

Diss ETH 5994

UEBER DIE SYNTHESE VON ZWEI 14-GLIEDRIGEN AZAANNULENEN

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines

Doktors der technischen Wissenschaften

der

EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von

CARL-PETER EHRENSPERGER

dipl. Ing.-Chem. ETH

geboren am 21. August 1941

von Winterthur

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. H. Zollinger, Referent

Prof. Dr. P. Pino, Korreferent

1977

7. ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen unserer Untersuchungen an anellierten Aza[14]annulenen (24)-31) sollten die isomeren Makrocyclen Tribenzo[b,f,j][1,4]diazacyclotetradecin 7 und Tribenzo[c,g,k][1,2]diazacyclotetradecin 8 hergestellt werden.

Durch eine Gegenüberstellung der verschiedenen Synthesemöglichkeiten ergab sich, dass die Diamin-Dialdehyd-Ringschlussreaktion für 7 und 8 als geeigneter Syntheseweg betrachtet werden konnte. Bei einer Kondensation von trans,trans-1,2-Bis(2'-aminostyryl)benzol (47) mit Glyoxal bzw. trans,trans-1,2-Bis(2'-formylstyryl)benzol (59) mit Hydrazin durfte die Bildung der 14-gliedrigen Makrocyclen 7 bzw. 8 erwartet werden. Literaturrecherchen über Diamin-Dialdehyd-Ringschlussreaktionen zeigten aber auch, dass Reaktionen von aromatischen Aldehyden mit aromatischen Aminen nicht immer zum angestrebten cyclischen Bisazomethin führten. Fälle von intramolekularer Ueberbrückung, "Disproportionierung", cyclischer Oligomerisierung und Polykondensation wurden beobachtet.

Die Herstellung von trans,trans-1,2-Bis(2'-aminostyryl)benzol (47) aus o-Acetylaminobenzaldehyd durch Wittig-Reaktion und nachfolgender Hydrolyse verlief mit der unbefriedigenden Ausbeute von 15 % d. Theorie. Der direkte Einsatz von o-Aminobenzaldehyd in der Wittig-Synthese ergab nicht nur bessere Ausbeuten (59 % d. Theorie), sondern es konnte die Acetylierung von o-Aminobenzaldehyd und die Hydrolyse von trans,trans-1,2-Bis(2'-acetylaminostyryl)benzol (50) umgangen werden. Bei der Kondensation von trans,-trans-1,2-Bis-(2'-aminostyryl)benzol (47) mit Glyoxal entstand nicht der erwartete 14-gliedrige Makrocyclus 7, sondern es bildete sich vorwiegend das 28-gliedrige cyclische Dimerisie-

rungsprodukt 52. Die Herstellung von trans,trans-1,2-Bis(2'-formylstyryl)benzol (59) aus Phthalaldehyd durch Wittig-Reaktion verlief wegen der Bifunktionalität von Phthalaldehyd mit schlechter Ausbeute (3,4 % d. Theorie). Die Kondensation von Dialdehyd 59 mit Hydrazin ergab mit guter Ausbeute den erwarteten 14-gliedrigen Makrocyclus 8.

Als Erklärung des unterschiedlichen Verlaufs beider Ringschlussreaktionen wurde die Möglichkeit erwogen, dass die Diamin 47-Glyoxal-Kondensation vorwiegend als thermodynamisch kontrollierte Reaktion, die Dialdehyd 59-Hydrazin-Kondensation vorwiegend als kinetisch kontrollierte Reaktion aufgefasst werden kann⁴⁶⁾.