

Dialkyl-malonsäureester reagieren nicht mit (1). Die an C-4 dialkylierten Verbindungen (5) lassen sich jedoch aus den Salzen (3) durch Alkylierung darstellen. So wurde (5a) durch Umsetzung von *S*-Äthyl-*S*-methyl-schweifeldiimid<sup>[2]</sup> mit Äthyl-malonester zum Salz (3) und anschließende Zugabe von Äthylbromid in geringem Überschuß gewonnen.

Ebenfalls zum Verbindungstyp (5) führte die Reaktion von (1) mit Dialkyl-malonyldichlorid (6) in Gegenwart von Triäthylamin. Auf diesem Wege wurde (5b) durch einstödiges Röhren äquivalenter Mengen von *S,S*-Dimethyl-schweifeldiimid und Dimethyl-malonyldichlorid mit fünffachem Überschuß Triäthylamin in trockenem Benzol erhalten. (4) und (5) sind farblose, hygroskopische Substanzen, die sich bis auf (4c) in Wasser leicht lösen und sich am Fp zersetzen. Ihre Struktur wurde durch Elementaranalysen und spektroskopische Daten gesichert.

In den IR-Spektren (KBr) treten neben einer starken Bande bei  $1640\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CO}}$ ) intensive Banden bei 1330 und  $1050\text{ cm}^{-1}$  auf (möglicherweise  $\nu_{\text{NSN}}$ <sup>[3]</sup>).

In den in  $[\text{D}_6]$ -DMSO (TMS innerer Standard) erhaltenen NMR-Spektren erscheinen alle *S*-Methylgruppen bei  $\delta = 3.6$  (s) und die *S*-Äthylgruppen für (4d) und (5a) bei 3.7 (q) bzw. 1.3 (t) ppm. Die Signale der Protonen an C-4 treten auf bei 3.0 [(t) für (4a) und (4d), (s) für (4b)] sowie 4.3 ppm [(s) für (4c)], der Äthylgruppen an C-4 für (4a), (4d) und (5a) bei 2.0 (m) bzw. 0.8 (m) ppm, der Phenylgruppe an C-4 für (4c) bei 7.6 (s) und der Methylgruppen an C-4 für (5b) bei 1.3 (s) ppm.

Bei Zugabe von  $\text{D}_2\text{O}$  tauschen die Protonen an C-4 sehr rasch aus; gleichzeitig lässt sich auch ein allmählicher Austausch der  $\alpha$ -ständigen *S*-Alkylprotonen verfolgen.

Eingegangen am 11. März 1970 [Z 181]

[\*] Dr. M. Haake  
Institut für Pharmazeutische Chemie  
und Lebensmittelchemie der Universität  
355 Marburg, Marbacher Weg 6

[1] J. A. Coglianico u. G. Braude, J. org. Chemistry 29, 1397 (1964); R. Appel, H. W. Fehlhaber, D. Hänsgen u. R. Schöllhorn, Chem. Ber. 99, 3108 (1966); R. G. Laughlin u. W. Yellin, J. Amer. chem. Soc. 89, 2435 (1967).

[2] R. Appel u. B. Ross, Chem. Ber. 102, 3769 (1969).

[3] R. Cramer, J. org. Chemistry 26, 3476 (1961); H. H. Hörrhold u. J. Beck, J. prakt. Chem. 311, 621 (1969).

### Einfache Synthese von 2,4-Diaminopyridinen<sup>[1]</sup>

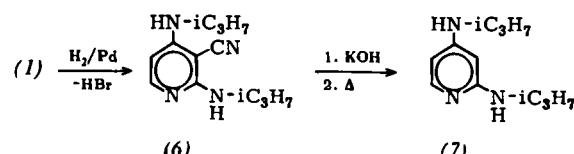
Von Peter Boldt, Wilfried Thielecke und Jürgen Oberdörfer [\*]

Malonsäuredinitril lässt sich mit tert.-Alkylhalogeniden unter Lewis-Säure-Katalyse C-tert.-alkylieren<sup>[2]</sup>. Wir versuchten auf diese Weise auch sek.-Alkylierungen zu erzielen. Bei der Umsetzung von Isopropylbromid/Aluminiumchlorid mit Malonsäuredinitril erhielten wir jedoch — wie Elementaranalysen und Spektren zeigten — nicht das erwartete Produkt,



	R	Hal
(1)	i-Propyl	Br
(2)	i-Propyl	Cl
(3)	cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	Cl
(4)	H	Br

sondern 2,4-Bis(isopropylamino)-6-brom-3-cyanpyridin (1). Die Stellung der Substituenten in (1) ergibt sich aus den NMR-Spektren der Verbindungen (6) und (7), die aus (1) durch hydrolytische Abspaltung des Broms ( $\text{Pd}-\text{BaSO}_4$ /



$\text{H}_2$ , 55 % Ausb.), Verseifung der Nitrilgruppe (10 %) und anschließende Decarboxylierung (100 %) zugänglich sind.

Malonsäuredinitril/Aluminiumchlorid und Isopropylchlorid bzw. Cyclohexylchlorid lieferten ebenfalls Pyridinderivate, denen aufgrund der analytischen Daten in Analogie zu (1) die Strukturen (2) bzw. (3) zugeordnet wurden.

Bei der Umsetzung von Malonsäuredinitril mit Bromwasserstoff in Benzol entsteht (5) (72 %, als Hydrobromid) und nicht wie früher angenommen<sup>[3]</sup> (4). Ersatz des Broms durch Wasserstoff ( $\text{Pd}-\text{BaSO}_4/\text{H}_2$ , 60 %) führte nämlich zu einem Produkt, dessen Ringprotonen nach dem NMR-Spektrum in *p*-Stellung zueinander stehen und das durch Verseifung (60 %) und Decarboxylierung 2,4-Diaminopyridin<sup>[4]</sup> lieferte.

### 2,4-Bis(isopropylamino)-6-chlor-3-cyanpyridin (2)

Man versetzte eine Lösung von 26.5 g (0.4 mol) Malonsäuredinitril in 80 ml Nitromethan unter Eiskühlung nacheinander mit einer Lösung von 53.3 g (0.4 mol) Aluminiumchlorid in 80 ml Nitromethan, 41 g (0.52 mol) Isopropylchlorid in 20 ml Nitromethan sowie nach 45 Std. bei  $+3^\circ\text{C}$  mit wäßrigem Natriumhydrogencarbonat unter Eiskühlung und filtrierte. Der Abdampfdruckstand [17.5 g (2), 35 % bez. auf Malonsäuredinitril] der vereinigten Ätherextrakte des Filtrationsrückstandes (Soxhlet) und Filtrates schmolz nach Umkristallisieren aus Äthanol und Sublimation ( $120^\circ\text{C}/12$  Torr) bei  $144-144.5^\circ\text{C}$  (korr.). [(1): Fp = 161-161.5°C, 20 %; (3): Fp = 127-127.5°C, 33 %.]

Eingegangen am 16. März 1970 [Z 182]

[\*] Prof. Dr. P. Boldt und J. Oberdörfer  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Windausweg 2  
Dr. W. Thielecke, jetzige Anschrift:  
110 Prospect Ave, Princeton, N.J. 08540 (USA)

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Niedersachsen gefördert.

[2] P. Boldt, H. Militzer, W. Thielecke u. L. Schulz, Liebigs Ann. Chem. 718, 101 (1968).

[3] W. J. Middleton, US-Pat. 2790806 (30. April 1957), Du Pont; Chem. Abstr. 51, P. 14829 (1957).

[4] Herrn Prof. J. den Hertog danken wir für eine Vergleichsprobe 2,4-Diaminopyridin.

### Gaschromatographische Bestimmung von Halogenid-Ionen<sup>[1]</sup>

Von H. A. Rüssel<sup>[2]</sup>

Um die hydrophilen, nicht flüchtigen Halogenid-Ionen in wäßriger Lösung in leicht flüchtige Verbindungen umzuwandeln, bot sich ihre Umsetzung mit 1,2-Olefinoxiden zu Halogenalkoholen an<sup>[2]</sup>.

Die Reaktion verläuft mit befriedigender Geschwindigkeit, führt aber nur bei Verwendung von Äthylenoxid zu einheitlichen Produkten. Die Reaktionslösung muss sauer sein; da ein Zusatz von Schwefel- oder Phosphorsäure aber die ohnehin unvermeidliche Bildung von Glykol fördert, ist es günstiger, die Halogenid-Ionen mit einem stark sauren Ionenaustauscher in die Halogenwasserstoffsäuren umzuwandeln. Nach Einleiten von Äthylenoxid und längerem Stehenlassen wurde gaschromatographiert. Dabei ließen sich die entstandenen Verbindungen 2-Chlor-, 2-Brom- und 2-Jodäthanol gut trennen (Abb. 1). Die rechnerisch ermittelten Umsätze waren praktisch quantitativ; noch bei  $0.5 \cdot 10^{-4}$  M Salzsäure ergab sich ein auswertbares Signal.