

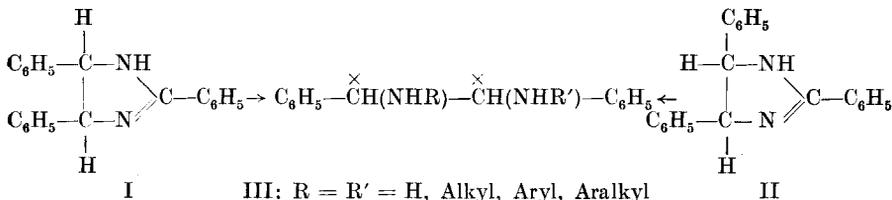
1228. Werner Stühmer und Günter Meßwarb

### Diastereomere N,N'-substituierte 1,2-Diphenyl- äthylendiamine

Aus dem Institut für Organ. Chemie der Technischen Hochschule, Hannover  
(Eingegangen am 5. Januar 1953)

Es wird die Herstellung von diastereomeren N,N'-substituierten 1,2-Diphenyl-äthylendiaminen durch Reduktion von *Schiffschen* Basen, dargestellt aus Benzaldehyd und Aminen, mit aktiviertem Aluminium bzw. Lithiumaluminiumhydrid und die Trennung der Diastereomeren durch fraktionierte Fällung mit geeigneten Säuren beschrieben.

Die Darstellung der diastereomeren 1,2-Diphenyl-äthylendiamine (Stilbendiamine) III (R = R' = H) ist bekannt<sup>1</sup>). Sie führt z. B. über das Amarin<sup>2</sup>) I und Isoamarin<sup>3</sup>) II in Gegenwart von Natrium und Alkohol unter Aufspaltung des Ringes zur reinen Meso- bzw. Razemform des 1,2-Diphenyl-äthylendiamins III (R = R' = H), während die Darstellung der N,N'-substituierten Derivate des Stilbendiamins III (R = R' = Alkyl, Aralkyl, Aryl) nach diesem Verfahren auf Schwierigkeiten stößt und nur beschränkt anwendbar ist<sup>4</sup>).



Dagegen gelingt es leicht, durch Reduktion von *Schiffschen* Basen mit aktiviertem Aluminium die N,N'-substituierten Stilbendiamine III (R = R' = Alkyl, Aryl, Aralkyl, Cycloalkyl) zu erhalten. So erhielt bereits *O. Anselmino*<sup>5</sup>) aus Benzalanilin das N,N'-Diphenyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin III (R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Allerdings werden nach diesem Verfahren Diastereomeren-Gemische erhalten, die schwierig zu trennen sind.

<sup>1</sup>) *A. Darapsky* und *H. Spannagel*, J. prakt. Chem. II, 92, 289 (1915); *F. R. Japp* und *J. Moir*, J. Amer. chem. Soc., 77, 638 (1900); *Masayoshi Ishiyaschi*, Chem. Zbl. I, 1794 (1926); *H. Biltz* und *P. Krebs*, Liebigs Ann. Chem. 391, 206 (1912); *Ch. Winans* und *H. Adkins*, J. Amer. chem. Soc. 55, 2051 (1933); *F. Feist* und *H. Arnstein*, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 214 (1894); Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 3167 (1895); *P. Pfeiffer*, J. prakt. Chem. II, 149, 246 (1937); *McRae* und *Townshend*, Canad. J. Res. 11, 628 (1934); *J. Lifschütz* und *J. G. Bros*, Recueil. Trav. chim. Pays-Bas, 59, 173 (1940).

<sup>2</sup>) *G. Großmann*, Ber. dtsh. chem. Ges., 22, 2298 (1889).

<sup>3</sup>) *W. H. Mills* und *T. H. H. Quibell*, J. Chem. Soc. 843 (1935).

<sup>4</sup>) *A. Claus* und *K. Elbs*, Ber. dtsh. chem. Ges., 13, 1420 (1881); Ber. dtsh. chem. Ges., 18, 3079 (1886).

<sup>5</sup>) Ber. dtsh. chem. Ges., 41, 623 (1908).

Infolgedessen sind die in der Literatur beschriebenen  $N,N'$ -substituierten Produkte des Stilbendiamins III ( $R = R' = C_6H_5, C_6H_5-CH_2, CH_3$ ) größtenteils in ihrer Konfiguration unaufgeklärt geblieben. Wir haben uns daher mit der Klärung dieser Frage beschäftigt und eine Methode ausgearbeitet, die eine Trennung der Diastereomeren ermöglicht.

Hierbei zeigte sich, daß durch fraktionierte Kristallisation bzw. Fällung geeigneter Salze der  $N,N'$ -substituierten Stilbendiamine eine Isolierung der einzelnen Formen möglich ist. So erhielten wir z. B. aus dem Diastereomeren-Gemisch des  $N,N'$ -Diphenyl-1,2-diphenyl-äthylendiamins III ( $R = R' = C_6H_5$ ) in Tetrahydrofuran/Äther durch sukzessive Zugabe von  $\alpha$ -Brom-(d-campher)- $\beta$ -sulfosäure eine Reihe von Salzfraktionen. Die erste, kristallin anfallende Fraktion, bestand aus dem  $\alpha$ -Brom-(d-campher)- $\beta$ -sulfonat des (-) $N,N'$ -Diphenyl-1,2-diphenyl-äthylendiamins, während die übrigen Fraktionen sich leicht zersetzten und verworfen wurden. Um festzustellen, ob die aus der ersten Salzfraktion erhaltene (-)-Base rein war, wurde die fraktionierte Fällung wiederholt und festgestellt, daß die Werte für optisches Drehvermögen und Schmelzpunkt konstant blieben.

Behandelt man dagegen das obige Diastereomeren-Gemisch an Stelle von  $\alpha$ -Brom-(d-campher)- $\beta$ -sulfosäure mit d-Campher- $\beta$ -sulfosäure, so wird mit Hilfe der fraktionierten Fällung bevorzugt das (+)  $N,N'$ -Diphenyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin abgeschieden.

Durch Mischung der beiden reinen optisch aktiven Formen konnte aus Benzol/Methylalkohol das reine rac.  $N,N'$ -Diphenyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin III ( $R = R' = C_6H_5$ ) erstmalig erhalten werden.

Desgleichen wurde gefunden, daß man mit Hilfe von d,1-Campher- $\beta$ -sulfosäure aus dem Diastereomeren-Gemisch des  $N,N'$ -Diphenyl-1,2-diphenyl-äthylendiamins eine basische Substanz erhalten kann, die weitgehend an Racemform angereichert ist.

Aus den Mutterlaugen der eingangs beschriebenen Fällungen konnte nach dem Einengen durch Kristallisation des Rückstandes aus Alkohol auch die reine Mesoform erhalten werden. Zu dem gleichen Ergebnis führte auch die fraktionierte Kristallisation des bei der Reduktion von Benzalanilin mit aktiviertem Aluminium erhaltene Diastereomeren-Gemisches aus Alkohol.

Auch die direkte Umsetzung von Benzaldehyd mit Anilin, also ohne Isolierung der *Schiffschen* Base, führt in Gegenwart von aktiviertem Aluminium zu dem obigen Diastereomeren-Gemisch. Zu dem gleichen Ergebnis führt auch die Reduktion des Benzildianils mit Lithiumaluminiumhydrid. Mit Hilfe eines Schmelzpunktdiagrammes konnte festgestellt werden, daß im letzten Falle überwiegend die Mesoform (60—65%) gebildet wurde, während nach dem ersten Reduktionsverfahren Meso- und Racemform zu etwa gleichen Teilen (50%) entstehen.

In analoger Weise wurde aus Benzaldehyd und o-Toluidin diastereomere  $N,N'$ -Di-o-tolyl-1,2-diphenyl-äthylendiamine III ( $R = R' = o-CH_3 \cdot C_6H_4$ ) dargestellt und in ihrer Konfiguration aufgeklärt.

Die Isolierung der (-) Base erfolgte durch fraktionierte Fällung mit d-Campher- $\beta$ -sulfosäure, während die (+) Base in analoger Weise mit Hilfe von l-Campher- $\beta$ -sulfosäure isoliert werden konnte.

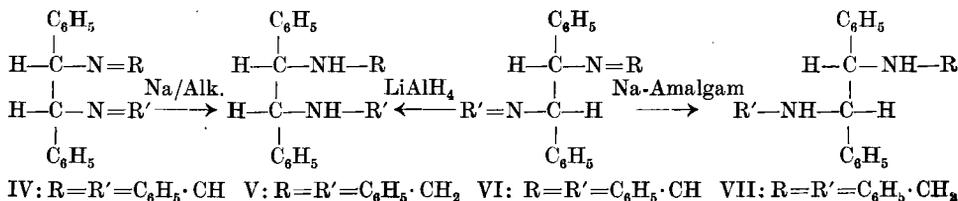
Während die Racemform sowohl durch Mischung der optisch aktiven Formen als auch durch fraktionierte Fällung mit d,1-Campher- $\beta$ -sulfosäure erhalten wurde, konnte aus den Mutterlaugen der obigen Reaktionen die Mesoform isoliert werden.

Desgleichen konnten wir das Gemisch der diastereomeren *N,N'*-Di-p-tolyl-1,2-diphenyl-äthylendiamine III ( $R = R' = p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ ) aus Benzaldehyd und p-Toluidin mit aktiviertem Aluminium darstellen.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Trennungen stellten wir fest, daß in diesem Falle mit d- oder l- oder d,1-Campher- $\beta$ -sulfosäure zunächst das Salz der Mesoform anfällt. Zu dem gleichen Ergebnis führte auch die fraktionierte Kristallisation des Diastereomeren-Gemisches aus Methanol/Benzol.

Nach Abtrennung der Mesoform wurde aus den Mutterlaugen die Racemform isoliert und der racemische Charakter der Verbindung durch Spaltung mit d-Campher- $\beta$ -sulfosäure zum (+) *N,N'*-Di-p-tolyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin nachgewiesen.

Während die bisher betrachteten Beispiele der Aluminiumamalgam-Reduktion stets zur Bildung von Gemischen aus Racem- und Mesoform der genannten Diamine führte, stellten wir ferner fest, daß im Falle der Darstellung des *N,N'*-Dibenzyl-1,2-diphenyl-äthylendiamins III ( $R = R' = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2$ ) aus Benzaldehyd und Benzylamin die Reduktion nur in einer bestimmten Richtung verläuft, und zwar wurde ausschließlich die Bildung der Mesoform beobachtet. Der Nachweis wurde durch Aufbau der gleichen Verbindung V ( $R = R' = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2$ ) aus meso *N,N'*-Dibenzal-1,2-diphenyl-äthylendiamin IV ( $R = R' = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} =$ ) und durch Synthese des rac. *N,N'*-Dibenzyl-1,2-diphenyl-äthylendiamins VII ( $R = R' = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2$ ) aus rac. *N,N'*-Dibenzal-1,2-diphenyl-äthylendiamin VI ( $R = R' = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} =$ ) durch Reduktion mit Natriumamalgam geführt.



Wird diese Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid durchgeführt, so findet ausschließlich wieder die Bildung der Mesoform V ( $R = R' = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2$ ) statt.

Ferner konnte gezeigt werden, daß sich das Reduktionsverfahren mit aktiviertem Aluminium auch zur Darstellung von aliphatisch *N,N'*-substituierten Stilbendiaminen aus Benzaldehyd und aliphatischen Aminen anwenden läßt, womit ein einfacher Weg zu diesen bislang schwierig darzustellenden Verbindungen gewiesen wurde.

So erhält man z. B. aus Benzaldehyd und Cyclohexylamin das N,N'-Dicyclohexyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin III ( $R = R' = C_6H_{11}$ ). Die Isolierung der Meso- und Racemform konnte hier bereits durch fraktionierte Kristallisation des Diastereomeren-Gemisches aus Benzol/Alkohol durchgeführt werden, wobei die tiefer schmelzende Base als Racemat gekennzeichnet wurde, da sie sich mit  $\alpha$ -Brom-(d-campher)- $\pi$ -sulfosäure in ihre optisch aktiven Formen spalten ließ.

Dagegen konnte bei der Reduktion des Gemisches Benzaldehyd/Methylamin mit aktiviertem Aluminium nur die Mesoform des entsprechenden Diamins III ( $R = R' = CH_3$ ) isoliert werden. Die Konfiguration der Mesoform wurde durch Vergleich mit der von O. Fischer<sup>6)</sup> auf anderem Wege erhaltenen mesoiden Base ermittelt. In analoger Weise wurde aus Benzaldehyd und Äthylamin das N,N'-Diäthyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin III ( $R = R' = C_2H_5$ ) dargestellt.

Das Ergebnis unserer Arbeit zeigt die folgende Tabelle.

$C_6H_5-\overset{\times}{\underset{\times}{C}}H(NHR)-\overset{\times}{\underset{\times}{C}}H(NHR')-C_6H_5$   
N, N'-substituierte 1,2-Diphenyl-äthylendiamine

R = R'	Mesoform Fp. °C	Racemform Fp. °C	(-) Form Fp. °C	(+) Form Fp. °C
$C_6H_5 \cdot \dots$	167	153—155	177—178	177—178
$o-CH_3 \cdot C_6H_4$	153	150	93	110
$p-CH_3 \cdot C_6H_4$	180	149	—	136
$C_6H_5 \cdot CH_2 \dots$	151—152	116	—	—
$C_6H_{11} \dots$	143	128	98—99	—
$CH_3 \dots$	135	—	—	—
$C_2H_5 \dots$	89—90	—	—	—

### Versuchsordnung

I. N, N'-Diphenyl-1,2-diphenyl-äthylendiamine III ( $R = R' = C_6H_5$ )

#### 1. Diastereomeren-Gemisch.

a) Aus Benzaldehyd und Anilin mit aktiviertem Aluminium.

106 g Benzaldehyd und 93 g Anilin wurden unter Rühren auf dem Wasserbad vermischt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung mit 70 g Aluminiumamalgam in 4 Ltr. Äther eingetragen und nach und nach 75 cem Wasser hinzugefügt. Nach 24 Stdn. wurde das gebildete  $Al(OH)_3$  abgesaugt, mit Benzol ausgekocht und die vereinigte ätherische und benzolische Lösung eingengt. Der gelbe, ölige Rückstand wurde nach dem Einrühren in 200 cem Methanol kristallin. Das Diastereomeren-Gemisch des N, N'-Diphenyl-1,2-diphenyl-äthylendiamins zeigte den Schmp.  $139^\circ$  (aus Methanol); Ausbeute 112 g (61% der Theorie). Leicht löslich in Äther, Azeton, Benzol, Chloroform, Dioxan, Tetrahydrofuran, schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin und sehr schwer löslich in Petroläther und Wasser.

b) Aus Benzildianil mit Lithiumaluminiumhydrid.

40 g Benzildianil<sup>7)</sup> wurden mit Hilfe eines Extraktors in die ätherische Lösung von 5 g  $LiAlH_4$  im Laufe von 2 Stdn. eingetragen. Hierbei wurde die Apparatur benutzt, wie sie von R. F. Nyström und W. G. Brown<sup>8)</sup> für in Äther schwer lösliche Substanzen vor-

<sup>6)</sup> J. prakt. Chem. II., 73, 441 (1906).

<sup>7)</sup> G. Reddelien, Ber. dtsch. chem. Ges., 46, 2723 (1913).

<sup>8)</sup> J. Amer. chem. Soc., 69, 2588 (1947).

geschlagen worden war. Nach beendeter Extraktion wurde das Reaktionsgemisch noch 3 Stdn. erwärmt, abgekühlt und das überschüssige Hydrid mit feuchtem Äther zersetzt. Die filtrierte ätherische Lösung wurde im Vakuum eingedampft. Der ölige, gelbe Rückstand kristallisierte nach Zugabe von 50 ccm Methylalkohol. Das Diastereomeren-Gemisch des *N,N'*-Diphenyl-1,2-diphenyl-äthylendiamins zeigte einen Schmp. von 140–143° (aus Methanol); Ausbeute 33 g (80% der Theorie).

$C_{26}H_{24}N_2$ (364,2)	Ber. C 85,66 H 6,67 N 7,69
	Gef. » 85,87 » 6,93 » 7,98

Aus dem Diastereomeren-Gemisch konnte durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol noch eine zweite Form vom konstanten Schmp. 167° (Mesoform) isoliert werden (vgl. I, 5).

2. (–) *N,N'*-Diphenyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin III ( $R=R'=C_6H_5$ ).

25 g *N,N'*-Diphenyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin (0,07 Mol) vom Schmp. 139° wurden in 200 ccm Tetrahydrofuran gelöst und mit der Lösung von 5 g  $\alpha$ -Brom-(d-campher)- $\beta$ -sulfosäure (0,014 Mol) in 40 ccm Tetrahydrofuran versetzt. Nach Zugabe von 160 ccm Äther begann die Kristallisation nach kurzem Reiben. Nach 1 Std. wurde der nadelartige Niederschlag, der aus dem fast reinen bromcamphersulfosauren Salz der (–) Base bestand, abgesaugt, mit Äther gewaschen und sofort weiterverarbeitet, da die Verbindung nicht umzukristallisieren war und nach kurzer Zeit Zersetzungserscheinungen zeigte, Schmp. 186–188°; Ausbeute 4,5 g.

Nach Zugabe von 5 g  $\alpha$ -Brom-(d-campher)- $\beta$ -sulfosäure (0,014 Mol) in 30 ccm Tetrahydrofuran und 100 ccm Äther zu dem Filtrat der ersten Salzfraction fiel im Laufe von 2 Stdn. ein voluminöser Niederschlag aus, der nach dem Absaugen außerordentlich luftempfindlich war und daher sofort nach dem Auflösen in wenig Methanol mit Ammoniakwasser zersetzt wurde. Aus der tiefbraun gefärbten Lösung kristallisierte nur 0,6 g Base vom Fp. 155–160°;  $[\alpha]_D^{20} = -70^\circ$  ( $c = 0,60$  in Benzol).

Auf Zusatz von 5 g  $\alpha$ -Brom-(d-campher)- $\beta$ -sulfosäure (0,014 Mol) in 30 ccm Tetrahydrofuran zur restlichen Mutterlauge der fraktionierten Fällungen fiel nur noch ein voluminöser, unbeständiger Niederschlag aus. Es gelang nicht, hieraus basische Substanzen in Freiheit zu setzen.

Dagegen wurde aus der restlichen Mutterlauge in guter Ausbeute die Mesoform des *N,N'*-Diphenyl-1,2-diphenyl-äthylendiamins vom Schmp. 167° isoliert (vgl. I, 5).

Zwecks Darstellung des (–) *N,N'*-Diphenyl-1,2-diphenyl-äthylendiamins wurden 4,5 g der ersten Salzfraction (Fp. 186–188°) in 150 ccm siedendem Methanol gelöst und mit Ammoniakwasser alkalisch gemacht. Die (–) Base kristallisierte schnell in kleinen Prismen aus und zeigte einen Schmp. von 177–178°;  $[\alpha]_D^{20} = -204^\circ$  ( $c = 1,60$  in Benzol). Wiederholtes Umkristallisieren aus Benzol/Methanol und eine nochmalige fraktionierte Fällung der Base nach der oben beschriebenen Methode führten zu keiner Erhöhung des Schmp. und des optischen Drehvermögens; Ausbeute 1,75 g.

$C_{26}H_{24}N_2$ (364,2)	Ber. C 85,66 H 6,67 N 7,69
	Gef. » 85,66 » 6,52 » 7,70

Hydrochlorid: Schmp. 220° und Zersetzung (aus Methanol/Äther), leicht löslich in Methanol, schwer löslich in Wasser.

3. (+) *N,N'*-Diphenyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin III ( $R=R'=C_6H_5$ ).

50 g *N,N'*-Diphenyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin (0,14 Mol) vom Schmp. 139° wurden in 120 ccm Tetrahydrofuran gelöst und mit der Lösung von 6 g d-Campher- $\beta$ -sulfosäure (0,026 Mol) in 30 ccm Tetrahydrofuran versetzt. Nach dem Zusatz von 250 ccm Äther kristallisierte ein voluminöses Salz aus, das nach 30 Min. abgesaugt wurde. Anschließend wurde zweimal mit je 100 ccm Äther aufgeschlämmt und wieder abgesaugt. Diese erste Salzfraction wurde zu Isolierung der (+) Base verwendet. Weitere Salzfractionen, die analog I, 2 durch Zugabe von d-Campher- $\beta$ -sulfosäure erhalten wurden, eigneten sich nicht

zur Weiterverarbeitung. Lediglich die restliche Mutterlauge enthielt wiederum, wie unter I, 2, die Mesoform (vgl. I, 5).

Zur Darstellung des (+) N, N'-Diphenyl-1,2-diphenyl-äthylendiamins wurde die erste Salzfraction in 250 ccm siedendem Methanol gelöst und die Base hieraus durch Ammoniakwasser in Freiheit gesetzt. Schmp. 177—178° (aus Methanol/Benzol);  $[\alpha]_D^{20} = +200^\circ$  ( $c = 1,525$  in Benzol). Die Ausbeute betrug 2 g.

#### 4. rac. N, N'-Diphenyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin III ( $R=R'=C_6H_5$ ).

##### a) Darstellung.

Je 0,140 g der beiden optisch aktiven Formen des N, N'-Diphenyl-1,2-diphenyl-äthylendiamins wurden in 2 ccm Benzol unter Erwärmen gelöst und mit 15 ccm warmem Methanol versetzt. Nach 24 Stdn. wurde der in kleinen Prismen auskristallisierte Niederschlag abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen. Die Base zeigte nach wiederholtem Umlösen aus Benzol/Methanol den konstant bleibenden Schmp. 153—155° und besaß kein optisches Drehvermögen. Damit ist die Bildung des Racemats nachgewiesen worden.

Hydrochlorid: Schmp. 189—190° unter Zersetzung, leicht löslich in Methanol, schwer löslich in Wasser.

##### b) Anreicherung.

40 g N, N'-Diphenyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin (0,11 Mol) vom Schmp. 139° wurden in 20 ccm Tetrahydrofuran gelöst und mit der Lösung von 20 g d,1-Campher- $\beta$ -sulfosäure (0,87 Mol) in 100 ccm Tetrahydrofuran versetzt. Nach Zugabe von 200 ccm Äther fiel ein voluminöses Salz aus, das nach 30 Min. abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde. Der Rückstand wurde in 100 ccm siedendem Methanol gelöst und die Base mit Ammoniakwasser in Freiheit gesetzt. Das Diamin kristallisierte sofort aus, Schmp. 148—150°; Ausbeute 10 g. Wie an Hand des unten aufgeführten Schmelzdiagrammes festgestellt wurde, hatte diese rac. Base noch etwa 10% an Mesoform beigemischt, die auch durch einfaches Umkristallisieren nicht völlig zu entfernen war.

Die ätherischen Mutterlaugeen ergaben nach dem Einengen in methanolischer Lösung mit Ammoniakwasser ein Basengemisch vom Schmp. 150—160°. Durch Mischungs-Schmp. konnte dieses Produkt als angereicherte Mesoform identifiziert werden.

1. Fraktion Fp. 148—160°) — Restfraktion Fp. 150—160°). Mischungs-Schmp. = 136 bis 139°.

#### 5. meso-N, N'-Diphenyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin III ( $R=R'=C_6H_5$ ).

##### a) Aus den ätherischen Mutterlaugeen der fraktionierten Fällungen von I, 2.

Nach der Abtrennung der drei Fraktionen, die nacheinander durch Zugabe von insgesamt  $\frac{3}{5}$  Äquivalent  $\alpha$ -Brom-(d-campher)- $\beta$ -sulfosäure aus der Lösung ausgefällt worden waren, wurde die ätherische Mutterlauge, die noch theoretisch  $\frac{2}{5}$  der eingesetzten Basenmenge enthalten mußte, vorsichtig eingeeengt. Der braune, ölige Rückstand kristallisierte auf Zugabe von 150 ccm Methanol, Schmp. 167° (aus Benzol/Methanol); Ausbeute 5,1 g.

##### b) Durch fraktionierte Kristallisation des Diastereomeren-Gemisches I 1b.

Nach zehnmaligem verlustreichen Umkristallisieren des nach I, 1b erhaltenen Diastereomeren-Gemisches aus Alkohol wurde die Mesoform des N, N'-Diphenyl-1,2-diphenyl-äthylendiamins vom konstanten Schmp. 167° erhalten, die mit der nach 5a isolierten Base keine Schmp.-Depression zeigte.

$C_{26}H_{24}N_2$ (364,2)	Ber. C 85,66	H 6,67	N 7,69
	Gef. » 85,61	» 6,58	» 7,70

Hydrochlorid: Schmp. 147° unter Zersetzung (aus Methanol/Äther).

#### 6. Schmelzdiagramm des Systems: rac. und meso N, N'-Diphenyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin.

Das Diagramm (Abb. 1) wurde in Anlehnung an das Auftau-Schmelzdiagramm von H. Rheinboldt<sup>9)</sup> aufgenommen. Die beiden reinen Formen wurden in den verschiedenen

<sup>9)</sup> J. prakt. Chem. II, 111, 242 (1925).

Mischungsverhältnissen genau eingewogen und miteinander verrieben. Die von *Rheinboldt* vorgeschlagene Herstellung einer homogenen Schmelze konnte nicht verwirklicht werden, da die Diamine nach dem Schmelzen nicht wieder zur Kristallisation gebracht werden konnten. Aus dem Verlauf der Schmelzkurve konnte folgendes entnommen werden:

Das durch Reduktion von Benzildianil mit  $\text{LiAlH}_4$  erhaltene Diastereomeren-Gemisch vom Schmp. 140 bis  $143^\circ$  (= A) könnte entweder aus 40% Racem- und 60% Mesoform (= B) oder aus 30% Racemform und 30% Mesoform (= C) bestehen. Da die Mischungs-Schmp. von A und B keine, aber von A und C eine deutliche Erniedrigung zeigten, dürfte in A die Mesoform in überwiegender Menge, zu etwa 60–65%, vorliegen.

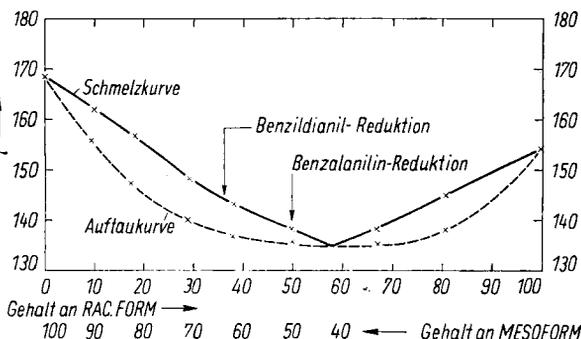


Abb. 1.

In analoger Weise ergab sich, daß bei der Reduktion von Benzalanilin mit aktiviertem Aluminium ein Diastereomeren-Gemisch gewonnen wurde, in dem Racem- und Mesoform zu etwa gleichen Teilen (Fp.  $139^\circ$ ) vorhanden sind.

II. *N,N'*-Di-*o*-tolyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin III ( $\text{R}=\text{R}'=\text{o-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ ):

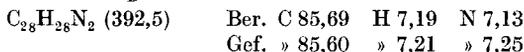
1. Diastereomeren-Gemisch.

a) Aus Benzal-*o*-toluidin mit aktiviertem Aluminium.

135 g Benzal-*o*-toluidin<sup>10)</sup> wurden in 2,5 Ltr. Äther gelöst und in analoger Weise wie bei I, 1a mit 35 g Aluminiumamalgam zur Reaktion gebracht. Das erhaltene Diastereomeren-Gemisch des *N,N'*-Di-*o*-tolyl-1,2-diphenyl-äthylendiamins zeigte den Schmp. 123 bis  $125^\circ$  (aus Alkohol); Ausbeute 85 g (63% der Theorie), leicht löslich in Äther, Azeton Benzol, Chloroform, Dioxan, Tetrahydrofuran, kaum löslich in Petroläther und Wasser.

2. (–) *N,N'*-Di-*o*-tolyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin III ( $\text{R}=\text{R}'=\text{o-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ ).

20 g *N,N'*-Di-*o*-tolyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin (0,05 Mol) vom Schmp.  $123-125^\circ$  wurden in 40 ccm Tetrahydrofuran gelöst und mit der Lösung von 2,4 g d-Campher- $\beta$ -sulfosäure (0,01 Mol) in 10 ccm Tetrahydrofuran und 150 ccm Äther versetzt. Der ausgefallene Niederschlag (4,4 g) vom Schmp.  $155^\circ$  wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus 120 ccm Äthanol umkristallisiert, Schmp.  $165-167^\circ$ ; Ausbeute 1,9 g. Nach dem Lösen des Salzes in 40 ccm heißem Methanol wurde mit Ammoniakwasser die Base in Freiheit gesetzt. Das (–) *N,N'*-Di-*o*-tolyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin zeigte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den konstant bleibenden Schmp. von  $93^\circ$ , Ausbeute 0,5 g;  $[\alpha]_D^{20} = -181^\circ$  ( $c = 1,325$  in Benzol),  $[\alpha]_D^{20} = -180^\circ$  ( $c = 0,3375$  in Benzol).



Hydrochlorid: Schmp.  $195^\circ$  unter Zersetzung (aus Methanol/Äther).

Die nächsten Fraktionen der oben beschriebenen Fällung mit d-Campher- $\beta$ -sulfosäure ergaben keine einheitlichen Diamine. Lediglich die noch  $\frac{2}{5}$  der eingesetzten Base enthaltenden Mutterlaugen wurden nach dem Abfiltrieren der Salzfraktionen zur Gewinnung der reinen Mesoform (vgl. II, 5) herangezogen.

<sup>10)</sup> J. Lachowicz, M. 9, 698 (1888).

3. (+) N, N'-Di-o-tolyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin III ( $R=R'=o\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ ).

20 g N, N'-Di-o-tolyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin (0,05 Mol) vom Schmp. 123—125° wurden in 40 ccm Tetrahydrofuran gelöst und mit der Lösung von 2,4 g 1-Campher- $\beta$ -sulfosäure (0,11 Mol) in 10 ccm Tetrahydrofuran gemischt und mit 150 ccm Äther versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde aus 150 ccm Äthanol umkristallisiert, Schmp. 167° unter Zersetzung; Ausbeute 2,6 g.

Das (+) N, N'-Di-o-tolyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin wurde aus diesem Salz in alkoholischer Lösung durch Ammoniakwasser in Freiheit gesetzt, Schmp. 110° (aus Äthanol);  $[\alpha]_D^{25}$  = +186,0° ( $c = 0,9225$  in Benzol); Ausbeute 1,0 g.

Hydrochlorid: Schmp. 195° unter Zersetzung (aus Alkohol/Äther).

4. rac. N, N'-Di-o-tolyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin III ( $R=R'=o\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ ).

a) Aus den optisch aktiven Formen.

Je 50 mg der beiden optisch aktiven Formen des N, N'-Di-o-tolyl-1,2-diphenyl-äthylendiamins wurden zusammen aus 5 ccm Äthanol umkristallisiert, Schmp. 150° (kein optisches Drehvermögen).

b) Durch fraktionierte Fällung mit d, 1-Campher- $\beta$ -sulfosäure.

16 g N, N'-Di-o-tolyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin (0,04 Mol) vom Schmp. 123—125° wurden in 50 ccm Tetrahydrofuran gelöst und mit der Lösung von 3,2 g d, 1-Campher- $\beta$ -sulfosäure (0,014 Mol) in 10 ccm Tetrahydrofuran vermischt. Nach der Zugabe von 90 ccm Äther begann das sulfosaure Salz auszukristallisieren. Der Niederschlag wurde nach 1 Std. abgesaugt und mit Äther gewaschen. Das erhaltene Salz (6,4 g) wurde aus 75 ccm Äthanol umkristallisiert, wobei die I. Fraktion (3,2 g) den unscharfen Schmp. 145° besaß. Anschließend wurde sie in 30 ccm Äthanol mit Ammoniakwasser zerlegt, wobei nach dem Erkalten der Lösung 1,5 g rac.-N, N' Di-o-tolyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin vom Schmp. 156° auskristallisierten. Auch bei weiterem Umkristallisieren blieb der Schmp. konstant. Ein Mischungs-Schmp. mit der nach II, 4a gewonnenen Base ergab keine Erniedrigung.

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2$ (392,5)	Ber. C 85,69	H 7,19	N 7,13
	Gef. » 85,73	» 7,07	» 7,13

Hydrochlorid: Schmp. 188° unter Zersetzung (aus Methanol/Äther).

5. meso N, N'-Di-o-tolyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin III ( $R=R'=o\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ ).

a) Aus den Mutterlauge von II, 2—4 geschilderten Salzfraktionen.

Bei Benutzung der unter II, 2 beschriebenen Spaltungsreaktion wurde nach Abtrennung der I. Salzfraktion des d-campher- $\beta$ -sulfosauren Salzes der (-) Base durch weitere Zugabe von 4,8 g d-Campher- $\beta$ -sulfosäure (0,02 Mol) in 20 ccm Tetrahydrofuran und 70 ccm Äther ein voluminöser Niederschlag ausgefällt. Hieraus konnte nur schlecht die Base mit Ammoniakwasser erhalten werden. Dagegen ergab die schwach braun gefärbte Mutterlauge nach dem vorsichtigen Eindampfen auf dem Wasserbad und nach Aufnahme des öligen Rückstandes in 150 ccm Methanol und Zugabe von wenig Ammoniakwasser einen kristallinen Niederschlag vom konstanten Schmp. 153° (aus Methanol); Ausbeute 6,0 g. Die Substanz zeigte kein optisches Drehvermögen.

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2$ (392,5)	Ber. C 85,69	H 7,19	N 7,13
	Gef. » 85,90	» 7,35	» 7,40

Hydrochlorid: Schmp. 183° unter Zersetzung (aus Methanol/Äther).

III. N, N'-Di-p-tolyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin III ( $R=R'=p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ )

## I. Diastereomeren-Gemisch.

a) Aus Benzal-p-toluidin mit aktiviertem Aluminium.

145 g Benzal-p-toluidin<sup>11)</sup> wurden in 2,5 Ltr. Äther gelöst und mit 40 g aktiviertem Aluminium versetzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte analog wie bei den

<sup>11)</sup> H. D. Law, J. Chem. Soc., 101, 157 (1912).

oben beschriebenen Reduktionen der *Schiffschen* Basen. Isoliert wurden 70 g *N,N'*-Di-*p*-tolyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin vom Schmp. 142–143°; Ausbeute 50% der Theorie.

b) Aus Benzaldehyd und *p*-Toluidin mit aktiviertem Aluminium.

43 g Benzaldehyd (1 Mol) und 107 g *p*-Toluidin (1 Mol) wurden zusammen 5 Min. auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Abkühlen in 2,5 Ltr. Äther gegeben. Alsdann wurden 40 g aktiviertes Aluminium hinzugefügt. Nach 24 Stdn. wurde die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wie üblich vorgenommen. Aus der abgenuschten ätherischen Lösung wurden 35 g Diamin vom Schmp. 146° isoliert. Aus dem voluminösen Aluminiumhydroxyd-Rückstand konnten durch mehrmalige Extraktion mit je 500 ccm siedendem Benzol nach dem Einengen der Extrakte weitere 40 g Diamin vom höheren Schmp. 162 bis 163° erhalten werden. Gesamtausbeute 75 g (38% der Theorie), leicht löslich in Benzol, Chloroform, Dioxan und Tetrahydrofuran.

2. meso *N,N'*-Di-*p*-tolyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin III ( $R=R'=p\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4$ ).

a) Durch fraktionierte Kristallisation des Diastereomeren-Gemisches.

Durch wiederholte fraktionierte Kristallisation des nach III, 1b erhaltenen Diastereomeren-Gemisches vom Schmp. 162–163° konnte aus Benzol/Methanol eine in Prismen kristallisierende Base vom konstanten Schmp. 180° isoliert werden.

b) Durch fraktionierte Fällung mit *d*-Campher- $\beta$ -sulfosäure.

Im Gegensatz zu den bislang geschilderten Versuchen fielen mit *d*-, oder *l*-, oder *d*, *l*-Campher- $\beta$ -sulfosäure zuerst nur die Salze der Mesoform aus. Die Base wurde wie üblich isoliert und aus Benzol/Methanol umkristallisiert, Schmp. 180°. In Mischung zeigten die nach III, 1a–b erhaltenen Diamine keine Schmp.-Erniedrigung, desgleichen wurde kein optisches Drehvermögen festgestellt.

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2$ (392,5)	Ber. C 85,69	H 7,19	N 7,13
	Gef. » 85,93	» 7,17	» 7,37

Hydrochlorid: Schmp. 152° unter Zersetzung (aus Dioxan/Äther).

3. rac. *N,N'*-Di-*p*-tolyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin III ( $R=R'=p\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4$ ).

35 g des nach III, 1b erhaltenen Diastereomeren-Gemisches vom Schmp. 146° wurden in 55 ccm Tetrahydrofuran gelöst und mit der Lösung von 7 g *d*, *l*-Campher- $\beta$ -sulfosäure in 20 ccm Tetrahydrofuran versetzt. Nach Zugabe von 450 ccm Äther fiel ein voluminöses Salz von großer Zersetzlichkeit aus; Ausbeute 10 g. Die von den Salzresten befreite Mutterlauge wurde im Vakuum eingedampft. Der gelbe, ölige Rückstand wurde in 200 ccm Methanol gelöst und die freie Base durch Zusatz von 150 ccm Methanol und 30 ccm Ammoniakwasser isoliert, Ausbeute 18 g; Schmp. 149° (aus Benzol/Methanol). Es wurde kein optisches Drehvermögen festgestellt.

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2$ (392,5)	Ber. C 85,69	H 7,19	N 7,13
	Gef. » 85,94	» 7,25	» 7,09

Hydrochlorid: Schmp. 214° unter Zersetzung (aus Dioxan/Äther).

4. (+) *N,N'*-Di-*p*-tolyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin III ( $R=R'=p\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4$ ).

3,5 g reines rac. *N,N'*-Di-*p*-tolyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin vom Schmp. 149° wurden in 10 ccm Tetrahydrofuran gelöst und mit der Lösung von 0,8 g *d*-Campher- $\beta$ -sulfosäure in 10 ccm Tetrahydrofuran versetzt. Dann wurde noch 60 ccm Äther hinzugefügt. Nach einigen Stunden wurden die würfelförmigen Kristalle abgesaugt und mit Äther gewaschen, Ausbeute 1,4 g. Das ausgefallene Salz wurde dann in 20 ccm Methanol gelöst und mit wenig Ammoniakwasser die freie Base abgeschieden. Die in Nadeln ausgefallene 1. Fraktion wurde abgesaugt, Schmp. 144°,  $[\alpha]_D^{20} = +15^\circ$ , Ausbeute 0,3 g. Das von der 1. Fraktion befreite Filtrat kristallisierte allmählich weiter und gab nach 2 Stdn. eine 2. Fraktion vom Schmp. 136°,  $[\alpha]_D^{20} = +155^\circ$  ( $c = 0,6075$  in Benzol); Ausbeute 0,35 g.

Hydrochlorid: Schmp. 216° unter Zersetzung (aus Dioxan/Äther).

IV. N, N'-Dibenzyl-1,2-diphenyl-äthylendiamine III ( $R=R' = C_6H_5 \cdot CH_2$ ).

1. meso N, N'-Dibenzyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin V ( $R=R' = C_6H_5 \cdot CH_2$ ).

a) Aus meso-N, N'-Dibenzal-1,2-diphenyl-äthylendiamin mit Natrium in siedendem Alkohol.

Die Angaben von *G. Großmann*<sup>12)</sup> konnten bestätigt werden, Schmp. 151–152°; Ausbeute 45% der Theorie. Das meso N, N'-Dibenzal-1,2-diphenyl-äthylendiamin IV ( $R=R' = C_6H_5 \cdot CH$ ) vom Schmp. 165–166° war aus meso-Stilbendiamin III ( $R=R'=H$ ) und zwei Molen Benzaldehyd gewonnen worden, während das meso-Stilbendiamin vom Schmp. 120° nach der Vorschrift von *W. H. Mills* und *T. Quibell*<sup>13)</sup> aus Azetylamarin dargestellt wurde.

b) Aus Benzaldehyd und Benzylamin mit aktiviertem Aluminium.

21 g Benzylamin (0,2 Mol) wurden in 500 ccm Äther gelöst und 20 g Benzaldehyd (0,2 Mol) und 10 g aktiviertes Aluminium in die Lösung eingetragen. Nach 2 Stdn. war die Umsetzung beendet, wenn nach und nach etwas Wasser zu der Lösung hinzugefügt wurde. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte wie in den anderen Beispielen beschrieben. Es wurden insgesamt 14,6 g Diamin vom Schmp. 151–152° erhalten, das mit der nach IV, 1a erhaltenen Substanz identisch war.

Hydrochlorid: Schmp. 244–245° (aus Dioxan/Äther).

Dinitroso-derivat: Schmp. 234° (aus Tetrahydrofuran/Azeton).

c) Aus rac. N, N'-Dibenzal-1,2-diphenyl-äthylendiamin mit  $LiAlH_4$ .

9 g rac. N, N'-Dibenzal-1,2-diphenyl-äthylendiamin (0,03 Mol) vom Schmp. 159° (vgl. IV, 2) wurden mit dem für schwer lösliche Substanzen vorgesehenen Extraktor (s. oben) in die Lösung von 1,4 g  $LiAlH_4$  (0,036 Mol) in 200 ccm Äther eingetragen. Nach 2½ Stdn. wurde das überschüssige Hydrid mit Wasser zersetzt, das abgeschiedene  $Al(OH)_3$  abfiltriert und die Lösung vorsichtig eingeeengt. Der ölige Rückstand wurde auf Zusatz von Methanol kristallin, Schmp. 151–152° (aus Methanol) und gab mit der nach IV, 1a erhaltenen Verbindung keine Schmp.-Erniedrigung.

2. rac. N, N'-Dibenzal-1,2-diphenyl-äthylendiamin VI ( $R=R' = C_6H_5 \cdot CH$ ).

6 g reines rac. Stilbendiamin<sup>14)</sup> III ( $R=R'=H$ ) vom Schmp. 82° wurden in 25 ccm Methanol gelöst und mit der Lösung von 6 g Benzaldehyd in 15 ccm Äthanol versetzt. Die ausgefallene *Schiff'sche* Base zeigte aus Alkohol den Schmp. von 159°; Ausbeute 10,3 g.

$C_{28}H_{24}N_2$  (388,5) Ber. N 7,21 Gef. N 7,23.

3. rac. N, N'-Dibenzyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin VII ( $R=R' = C_6H_5 \cdot CH_2$ ).

2 g rac. N, N'-Dibenzal-1,2-diphenyl-äthylendiamin vom Schmp. 159° wurden in 200 ccm absol. Äthanol unter Erwärmen gelöst und im Laufe von 5 Stdn. mit 150 g 3%igem Natriumamalgam versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann noch 24 Stdn. am Rückflußkühler erwärmt, wobei gegen Ende der Reaktion mit 300 ccm Wasser versetzt wurde. Nach dem Ansäuern mit verd. HCl wurde die Lösung filtriert und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Der ausgefallene Niederschlag zeigte nach dem Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran/Methanol den konstanten Schmp. 116°; Ausbeute 0,5 g.

$C_{28}H_{28}N_2$  (392,5) Ber. C 85,69 H 7,19 N 7,13

Gef. » 85,96 » 7,16 » 7,04

Hydrochlorid: hygroskopisch.

Dinitrosoderivat: Schmp. 310° unter Zersetzung (aus Azeton).

V. N, N'-Dicyclohexyl-1,2-diphenyl-äthylendiamine III ( $R=R' = C_6H_{11}$ ):

1. Diastereomeren-Gemisch.

21 g Benzaldehyd (0,2 Mol) wurden mit 0,5 Ltr. Äther vermischt. Dann wurden 20 g Cyclohexylamin (0,2 Mol) vom Kp. 134° und 10 g aktiviertes Aluminium hinzugefügt.

<sup>12)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 2293 (1889).

<sup>13)</sup> J. Chem. Soc. 843 (1935).

<sup>14)</sup> *J. Lischitz* und *J. G. Bros*, Recueil. Trav. chim. Pays-Bas. 59, 173 (1940).

Nach  $\frac{1}{2}$  Std. wurden noch 10 ccm Wasser nachgegeben. Das Reaktionsprodukt wurde, wie oben beschrieben, aufgearbeitet, Schmp. 115—116°; Ausbeute 16 g (21% der Theorie).

2. meso *N,N'*-Dicyclohexyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin III ( $R=R'=C_6H_{11}$ ).

14 g des Diastereomeren-Gemisches vom Schmp. 115—116° wurden aus 200 ccm Äthanol fraktioniert umkristallisiert. Nach weiterem zweimaligen Umkristallisieren der 1. Fraktion zeigte die Base den konstanten Schmp. 143°; Ausbeute 1,0 g. Spaltungsversuche mit den beschriebenen optisch aktiven Säuren verliefen ergebnislos.

$C_{26}H_{36}N_2$  (376,3) Ber. C 82,91 H 9,64 N 7,44  
Gef. » 83,00 » 9,62 » 7,39

N3. rac., *N,N'*-Dicyclohexyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin III ( $R=R'=C_6H_{11}$ ).

Die Mutterlagen nach Abtrennen der 1. und 2. Fraktion von V, 2 wurden mit 20 ccm Methanol versetzt und langsam zur Kristallisation gebracht. Der gewonnene Niederschlag bestand aus feinen Nadelchen und großen, gut ausgebildeten Kristallen. Letztere wurden mechanisch ausgelesen. Sie zeigten den konstanten Schmp. 128° (aus Alkohol) und gaben mit der oben beschriebenen Mesoform vom Schmp. 143° eine deutliche Schmp.-Erniedrigung. Durch optische Spaltung (vgl. V, 4) wurde die racemische Struktur nachgewiesen.

$C_{26}H_{36}N_2$  (376,3) Ber. C 82,91 H 9,64 N 7,44  
Gef. » 82,87 » 9,56 » 7,58

4. (—) *N,N'*-Dicyclohexyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin III ( $R=R'=C_6H_{11}$ ).

5 g rac. *N,N'*-Dicyclohexyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin wurden in 140 ccm Äther gelöst und durch Einleiten von Salzsäuregas das Hydrochlorid gefällt; Ausbeute 6,5 g.

Hiervon wurden 3 g (0,007 Mol) in 200 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst und mit der Lösung von 2,1 g  $\alpha$ -Brom-(d-campher)- $\pi$ -sulfosäure(0,007 Mol) in 20 ccm Wasser versetzt. Das ausgefallene Salz zeigte den Zersetzungspunkt 250°; Ausbeute 2,75 g.

2,4 g dieses Salzes wurden in 7 ccm Tetrahydrofuran gelöst und mit 20 ccm Äther versetzt. Nach 2 Stdn. wurde der ausgefallene Niederschlag aus nicht einheitlichen Kristallen abfiltriert, und das Filtrat mit weiteren 15 ccm Äther verdünnt. Die 2. Fraktion ergab gut ausgebildete, einheitliche Kristalle. Nach dem Lösen in wenig Methanol wurde mit Ammoniakwasser die freie Base abgeschieden, Schmp. 98—99° (aus Methanol),  $[\alpha]_D^{18} = -19^\circ$  ( $c = 0,865$  in Benzol); Ausbeute 0,4 g.

VI. meso *N,N'*-Dimethyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin III ( $R=R'=CH_3$ )

105 g Benzaldehyd (1,1 Mol) wurden mit 90 g 33%iger wäßriger Methylaminlösung (1,0 Mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann in 1,5 Ltr. Äther gegossen und mit 40 g aktiviertem Aluminium reduziert. Nach einigen Stunden begann das Diamin in langen Nadeln an der Glaswandung auszukristallisieren. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde die reine Base vom Schmp. 135° (aus Ligroin) erhalten; Ausbeute 25 g. Die Mesoform wurde durch Vergleich mit der von *O. Fischer*<sup>15)</sup> auf einem anderen Wege erhaltenen mesoiden Base ermittelt.

$C_{16}H_{20}N_2$  (240,3) Ber. N 11,65. Gef. N 11,75.

Dinitroso-Derivat: Schmp. 272° (aus Azeton/Tetrahydrofuran).

Diacetyl-Derivat: Schmp. 250° (aus Wasser).

VII. meso *N,N'*-Diäthyl-1,2-diphenyl-äthylendiamin III ( $R=R'=C_2H_5$ )

In analoger Weise wie VI wurden 20 g Benzaldehyd (0,19 Mol) mit 25 g 33%iger wäßriger Äthylaminlösung (0,19 Mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 10 g aktiviertem Aluminium in 1 Ltr. Äther eingetragen. Nach 10 Stdn. war die Reaktion beendet. Die Lösung wurde wie üblich aufgearbeitet. Die reine Base (Prismen) zeigte nach dem Umkristallisieren aus Petroläther den Schmp. 89—90; Ausbeute 2,5 g (10% der Theorie).

$C_{18}H_{24}N_2$  (268,4) Ber. C 80,55 H 9,01 N 10,44  
Gef. » 80,78 » 9,01 » 10,76

Dinitroso-Derivat; Schmp. 258° (aus Azeton).

<sup>15)</sup> 1. c. 6.