

Untersuchungen über cyclische Azomethinderivate

(440. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen*)

Von HANS KRÄSSIG** und HELMUT RINGSDORF***

(Eingegangen am 4. August 1956)

ZUSAMMENFASSUNG:

Bei der Darstellung von Hexahydrotriazinderivaten wurden im Falle des trimeren Methylenanilins, des trimeren Methylen-p-chloranilins und des trimeren Methylen-p-bromanilins je zwei geometrisch isomere Formen isoliert. Umlagerungsbedingungen für die Isomeren werden beschrieben. Von N-alkylierten Hexahydrotriazinen und trimeren Formaldoxinderivaten konnten keine isomeren Formen gefunden werden.

Durch Umsetzung mit Diphenylketen und Isolierung des resultierenden β -Lactams wurde nachgewiesen, daß bei thermischer Aufspaltung des 1,3,5-Triphenyl-hexahydrotriazins monomeres Methylenanilin entsteht.

Makromolekulare Polymerisationsprodukte des Methylenanilins und entsprechende Copolymerisate mit Vinylverbindungen konnten nicht dargestellt werden.

SUMMARY:

Some hexahydrotriazine derivatives have been prepared. Trimeric methylene aniline, trimeric methylene p-chloroaniline and trimeric methylene p-bromoaniline were each obtained in two isomeric forms. Conditions for the conversion of either isomer into the other are described. N-alkylated hexahydrotriazines and trimeric formaldoxime derivatives could not be separated in isomeric forms.

It was shown by the reaction with diphenylketene and isolation of the resulting β -lactam that methylene aniline is split off from 1,3,5-triphenyl hexahydrotriazine upon heating in solution.

Linear polymers of methylene aniline and copolymers with vinyl derivatives could not be obtained.

I. Einleitung

Die Umsetzung von Anilin und seinen Derivaten mit Formaldehyd ist vielfach studiert worden. Der Reaktionsverlauf ist p_H -abhängig. Die Kondensation führt im sauren Medium zu den technisch verwertbaren

* 439. Mitteilung, vgl. Makromolekulare Chem. **21** (1956) 131.

** Seit 1. Mai 1956 Leiter der Grundlagenforschungsabteilung der Industrial Cellulose Research Ltd., Hawkesbury/Ontario, Canada.

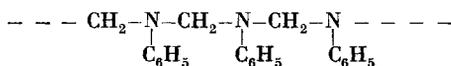
*** Vgl. Diplomarbeit H. Ringsdorf, Freiburg i. Br., 1956.

Anilinoplasten^{1,2)}, die in ihren Eigenschaften nicht mit den unter alkalischen Bedingungen entstehenden Hexahydrotriazinderivaten vergleichbar sind.

Wendet man bei molaren Verhältnissen von Anilin und starker Säure einen Überschuß von Formaldehyd an, so entstehen amorphe, vernetzte Produkte, die nach einem thermischen Härtungsprozeß gute mechanische und elektrische Eigenschaften zeigen. Ähnliche harzartige Produkte bilden sich auch bei der Dehydratisierung von p-Aminobenzylalkohol³⁾. Die in saurem Medium hergestellten Anilinformaldehydkondensate lassen sich teilweise zu p-Toluidin reduzieren. Nach K. Frey¹⁾ haben die nicht vernetzten Anilinoplaste folgende Struktur:



Im Falle einer neutralen bzw. alkalischen Kondensation von Anilin mit Formaldehyd wird dagegen der Phenylkern nicht in den Reaktionsverlauf einbezogen. Die Umsetzung führt mit ca. 90% Ausbeute zu dem gut kristallisierenden 1,3,5-Triphenylhexahydrotriazin. Daneben kann mit ca. 6% Ausbeute eine amorphe Substanz isoliert werden^{4,5)}. Sie ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich und läßt sich wie das kristalline Hexahydrotriazinderivat zu N-Monomethylanilin reduzieren. Unter Berücksichtigung der konstitutionellen Ähnlichkeit des Methylenanilins mit Styrol wurde das amorphe Produkt früher analog dem Polystyrol als Kette formuliert¹⁾:



In der Literatur finden sich weitere Angaben über die Umsetzung von p-substituierten Anilinen mit Formaldehyd. Bischoff und Reinfeld⁶⁾ isolierten z. B. bei der Kondensation von p-Chloranilin mit Formaldehyd in Äthanol zwei analytisch identische Substanzen, deren Schmelzpunkte verschieden waren, deren Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol jedoch denselben Wert ergaben. Es gelang ihnen, durch Erhitzen auf 150–160° C das tiefschmelzende kristalline in das hochschmelzende amorphe Produkt umzuwandeln. Die Annahme einer Isomerie jedoch

¹⁾ K. Frey, *Helv. chim. Acta* **18** (1935) 491 ff.

²⁾ Patente der Firma Kalle & Co.: DRP 95184; 95600; 96851.

³⁾ Patent der Firma Kalle & Co.: DRP 83544.

⁴⁾ B. Tollens, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **17** (1884) 658; W. v. Miller u. J. Plöchl, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **25** (1892) 2028.

⁵⁾ K. Frey, *Helv. chim. Acta* **18** (1935) 492, 493.

⁶⁾ C. A. Bischoff u. F. Reinfeld, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **36** (1903) 41.

lehnten sie ab, da sie beim Kochen der amorphen Substanz in Benzol das kristalline tiefschmelzende 1,3,5-Tri-p-chlorphenylhexahydrotriazin wieder zurückerhielten.

In der vorliegenden Arbeit wurden die neutrale bzw. alkalische Kondensation von Anilin und seinen kernsubstituierten Derivaten mit Formaldehyd und die dabei auftretende Isomerie näher untersucht.

II. Allgemeiner Teil

1. Darstellung der untersuchten Hexahydrotriazine

Anilin, p-Chloranilin und p-Bromanilin wurden in Methanol mit neutraler bzw. schwach alkalischer Formaldehydlösung zu den entsprechenden Hexahydrotriazinderivaten umgesetzt. Alle Rohprodukte konnten in zwei Substanzen getrennt werden. Diese unterscheiden sich stark in ihren physikalischen Eigenschaften, besitzen jedoch dieselbe Reaktionsfähigkeit. Sie reagieren stets so, als ob monomere Methylenaniline vorlägen.

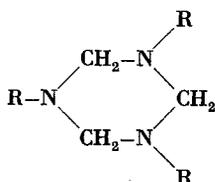
Tabelle 1. Schmelzpunkte, Molekulargewichte und Löslichkeiten der untersuchten Hexahydrotriazinderivate

Produkt	Schmp. °C	Mol.-Gew.	Löslichkeit**)
1,3,5-Triphenylhexahydrotriazin (Ph _t)	145	ber.: 315.4 gef.: 312	II: Chloroform, Dimethylformamid I: Benzol, Dioxan
(Ph _h)	253	ber.: 315.4 gef.: 271 *)	sl: Methanol, Aceton, Äther I: Dimethylformamid bei 100°C, Cyclohexanon
1,3,5-Tri-p-Chlorphenylhexahydrotriazin . . . (Cl-Ph _t)	149	ber.: 418,7 gef.: 410	sl: Benzol, Xylol, Dioxan II: Chloroform, Dimethylformamid
(Cl-Ph _h)	246	ber.: 418,7 gef.: 392	I: Benzol, Dioxan, Petroläther sl: Methanol, Aceton, Äther I: Dimethylformamid bei 100°C sl: Benzol, Dioxan, Xylol
1,3,5-Tri-p-Bromphenylhexahydrotriazin . . . (Br-Ph _t)	169	ber.: 552 gef.: 531	I: Chloroform, Petroläther sl: Methanol, Aceton
(Br-Ph _h)	210	ber.: 552 gef.: 360 *)	unlöslich in den üblichen org. Lösungsmitteln

*) Die zu kleinen Molekulargewichte der hochschmelzenden Produkte erklären sich daraus, daß zu ihrer Bestimmung nur höhersiedende bzw. höherschmelzende Lösungsmittel verwendbar waren.

***) I = löslich, II = leicht löslich, sl = schwer löslich

Sowohl die niederschmelzenden als auch die hochschmelzenden Produkte sind auf Grund ihrer Analysenwerte und Molekulargewichte als Hexahydrotriazinderivate anzusprechen.



R = C₆H₅ (Ph_t, Ph_h)
 R = C₆H₄Cl (Cl-Ph_t, Cl-Ph_h)
 R = C₆H₄Br (Br-Ph_t, Br-Ph_h)

In Tabelle 1 sind die Molekulargewichte, die Schmelzpunkte und die Löslichkeiten der einzelnen Hexahydrotriazinisolomeren zusammengefaßt.

2. Molekulargewichtsbestimmungen

Die Molekulargewichte der N-Triphenylhexahydrotriazine sind abhängig von der Temperatur, bei der sie bestimmt werden. Je nach dem Schmelz- bzw. Siedepunkt der zur Molekulargewichtsbestimmung verwendeten Lösungsmittel findet man mit steigender Temperatur fallende Molekulargewichte. Nur bei Messungen, bei denen die Temperatur 50–70° C nicht überschreitet, werden Werte erhalten, die mit dem Molekulargewicht der trimeren Methylenaniline gut übereinstimmen.

Tabelle 2. Mittelwerte der ebullioskopischen und kryoskopischen Molekulargewichtsmessungen (vgl. S. 176, 178)

Lösungsmittel	1,3,5 Triphenylhexahydrotriazin		1,3,5 Tri-p-Chlorphenylhexahydrotriazin	
	ber.: M = 315,4		ber.: M = 418,7	
	Ph _t	Ph _h	Cl-Ph _t	Cl-Ph _h
	Schmp. 145°C	Schmp. 253°C	Schmp. 149°C	Schmp. 246°C
Benzophenon				
Schmp. 48°C	312	*)	410	*)
Naphthalin				
Schmp. 80,5°C	284	271	371	391
Campher				
Schmp. 178°C	226	230	273	291
Nitrobenzol				
Sdp. 210°C	213	*)	266	*)

*) Wegen zu schlechter Löslichkeit nicht bestimmt.

Beim Aufarbeiten der zur Ebullioskopie benutzten Lösungen konnten in allen Fällen die kristallinen Hexahydrotriazinderivate quantitativ zurückgewonnen werden. Der Abfall des Molekulargewichtes mit steigender

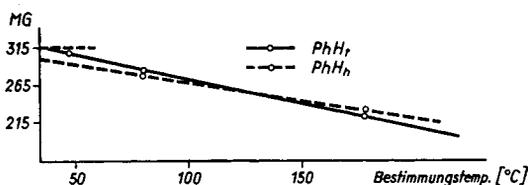
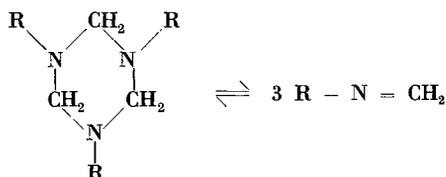


Abbildung 1. Abhängigkeit des Molekulargewichtes des trimeren Methylanilins von der Bestimmungstemperatur.

gender Temperatur ist also durch die Spaltung des Hexahydrotriazinringes in monomere Azomethine bedingt und wird nicht etwa durch den Zerfall in niedrigere Zersetzungsprodukte hervorgerufen.



Es liegt demnach bei höheren Temperaturen ein Gleichgewicht zwischen den Hexahydrotriazinen und den monomeren Azomethinen vor.

3. Umsetzung mit Diphenylketen

Nach H. Staudinger⁷⁾ reagieren Schiff'sche Basen mit Diphenylketen unter Bildung von β -Lactamen. Diese Reaktion erschien geeignet zu prüfen, ob in hochsiedenden Lösungsmitteln tatsächlich ein der obigen Formulierung entsprechendes Gleichgewicht vorliegt.

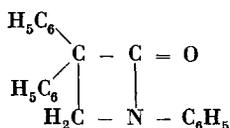
Einen Beweis für diese Auffassung zu erbringen, war sowohl für den bis heute noch unklaren Bildungsmechanismus als auch zur Erklärung der Umlagerung der isomeren Hexahydrotriazinderivate (vgl. S. 169) von Bedeutung.

Die Anlagerung von Diphenylketen an das beim thermischen Zerfall von 1,3,5-Tri-phenylhexahydrotriazin in Lösung entstehende Methylanilin verlief anfangs nicht so glatt wie erwartet. Die Trennung des ent-

⁷⁾ H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **40** (1907) 1147.

stehenden β -Lactams von den Zersetzungsprodukten des Diphenylketens war nicht ohne weiteres möglich. Sie gelang erst, nachdem mit einem Unterschub an Diphenylketen gearbeitet wurde. Die Trennung des gebildeten β -Lactams von unverbrauchtem Hexahydrotriazin war dann wegen der Löslichkeitsunterschiede wesentlich leichter.

Die Umsetzung der Isomeren mit Diphenylketen wurde unter Reaktionsbedingungen durchgeführt, die den später noch zu beschreibenden Umlagerungsbedingungen entsprachen (vgl. S. 181). Sie führten zu dem β -Lactam folgender Formel:



Das durch Umsatz mit Diphenylketen nachgewiesene Methylenanilin und der bei den Molekulargewichtsbestimmungen in hochsiedenden bzw. hochschmelzenden Lösungsmitteln zu beobachtende Abfall des Molekulargewichtes beweisen die Aufspaltung des Hexahydrotriazinringes in monomere Azomethine bei höheren Temperaturen (vgl. S. 167).

4. Versuche zur Umlagerung der isomeren Formen

Die isomeren Formen des trimeren Methylenanilins bzw. des trimeren Methylen-p-chloranilins lassen sich wechselseitig ineinander überführen.

a) Umlagerung der tief- in die hochschmelzenden Isomeren

Die tiefschmelzenden Isomeren (Ph_t bzw. Cl-Ph_t) konnten durch Erhitzen auf $140\text{--}160^\circ\text{C}$ im Vakuum – also bei Temperaturen, die über dem Schmelzpunkt der tiefschmelzenden Hexahydrotriazinderivate liegen – in die entsprechenden hochschmelzenden Isomeren (Ph_h bzw. Cl-Ph_h) umgelagert werden (vgl. S. 181). Versuche, in Lösung zu arbeiten, waren erfolgreich, wenn die Temperatur hierbei über 150°C gesteigert wurde. Auch eine Energiezufuhr durch ultraviolettes Licht bewirkte eine Umlagerung der gelösten tiefschmelzenden in die hochschmelzenden Isomeren.

Tabelle 3. Ausbeuten bei der Umlagerung des tiefschmelzenden Triphenyl- bzw. Tri-p-Chlorphenylhexahydrotriazins (Ph_t bzw. Cl-Ph_t) in ihre hochschmelzenden Isomeren (Ph_h bzw. Cl-Ph_h)

Umlagerungsbedingungen	$\text{Ph}_t \rightarrow \text{Ph}_h$		$\text{Cl-Ph}_t \rightarrow \text{Cl-Ph}_h$	
	% Ausbeute	Reakt.-Zeit	% Ausbeute	Reakt.-Zeit
ohne Lösungsmittel bei 2 mm Hg 140–160° C .	81	10 ^h	78	10 ^h
Nitrobenzol 150–160° C. .	3	1 ^h	2	1 ^h
Dekalin 150–160° C	6	5 ^h	5	5 ^h
Xylol 140° C	1	20 ^h	—	—
Petroläther 120–140° C .	Spuren	20 ^h	Spuren	20 ^h
UV-Licht Cyclohexanonlösg. 25° C .	12	10 ^h	12	10 ^h

Die Temperatur, die zur Umlagerung der tief- in die hochschmelzenden Formen überschritten werden muß, ist – wenn man die geringen Umwandlungsenergien anderer isomerer Stickstoffderivate bedenkt – sehr hoch. Die Temperaturen müssen mindestens die Schmelztemperatur der tiefschmelzenden Isomeren erreicht haben.

b) Umlagerung der hoch- in die tiefschmelzenden Isomeren

Die Rücklagerung der hochschmelzenden Formen in die tiefschmelzenden gelang durch mehrstündiges Erhitzen in Xylol, Benzol und Dimethylformamid auf 80–90° C. Es handelt sich hierbei um Lösungsmittel, in denen die hochschmelzenden Isomeren wenigstens spurenweise löslich sind.

Berücksichtigt man die Tatsache, daß schon bei Temperaturen zwischen 60–80° C eine merkliche Aufspaltung des Hexahydrotriazinringes unter Bildung von monomerem Azomethin stattfindet (vgl. S. 166) und daß es andererseits in keinem Fall möglich war, die tiefschmelzenden Formen bei Temperaturen unter 120° C in die hochschmelzenden Isomeren umzulagern, so ist eine Erklärung für diese Rücklagerung möglich. Kommt es nämlich in den angewandten Lösungsmitteln bei 80° C zu einer Öffnung des Hexahydrotriazinringes im Sinne des auf S. 167 an-

gegebenen Gleichgewichts, so reicht die Energie dieses Systems nicht aus, um die hochschmelzenden Isomeren wieder zu bilden. Die entstandenen und durch die Umsetzung mit Diphenylketen nachgewiesenen monomeren Azomethine sättigen sich daher zu den leicht löslichen, tiefschmelzenden Hexahydrotriazinen ab. Hiermit entfällt der gegen eine Isomerie sprechende Einwand von C. A. Bischoff und R. Reinfeld⁶⁾.

Tabelle 4. Ausbeuten bei der Umlagerung des hochschmelzenden Triphenyl- bzw. Tri-chlorphenylhexahydrotriazins (Ph_h bzw. Cl-Ph_h) in ihre tiefschmelzenden Isomeren (Ph_t bzw. Cl-Ph_t)

Umlagerungsbedingungen	$\text{Ph}_h \rightarrow \text{Ph}_t$		$\text{Cl-Ph}_h \rightarrow \text{Cl-Ph}_t$	
	% Ausbeute	Reakt.-zeit	% Ausbeute	Reakt.-zeit
Benzol 80°C	83	10 ^h	78	10 ^h
Xylol 80–90°C	71	6 ^h	73	6 ^h
Dioxan 80–90°C	16	15 ^h	14	12 ^h
Petroläther und andere Lösungsmittel 80–100°C	Spuren	10 ^h	Spuren	10 ^h

Zusammen mit den Molekulargewichtsbestimmungen beweisen diese Umlagerungen, daß es sich bei dem früher als unlöslich beschriebenen Anhydroformaldehydanilin nicht um ein lineares Polymerisationsprodukt im Sinne des Polystyrols, sondern um das hochschmelzende Isomere des 1,3,5-Tri-phenylhexahydrotriazins handelt.

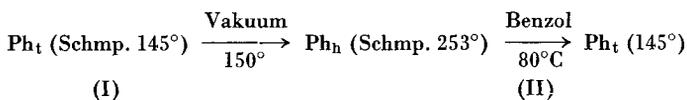
5. Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Die Identität der doppelt umgelagerten Produkte mit den direkt dargestellten wurde durch Analysen, Schmelzpunkts- und Mischschmelzpunktsbestimmungen nachgewiesen. Außerdem gelang dies durch die Messung der Infrarotspektren der Substanzen*).

Während sich die IR-Spektren des hochschmelzenden (Ph_h) und des tiefschmelzenden (Ph_t) 1,3,5-Tri-phenylhexahydrotriazins stark unterscheiden (vgl. Abb. 3 und 2), sind die Spektren der doppelt umgelagerten Produkte mit denen der Ausgangssubstanzen völlig identisch.

*) Dem Direktor des Physikal.-chem. Instituts der Universität Freiburg i. Br., Herrn Prof. Dr. R. Mecke, sei an dieser Stelle für seine freundliche Bereitwilligkeit gedankt, mit der er die Aufnahmen in seinem Institut durchführen ließ.

Tiefschmelzendes Triphenyl-hexahydrotriazin (Ph_t) wurde bei 150°C im Vakuum in das hochschmelzende Isomere (Ph_h) umgelagert; dieses wurde isoliert und durch 10-stündiges Kochen in Benzol wieder in das bei 145°C schmelzende Triphenylhexahydrotriazin (Ph_t) übergeführt.



Vom Ausgangs- und Endprodukt wurden die Infrarotspektren übereinander aufgenommen (vgl. Abb. 2).

Ausgehend von hochschmelzendem Triphenylhexahydrotriazin (Ph_h , Schmp. 253°C) wurde das tiefschmelzende Isomere (Ph_t , Schmp. 145°C) durch Umlagerung dargestellt und durch Erhitzen im Vakuum wieder in das Ausgangsprodukt übergeführt (vgl. Abb. 3).

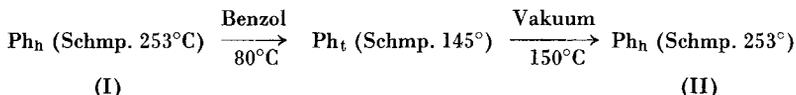
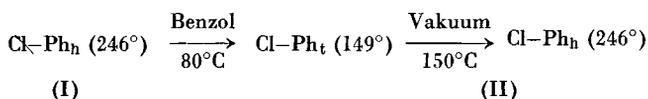


Abbildung 4 zeigt für das hochschmelzende 1,3,5-Tri-p-chlorphenyl-hexahydrotriazin (Cl-Ph_h) (Schmp. 246°C) diese Übereinstimmung von direkt isoliertem Cl-Ph_h und dem durch doppelte Umlagerung erhaltenen Produkt.



Auf Grund der Infrarotspektren kann aber noch keine Aussage über die Art der Isomerie der beiden Formen gemacht werden. Die bei der Konfigurationsbestimmung von cis-trans Isomeren allgemein übliche Bestimmung des Gesamtdipolmomentes eines Moleküls wurde zwar versucht, scheiterte jedoch an der zu schlechten Löslichkeit der hochschmelzenden Produkte in den zu Dipolmessungen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Eine Klärung dieser Isomerieerscheinung ist vielleicht aus röntgenographischen Untersuchungen zu erwarten **).

**) Derartige Untersuchungen werden durch das Entgegenkommen von Herrn Prof. Dr. W. Kast zur Zeit durchgeführt.

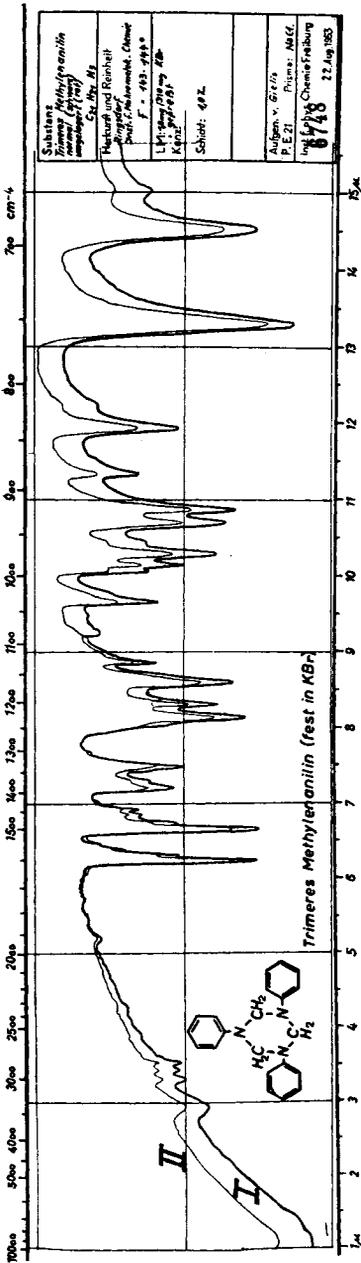


Abbildung 2. Infrarotspektrum des tiefschmelzenden trimeren Methylanilins (Schmp. 145°); Kurve I = direkt dargestelltes Ph₃ (I); Kurve II = durch Umlagerung erhaltenes Ph₃ (II)

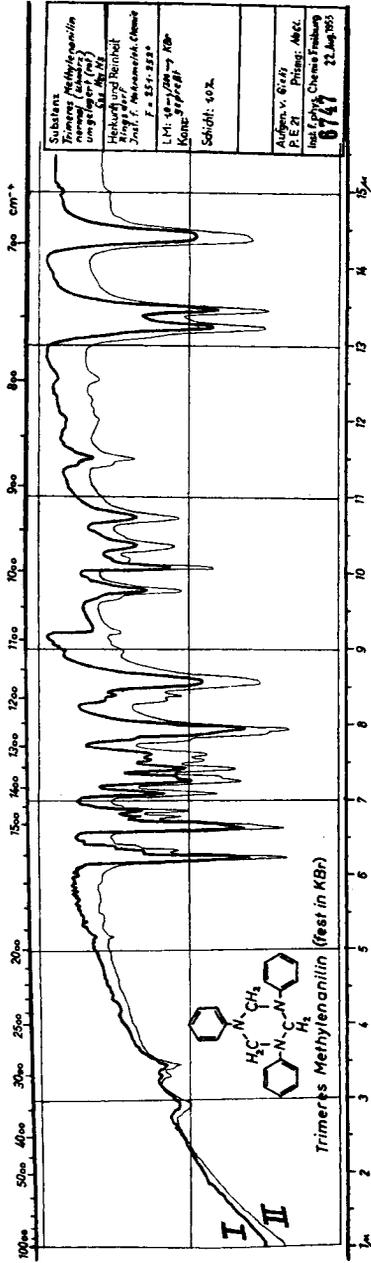


Abbildung 3. Infrarotspektrum des hochschmelzenden trimeren Methylanilins (Schmp. 253°); Kurve I = direkt dargestelltes Ph₃ (I); Kurve II = durch Umlagerung erhaltenes Ph₃ (II)

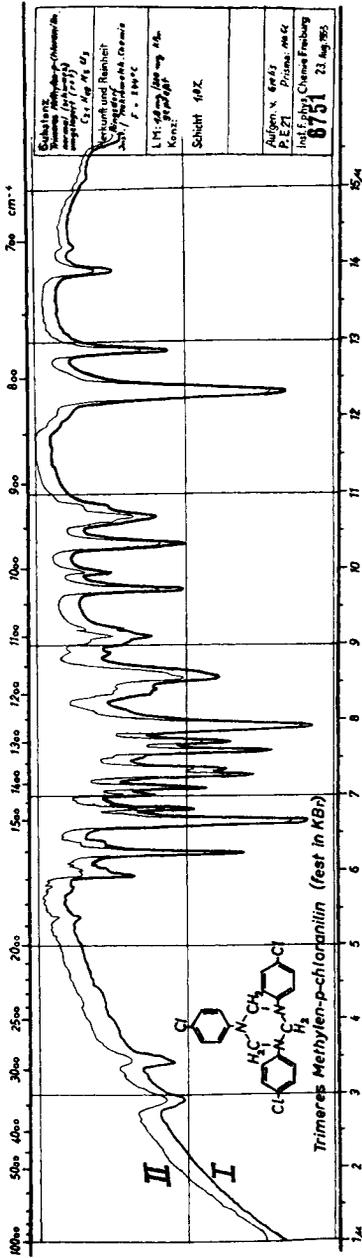
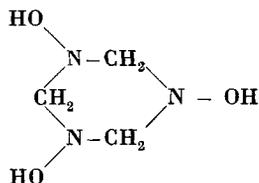


Abbildung 4. Infrarotspektrum des hochschmelzenden trimeren Methylen-p-Cl-Anilins (Cl-Ph_h) (Schmp. 246°); Kurve I = direkt dargestelltes Cl-Ph_h (I); Kurve II = durch Umlagerung erhaltenes Cl-Ph_h (II)

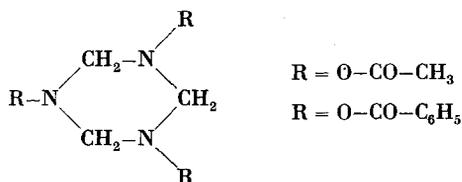
6. Untersuchung weiterer Hexahydrotriazinderivate

Um Aufschluß über die Art der Isomerie zu erhalten, lag es nahe, das in der Literatur als trimer beschriebene Formaldoxim zu untersuchen⁸⁾.



Vorliegende cis- oder trans-Formen sollten sich in diesem Fall durch die Reaktion mit Phosphoroxy- und Phosphortrichlorid unterscheiden lassen, wobei nur von einer cis-Form ein definierter Phosphor- bzw. Phosphorigsäureester zu erwarten war. Es konnten jedoch bei dieser Umsetzung keine definierten Produkte isoliert werden, wie man sie für die Reaktion einer cis-Form des trimeren Formaldoxims analog den entsprechenden Phloroglucitestern⁹⁾ erwartet hätte.

Die Umsetzungen des pulverigen, polymeren Formaldoxims mit Acetyl- bzw. Benzoylchlorid führten zu den entsprechenden Hexahydrotriazinderivaten, die Dunstan und Bossi⁸⁾ schon aus dem monomeren Formaldoxim in ätherischer Lösung dargestellt hatten.



Trotz sorgfältiger Aufarbeitung der Rohprodukte konnten weder beim trimeren Acetyl- noch beim Benzoyl-formaldoxim zwei Isomere gefunden werden. Dasselbe gilt für die flüssigen N-Methyl-, N-Äthyl-, N-Propyl- und N-Hexyl-hexahydrotriazine, die sich auch bei mehrfacher fraktionierender Destillation als einheitlich erwiesen.

7. Vergleich der Molekülmodelle der untersuchten stickstoffhaltigen Ring-systeme

Während die kristallinen N-Triphenylhexahydrotriazine in zwei isomeren Formen isolierbar waren, konnten bei den flüssigen N-alkylierten

⁸⁾ R. Scholl, Ber. dtsh. chem. Ges. **24** (1891) 575. Dunstan und Bossi, J. chem. Soc. (London) **73** (1898) 357.

⁹⁾ H. Stetter u. K. H. Steinacker, Chem. Ber. **85** (1952) 451.

Hexahydrotriazinen und den Derivaten des Formaldoxims keine Isomeren gefunden werden.

Diese Tatsachen lassen gewisse Schlüsse auf die Ursache der Isomerie der 1,3,5-Triphenyl-hexahydrotriazine zu. Betrachtet man die Molekülmodelle der untersuchten Hexahydrotriazinverbindungen aus Stuart-Briegleb'schen Atomkalotten, so fällt der bedeutend gedrungene Bau der 1,3,5-phenylsubstituierten Hexahydrotriazine auf. In ihnen ist die Beweglichkeit der Phenylkerne stark behindert. Im Falle der trimeren Formaldoximderivate jedoch wird durch die $-O-CO-$ Gruppierung eine so große Bewegungsfreiheit der am Stickstoff gebundenen Substituenten in das Molekül hineingebracht, daß ziemlich jede beliebige Lagerung derselben erreicht werden kann. Von einer sterischen Hinderung der freien Drehbarkeit kann bei letzteren – rein modellmäßig gesehen – keine Rede sein. Dasselbe gilt für die N-alkylierten Hexahydrotriazine. Es sind also die räumlichen Verhältnisse der 1,3,5-Triphenyl-hexahydrotriazine für das Auftreten von geometrischen Isomeren verantwortlich. Durch die sterische Hinderung der drei an den Stickstoffen gebundenen Phenylkerne werden zu beiden Seiten der Ringebene verschiedene räumliche Verhältnisse fixiert, die in der Isolierung von zwei geometrisch isomeren Formen ihren Ausdruck finden.



Inwieweit definierte cis-trans-Isomere vorliegen, läßt sich nicht entscheiden.

Baut man die Molekülmodelle der beiden Isomeren aus Stuart-Briegleb'schen Atomkalotten, so lassen sich nur verzernte Formen derselben realisieren.

8. Copolymerisationsversuche von Methylenanilin mit Vinylderivaten

Im Rahmen der vorstehend beschriebenen Untersuchungen wurde nachgewiesen, daß die trimeren Methylenaniline bei höherer Temperatur teilweise depolymerisieren und dann im Gleichgewicht mit monomeren Methylenanilinen stehen. Es lag daher nahe, zu prüfen, ob diese mit Vinylmonomeren copolymerisieren.

Von Interesse waren vornehmlich thermische Copolymerisationsversuche der cyclischen, trimeren Azomethine (Methylenanilin, Methylen-p-chloranilin, Methylenhexylamin). Als Reaktionspartner wurde Styrol

gewählt, da man in diesem Fall sicher weiß, daß es zur reinen thermischen Polymerisation befähigt ist¹⁰). Es konnten jedoch keine Copolymerisate isoliert werden. Bei kationischen Copolymerisationsversuchen erwiesen sich die Azomethine als Inhibitoren, da sich der elektrophile Katalysator (BF_3) unter Bildung eines stabilen Komplexes an die Azomethingruppe anlagert.

III. Experimenteller Teil

1. Darstellung von *N*-substituierten Hexahydrotriazinen

a) Trimeres Methylenanilin (vgl. Ph_t , Ph_h S. 165)

Die Umsetzung des Anilins mit Formaldehyd wurde nach der Vorschrift von L. Tollens⁴) durchgeführt.

Dabei erhält man ein Gemisch der beiden Isomeren. Durch Kochen mit heißem Petroläther (Sdp.: 90–100°C) wurden diese getrennt. Aus dem Filtrat kristallisierten bei langsamem Abkühlen die feinen Nadeln des tiefschmelzenden Produktes (Ph_t) sofort mit großer Reinheit aus. Schmp. 144–145°C; Ausbeute: 89% d. Th.

Das bisher als amorph beschriebene, hochschmelzende 1,3,5-Triphenyl-hexahydrotriazin (Ph_h) konnte aus Dimethylformamid umkristallisiert werden. Schmp. 252–253°C (Lit. ca. 200°C); Ausbeute: 7,5% d. Th.

Analyse des tiefschmelzenden Isomeren Ph_t ; Schmp. 144–145°C.

($\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$)₃ Ber. C 80,01 H 6,69 N 13,32
 Gef. C 79,83 79,81 H 6,66 6,78 N 12,98, 13,35

Molekulargewichtsbestimmung des tiefschm. Isomeren Ph_t ; ber. $M = 315,4$

Lösungsmittel	Mol.-Gew.
Benzophenon	300
Schmp. 48° C	325
	310
Benzol	286
Sdp. 80,5° C	294
	293
Naphthalin	285
Schmp. 80,5° C	290
	279
Campher	236
Schmp. 178,8° C	221
	223
Nitrobenzol	206
Sdp. 210° C	210

¹⁰) J. W. Breitenbach u. H. Rudorfer, *Mh. Chem.* **70** (1937) 37; G. V. Schulz, A. Dinglinger u. E. Husemann, *Z. physik. Chem. B* **43** (1939) 385.

Untersuchungen über cyclische trimere Azomethinderivate

Analyse des höchstschmelzenden Isomeren Ph_h ; Schmp. 252°C
 $(\text{C}_7\text{H}_7\text{N})_3$ Ber. C 80,01 H 6,69 N 13,32
 Gef. C 80,18 79,79 H 6,55 6,89 N 13,53 1352

Molekulargewichtsbestimmung des hochschm. Isomeren Ph_h ; ber. M = 315,4

Lösungsmittel	Mol.-Gew.
Naphthalin	272
Schmp. 85,5° C	270
	269
Campher	218
Schmp. 178,8° C	251
	223

Die Molekulargewichte wurden je nach der Art des Lösungsmittels kryoskopisch, ebullioskopisch oder nach der Mikromethode von Rast bestimmt. Nur in Benzophenon erhielt man richtige Werte, da bei höhersiedenden oder höherschmelzenden Lösungsmitteln schon weitgehend Zerfall des Hexahydrotriazinringes in monomeres Methylenanilin eintritt.

b) Trimeres Methylen-p-Chloranilin (vgl. Cl-Ph_t , Cl-Ph_h S. 165)

Es wurde nach den Angaben von Ch. K. Ingold¹¹⁾ gearbeitet.

Das erhaltene Gemisch der beiden Isomeren wurde mit heißem Petroläther behandelt. Aus dem Filtrat kristallisierte das tiefschmelzende 1,3,5-Tri-p-Chlorphenyl-Hexahydrotriazin (Cl-Ph_t) aus. Schmp. 147° C; Ausbeute 65% d. Th.

Das hochschmelzende Isomere (Cl-Ph_h) wurde aus gut getrocknetem Dimethylformamid umkristallisiert. Schmp. 245–246° C; Ausbeute: 7% d. Th.

Durch Änderung der Reaktionsbedingungen konnte die Ausbeute an hochschmelzendem 1,3,5-Tri-p-Chlorphenyl-Hexahydrotriazin gesteigert werden. Dazu wird in geschmolzenem und auf 150° C erhitztes p-Chloranilin langsam sehr fein gepulvertes technisches Polyoxymethylen eingerührt. Schon vor der restlosen Zugabe der molaren Menge an Formaldehyd erstarrte die Masse. Nach dem Abkühlen wurde mit heißem Petroläther extrahiert und der Rückstand aus Dimethylformamid umkristallisiert. Die Ausbeute an hochschmelzendem Isomeren (Cl-Ph_h) betrug hierbei bis zu 36% d. Th. im Gegensatz zu maximal 7,4% d. Th. bei der üblichen Darstellung der beiden Isomeren in Gegenwart von Lösungsmitteln und bei Zimmertemperatur.

Analyse des tiefschmelzenden Isomeren Cl-Ph_t ; Schmp. 149° C

$(\text{C}_7\text{H}_6\text{NCl})_3$ Ber. C 60,21 H 4,33 N 10,04 Cl 25,42
 Gef. C 59,39 59,71 H 4,51 4,60 N 9,91 9,93 Cl 25,37 25,31

Analyse des hochschmelzenden Isomeren Cl-Ph_h ; Schmp. 246° C

$(\text{C}_7\text{H}_6\text{NCl})_3$ Ber. C 60,21 H 4,33 N 10,04 Cl 25,42
 Gef. C 59,97 60,32 H 4,56 4,48 N 9,99 9,86 Cl 25,62 25,61

¹¹⁾ Ch. K. Ingold, J. chem. Soc (London) 1924, 93.

Molekulargewichtsbestimmung des tiefschm. Isomeren Cl-Ph_t; ber. M = 418,7

Lösungsmittel	Mol.-Gew.
Acetophenon	410
Schmp. 19,7° C	435
	414
Benzophenon	408
Schmp. 48° C	416
	411
Benzol	350
Sdp. 80,5° C	346
	383
Naphthalin	340
Schmp. 80,5° C	362
	381
Campher	286
Schmp. 178,8° C	295
	240
Nitrobenzol	265
Sdp. 210° C	261

Molekulargewichtsbestimmung des hochschm. Isomeren Cl-Ph_h; ber. M = 418,7

Lösungsmittel	Mol.-Gew.
Naphthalin	385
Schmp. 80,5° C	391
	397
Campher	301
Schmp. 178,8° C	293
	281

c) Trimeres Methylen-p-Bromanilin (Br-Ph_t, Br-Ph_h).

Die Umsetzungen von p-Bromanilin mit Formaldehyd wurden analog wie die des p-Chloranilins durchgeführt.

Im Falle der 1,3,5-Tri-p-Bromphenyl-hexahydrotriazine jedoch war die Löslichkeit der hochschmelzenden Fraktion auch in Dimethylformamid so schlecht, daß das amorphe, weiße Produkt nicht umkristallisiert werden konnte. Der gemessene Schmelzpunkt von 207–210° C ist daher sicherlich zu tief.

Analyse des tiefschmelzenden Isomeren (Br-Ph_t); Schmp. 167–169°c

(C₇H₆NBr)₃ Ber. C 45,66 H 3,29 N 7,61 Br 43,44
 Gef. C 45,26 45,01 H 3,15 3,20 N 7, 71 7,89 Br —

Analyse des hochschmelzenden Isomeren (Br-Ph_h); Schmp. 207–210° C.

(C₇H₆NBr)₃ Ber. C 45,66 H 3,29 N 7,61 Br 43,44
 Gef. C 45,51 H 3,30 N 7,40 Br —

Untersuchungen über cyclische trimere Azomethinderivate

Molekulargewichtsbestimmung des tiefschm. Isomeren Br-Ph_t; ber. M = 552,1

Lösungsmittel	Mol.-Gew.
Chloroform	556
Sdp. 61,2° C	544
Campher	438
Schmp. 178,8° C	405

Molekulargewichtsbestimmung des hochschmelzenden Isomeren Br-Ph_n; ber. M = 552,1

Das Molekulargewicht konnte in diesem Fall durch die Schwerlöslichkeit des Produktes nur in Campher bestimmt werden.

Lösungsmittel	Mol.-Gew.
Campher	358
Schmp. 178,8° C	360
	348

d) Trimeres Methylen-hexylamin (vgl. S. 174)

Das bisher in der Literatur noch nicht beschriebene Produkt wurde analog der Vorschrift von L. Henry¹²⁾ für das 1,3,5-Trimethyl-hexahydrotriazin dargestellt.

30,3 g (= $\frac{3}{10}$ Mol) Hexylamin wurden bei kräftigem Rühren in die doppelte berechnete Menge einer wässrigen Formaldehydlösung (25 %ig) bei 0° C eingetroppt. Anschließend wurde noch eine Stunde gerührt, die ölige Phase ausgeäthert und über festem NaOH und Natrium getrocknet. Durch zweimalige fraktionierende Vakuumdestillation wurde ein wasserklares, fast geruchloses Öl erhalten. Sdp. 189–193° C/2 mm Hg; Ausbeute: 20,6 g = 61 % d. Th. Bei Normaldruck ließ sich das Produkt nicht unzersetzt destillieren. Isomere Formen konnten nicht isoliert werden.

(C₇H₁₅N)₃ Ber. C 74,45 H 13,30 N 12,40

Gef. C 74,30 H 13,24 N 12,79

Molekulargewichtsbestimmung; ber. M = 339

Lösungsmittel	Mol.-Gew.
Aceton	330
Sdp. 56,3° C	325
	318
Benzol	312
Sdp. 80,5° C	320
	320

e) Formaldoxim (vgl. S. 174)

Nach den Angaben von Dunstan und Bossi⁸⁾ wurde eine gesättigte wäßrige Hydroxylaminlösung mit einem Überschuß einer wässrigen 33 %igen Formaldehydlösung umgesetzt.

¹²⁾ L. Henry, Bull. acad. Roy. Belg. (3) 26 (1893) 201

Das gebildete amorphe Produkt war einheitlich, d. h. nicht in Isomere zerlegbar und zersetzte sich bei 132° C unter Bildung von monomerem Formaldoxim.

(CH₃ON) Ber. C 26,66 H 6,66 N 31,11
 Gef. C 26,21 26,29 H 6,60 6,43 N 31,01 29,85

Molekulargewichtsbestimmung des polymeren Formaldoxims in Caprolactam.

Das Molekulargewicht des Formaldoxims konnte aus Mangel an geeigneten Lösungsmitteln bisher noch nicht bestimmt werden.

Die Schwierigkeit lag auch dieses Mal in der nicht sehr guten Löslichkeit des polymeren Formaldoxims in Caprolactam und seiner schon merklichen Zersetzlichkeit bei der Schmelztemperatur dieses Lösungsmittels. Nur bei sehr raschem Arbeiten konnten normale Depressionen erhalten werden. Daher wurde das feingepulverte Formaldoxim, um ein schnelles Auflösen zu gewährleisten, unter Rühren sofort in das um 15–20° C über den Schmelzpunkt erhitzte Lösungsmittel eingetragen. Da Caprolactam hygroscopisch ist, mußte unter Stickstoff gemessen werden. Die bei raschem Arbeiten erhaltenen Molekulargewichte waren einigermassen reproduzierbar und lagen mit $M = 150$ im Durchschnitt etwas über dem Wert eines Trimerisierungsproduktes von monomerem Formaldoxim.

ber. (CH₃ON)_x x = 4 ----- M = 180
 x = 3 ----- M = 135

Lösungsmittel	Mol.-Gew.
Caprolactam	141
Schmp. 69–70° C	157
	139
	150
	164

f) Trimeres Benzoyl- und Acetylformaldoxim (vgl. S. 174)

Bei der Umsetzung einer Suspension des pulverigen, amorphen Formaldoxims in Benzol mit molaren Mengen von Acetanhydrid bzw. Acetylchlorid war der Reaktionsverlauf von der Temperatur abhängig. Unterhalb 30–40° C trat keine sichtbare Reaktion ein. Die Ausbeute an trimerem Acetylierungsprodukt stieg mit der Temperatur und betrug beim Arbeiten in siedendem Benzol 60% d. Th. Schmp. 132° C. Isomere Formen waren nicht isolierbar.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung:

(C₃H₅O₂N) Ber. C 41,37 H 5,75 N 16,09 M 261
 Gef. C 41,17 H 5,98 N 16,00 M 243 (ebull. in Benzol)

Die Umsetzung von Benzoylchlorid mit dem amorphen, polymeren Formaldoxim wurde analog durchgeführt. Beim Arbeiten in 70–80° C heißem Benzol konnte das kristalline trimere Benzoylprodukt isoliert werden. Ausbeute: 65% d. Th. Schmp. 169° C.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung:

(C₈H₇O₂N) Ber. C 64,4 H 4,70 N 9,39 M 447
 Gef. C 64,2 H 4,46 N 9,12 M 431 (ebull. in Benzol)

2. Umsetzung der 1,3,5-Triphenyl-hexahydrotriazine mit Diphenylketen (Nachweis von monomerem Methylenanilin)

a) 3,15 g ($\frac{1}{100}$ Mol) des tiefschmelzenden 1,3,5 Triphenyl-hexahydrotriazins (Schmp. 145° C) wurden in 15 ml Xylol aufgeschwemmt und 0,92 g (= $\frac{1}{200}$ Mol) Diphenylketen in 5 ml Xylol langsam zugetropft. Es wurde beständig unter einem schwachen Stickstoffstrom gearbeitet. Nach 8stündigem Kochen am Rückfluß wurde die gelbe Lösung von unverbrauchtem 1,3,5 Triphenyl-hexahydrotriazin abdekantiert, im Vakuum eingengt und zur Fällung in Methanol eingegossen. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in Aceton gelöst, zweimal mit Petroläther und anschließend nochmals mit Methanol gefällt. Das so erhaltene β -Lactam ist pulvrig und schwach gelb. Schmp. 136–138° C.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung:

(C ₂₁ H ₁₇ ON) Ber.	C 84,22	H 5,72	N 4,86		M 299
	Gef. C 84,66	84,41	H 5,86	5,85	N 3,91
			4,41	4,10	M 305, 285, 301

(ebull. in Aceton)

b) Die Umsetzung des hochschmelzenden 1,3,5 Triphenyl-hexahydrotriazins (Schmp. 252° C) mit Diphenylketen wurde in siedendem Benzol durchgeführt. Das Reaktionsprodukt ist mit dem unter a) erhaltenen β -Lactam völlig identisch.

Die Reaktionsbedingungen entsprachen in diesem Fall den Umlagerungsbedingungen des hoch- in das tiefschmelzende Isomere. (vgl. S. 182). Außerdem nicht umgesetzten, unlöslich gebliebenen Ausgangsprodukt (Schmp. 253° C) konnte kein 1,3,5 Triphenyl-hexahydrotriazin mehr in Lösung gefunden werden. Das bei der Siedetemperatur des Benzols gebildete monomere Methylenanilin trimerisiert sich also nicht zu dem tiefschmelzenden Isomeren, sondern wird von dem zugesetzten Diphenylketen unter Bildung des β -Lactams abgefangen.

3. Versuche zur Umlagerung der isomeren Formen

a) Überführung der tiefschmelzenden 1,3,5 Triphenyl-hexahydrotriazinderivate in ihre hochschmelzenden Isomere

Ein Kolben mit 3,15 g (= $\frac{1}{100}$ Mol) cyclischem, trimeren Methylenanilin (Schmp. 145° C) wurde mehrmals mit reinem Stickstoff gespült, evakuiert (0,1 mm Hg) und dann im Ölbad auf 145–155° C erhitzt. Das anfangs geschmolzene, flüssige Produkt wurde bald zäh und erstarrte nach einigen Stunden zu einer glasigen, sprungharten Masse. Beim Aufkochen mit Petroläther (Sdp. 80–90° C) löste sich nur ein geringer Teil. Der Rückstand wurde aus Dimethylformamid umkristallisiert und schmolz dann bei 251° C. Ausbeute nach 10stündigem Erhitzen: 2,5 g = 81 % d. Th. Mischschmelzpunktsbestimmungen mit dem direkt dargestellten hochschmelzenden 1,3,5-Triphenyl-hexahydrotriazin (vgl. Ph_h S. 177) zeigten keine Depression.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung (vgl. S. 177)

(C ₇ H ₇ N) ₃ Ber.	C 80,01	H 6,69	N 13,32		M 315
	Gef. C 79,75	79,82	H 6,75	6,75	N 13,32
					M 272, 270 (kryosk. in Naphthalin)

Unter völlig analogen Bedingungen wurden 4,18 g (= $\frac{1}{100}$ Mol) des niederschmelzenden Tri-p-Chlorphenyl-hexahydrotriazins (Schmp. 149° C) in das entsprechende Isomere vom Schmelzpunkt 246° C umgelagert. Die Ausbeute betrug 78 % d. Th.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung (vgl. S. 177)

$(C_7H_6NCl)_3$ Ber. N 10,04 Cl 25,42 M 418,7

Gef. N 10,31 Cl 25,03 25,26 M 385, 391 (kryosk. in Naphthalin)

Für das Gelingen einer Umlagerung in Lösung war sorgfältigste Reinigung und Trocknung der Lösungsmittel Voraussetzung.

4 g 1,3,5 Triphenyl-hexahydrotriazin (Schmp. 145° C) wurden in 50 ccm Dekalin 3 bis 5 Stunden auf 150 bis 160° C erhitzt und anschließend im Vakuum das Lösungsmittel abgezogen. Die Extraktion der verbleibenden rotbraunen, zähen Masse mit kaltem Chloroform führte zu einem hellen, pulvrigen aus Dimethylformamid umkristallisierbaren Rückstand. Die aus diesem Lösungsmittel auskristallisierten Blättchen (Schmp. 252° C) waren mit dem direkt dargestellten, hochschmelzenden 1,3,5-Triphenyl-hexahydrotriazin (vgl. Ph_h S. 177) identisch. Die Ausbeute betrug 6% d. Th.

Alle anderen in Lösung durchgeführten Umlagerungsversuche, z. B. in Nitrobenzol, Xylol, Petroläther und Chlorbenzol, verliefen analog. Die Ausbeuten sind in Tab. 3, S. 169, zusammengefaßt.

Zur Umlagerung mit UV-Licht wurden konzentrierte Lösungen des tiefschmelzenden chlorhaltigen Produktes in Benzol und Cyclohexanon im Quarzkolben (Abstand: Lampe-Lösung = 35 cm) 10–15 Stunden mit einer Quecksilberdampfampe bestrahlt. Um eine Erwärmung zu vermeiden wurde der Kolben durch einen Luftstrom gekühlt. Nach dem Absaugen der Lösungsmittel ließen sich aus den farblosen Rückständen bis zu 12% d. Th. der hochschmelzenden Isomeren isolieren (vgl. Tab. 3, S. 169).

b) Überführung der hochschmelzenden 1,3,5 Triphenyl-hexahydrotriazin-derivate in ihre tiefschmelzenden Isomere

200 mg 1,3,5 Triphenyl-hexahydrotriazin (Schmp. 252° C) wurden in 25 ccm über Na getrocknetem Benzol 5–10 Stunden am Rückfluß gekocht. Im Laufe dieser Zeitspanne löste sich der größte Teil des kristallinen Produktes langsam auf. Von noch ungelöster Ausgangssubstanz wurde abfiltriert, das Benzol abgesaugt und der Rückstand mit heißem Petroläther (Sdp. 90–110° C) behandelt. Beim Abkühlen kristallisierte das tiefschmelzende Isomere (Schmp. 145° C) in feinen Nadeln aus. Ausbeute: 163 mg = 83% d. Th. Analyse und Mischschmelzpunktsbestimmung bewiesen die Identität mit dem bei der direkten Darstellung isolierten, tiefschmelzenden 1,3,5 Triphenyl-hexahydrotriazin (vgl. Ph_t S. 176).
Analyse und Molekulargewichtsbestimmung:

(C_7H_7N) Ber. C 80,01 H 6,69 N 13,32 M 315

Gef. C 80,20 H 6,86 N 13,72 M 293 (ebull. in Benzol)

Von dem hochschmelzenden 1,3,5 Tri-p-Chlorphenyl-hexahydrotriazin (Schmp. 246° C) konnten unter denselben Bedingungen 78% in das tiefschmelzende Isomere (Schmp. 149° C) umgelagert werden (vgl. Cl-Ph_t S. 177).

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung:

$(C_7H_6NCl)_3$ Ber. N 10,04 Cl 25,42 M 418

Gef. N 9,86 9,99 Cl 25,62 M 411 (kryosk. in Benzophenon)

Herrn Professor Dr. H. Staudinger danken wir an dieser Stelle recht herzlich für die wertvollen Anregungen, sein großes Interesse und die großzügige Förderung, die er dieser Arbeit stets angedeihen ließ.