épimère β , F. 161–163°; après une recristallisation dans l'éthanol absolu, F. 163–164° (env. 0,20 g).

Par évaporation à sec du filtrat B et reprise du résidu dans 10 ml d'hexane bouillant, on obtient encore 0,19–0,20 g d'épimère α , F. 174–178°¹²⁾; après une recristallisation dans l'hexane, F. 178–180° (0,13 0,14 g).

Pour l'analyse, les deux épimères ont été recristallisés dans l'éthanol absolu:

Épimère α : plaques hexagonales, F. 179–180°, très solubles dans le chloroforme et le benzène, assez solubles dans l'éther et l'acétone, assez peu solubles dans l'hexane et l'éthanol bouillants.

$C_{28}H_{26}N_2$ Calc. C 86,12 H 6,71 N 7,18% Tr. C 86,22 H 6,67 N 7,33%

Épimère β : fines aiguilles, parfois paillettes allongées, F. 165–166°, très solubles dans l'acétone, le chloroforme et le benzène, assez solubles dans l'éther, l'hexane et l'éthanol bouillants.

$C_{28}H_{26}N_2$ Calc. C 86,12 H 6,71 N 7,18% Tr. C 86,19 H 6,68 N 7,28%

5. *Épimérisation du composé méso-V*. On dissout 1 g de l'un ou l'autre des deux épimères α - et β -*méso*-V dans 25 ml d'acétone¹⁰⁾, ajoute 25 ml d'acide acétique glacial¹⁰⁾, laisse 10 min à la température ordinaire et précipite par adjonction de 50 ml d'eau. En séparant les deux formes comme ci-dessus, on obtient, quel que soit l'épimère mis en réaction, env. 0,6 g de forme α , F. 178–180°, et env. 0,2 g de forme β , F. 163–164°.

6. *d,l*-Dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthane (*d,l*-I) à partir de méthyl-2-tétraphényl-1,3,4,5-imidazolidine (*d,l*-V). On place 1 g du composé *d,l*-V dans un flacon à pression de 500 ml, ajoute 60 ml d'éther et agite quelques min jusqu'à dissolution complète. On introduit alors 2,5 g de chlorure de sodium et 60 ml d'acide chlorhydrique à 20%, ferme hermétiquement le flacon et secoue mécaniquement durant 1 h (apparition d'un précipité volumineux de *d,l*-I, HCl déjà après quelques min). On essore, lave à l'éther, met en suspension dans 75 ml d'éthanol et traite par 10 ml d'ammoniaque 2 N; on porte ensuite à l'ébullition (dissolution complète de *d,l*-I, HCl), ajuste le pH à 8 en introduisant env. 1 ml d'ammoniaque 2 N, puis ajoute de l'eau goutte à goutte jusqu'à l'obtention d'un trouble (le chlorure de sodium doit être dissous). Après 12 h de repos, le précipité cristallin est essoré, lavé à l'eau, séché et recristallisé une fois dans le butanol-1; rendement: 0,49–0,51 g d'un produit de F. 146–149°, non abaissé par adjonction de *d,l*-I authentique.

¹¹⁾ Si on ne laisse reposer que 3–4 h, le rendement est un peu plus faible (94–95%).

¹²⁾ En traitant le nouveau filtrat de la même manière que le filtrat A, on n'obtient généralement qu'un mélange des deux épimères.

SUMMARY

Formaldehyde and acetaldehyde react with either *d,l*- or *meso*-1,2-dianilino-1,2-diphenyl-ethane (I) in acetic acid-acetone solution at room temperature to give quantitatively the tetraphenylimidazolidines IV and V.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université

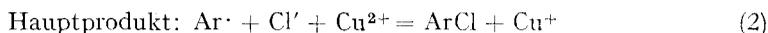
74. Reaktionen mit ^{15}N . XXXIII. Zur Bildung von *p*-Azotoluol bei der Sandmeyer-Reaktion¹⁾

von Klaus Glusius und Fritz Endtinger

(15. I. 60)

Die Bildung von Azoverbindungen als Nebenprodukte der SANDMEYER-Reaktion ist in den letzten Jahren wiederholt Gegenstand des Interesses gewesen. Sie wird in bemerkenswerter Weise durch positive Substituenten befördert, durch negative aber weitgehend unterdrückt. PFEIL & VELTEN brachten ihre Entstehung mit dem Auftreten eines Kupfersalzes $[\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N}:\text{Cu}_2\text{Cl}_2] \text{Cl}$ oder eines Primärkomplexes $\text{Ar}-\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{N} | \text{CuCl}$ in Zusammenhang, von denen je zwei unter Stickstoffabspaltung unmittelbar die Azoverbindung liefern können²⁾. COWDRY & DAVIES formulierten ein Komplex-Ion $[(\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N})_2\text{CuCl}_2]^+$, das neben den üblichen Produkten der SANDMEYER-Reaktion auch die Arylazoverbindung geben sollte³⁾. WATERS hat mit seinen Mitarbeitern einen Einelektronen-Mechanismus besonders nachdrücklich in den Vordergrund gerückt. Danach liegt das Redoxpotential des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Systems mit 0,17 Volt gerade richtig, um das Aryldiazoniumkation zu entladen⁴⁾. Das gebildete Radikal spaltet Stickstoff ab und reagiert in verschiedener Richtung weiter.

Wir schreiben die Umsetzungen sogleich für den in der vorliegenden Arbeit behandelten Fall hin, dass das Arylamin mit markierter salpetriger Säure diazotiert wird:



Dieser Radikalmechanismus erklärt das reaktionskinetische und Polymerisationen auslösende Verhalten von «SANDMEYER-Systemen» recht gut. Wir hielten es jedoch nicht für überflüssig nachzuweisen, dass in der Azoverbindung wirklich dieselbe Anordnung der Stickstoffatome vorliegt wie im Diazoniumkation. Wenn

1) ^{15}N -Reaktionen XXXII, *Helv.* 42, 739 (1959).

2) E. PFEIL & O. VELTEN, *Liebigs Ann. Chem.* 562, 163 (1949); 565, 183 (1949).

3) W. A. COWDRY & D. S. DAVIES, *Quarterly Reviews* 6, 374 (1952).

4) K. H. SAUNDERS & W. A. WATERS, *J. chem. Soc.* 1946, 1154; D. C. NONHEBEL & W. A. WATERS, *Proc. Roy. Soc. A* 242, 16 (1957).