

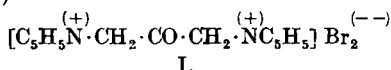
10. Fritz Kröhnke und Otto Lüderitz: Über das Acetonylen-bis-pyridiniumbromid (II. Mitteil. über Bis-pyridinium-Salze*).

[Aus dem Forschungs-Institut der Dr. A. Wander A.G., Säckingen/Baden.]

(Eingegangen am 29. August 1949.)

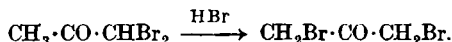
Es werden Darstellung und Umsetzungen des Acetonylen-bis-pyridiniumbromids beschrieben, besonders die Überführung in Mes-oxalsäure-Derivate über das Dicyan-dianil. Die Arbeit bringt ferner Bemerkungen über die Dibromierung des Acetons.

Man erhält das Acetonylen-bis-pyridiniumbromid (ω,ω' -Bis-pyridiniumbromid-aceton) (I)



leicht in etwa 70-proz. Ausbeute, wenn man Aceton in Eisessig in der Druckflasche bromiert und den entstehenden Bromwasserstoff eine Zeit lang einwirken läßt, bis weitgehende Proportionierung zum symm. Dibromaceton eingetreten ist¹⁾; man trennt dann mit konz. Kaliumbromid-Lösung und Äther und setzt mit Pyridin um²⁾, am besten in Aceton, das ein besonders geeignetes Lösungsmittel bei der Darstellung quartärer Salze ist.

Das symm. Dibromaceton scheint im wesentlichen aus dem asymmetrischen durch Proportionierung unter dem Einfluß der Bromwasserstoffsäure zu entstehen, wie es nach den bei der Bromierung von Acetophenonen¹⁾ gewonnenen Erkenntnissen zu erwarten war:



In Gegenwart von Kaliumacetat sowie unter sonstigen Bedingungen, die die Konzentration der Bromwasserstoffsäure herabsetzen, beim Arbeiten im offenen Gefäß, besonders in Chloroform, das Bromwasserstoff nur wenig löst, sowie in verdünnter Lösung und nach Einleiten von Chlorwasserstoff, der zwar aktivierend, aber nicht proportionierend wirkt, in das zur Bromierung verwandte Aceton-Eisessig-Gemisch, entsteht demgemäß die asymmetrische Form viel reichlicher, manchmal ausschließlich. Doch betragen die Gesamtausbeuten in diesen Fällen nur etwa 50% d. Th., so daß bindende Schlüsse einer eingehenderen Untersuchung vorbehalten bleiben müssen, die hier durch die vielen möglichen Nebenreaktionen (Tribromierung, Spaltung, Kondensationen) erschwert ist.

Das Acetonylen-bis-pyridiniumbromid (I) ist ein wasserfrei regulär kristallisierendes, in Wasser leicht, in Alkohol kaum lösliches, nur wenig bitter schmeckendes Salz, das aus Wasser als Trihydrat in Prismen herauskommt; es zersetzt sich oberhalb 250° ohne zu schmelzen. Mit Nitroprussidnatrium

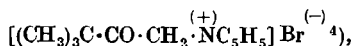
* I. Mitteil.: Vergl. die vorstehende Arbeit.

¹⁾ Vergl. hierfür und für das folgende: F. Kröhnke, Zur Theorie und Praxis der Bromierung aktiver Methyl- und Methylengruppen, B. 69, 921 [1936], sowie auch B. 69, 614 [1936].

²⁾ F. Kröhnke, B. 66, 1387 [1933]; es ist danach verständlich, daß sich auch asymm. Dibromaceton mit Pyridin unter Abspaltung von Essigsäure zum Methylen-bis-pyridiniumbromid umsetzt.

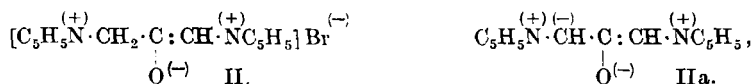
und Alkali gibt es eine vergängliche Rotfärbung. Ein spezifischer Nachweis besteht in der langsam auftretenden Rotfärbung beim Verreiben mit n HBr und etwas Alkalinitrit (s. unten).

Überraschenderweise läßt sich die Ketogruppe mit den üblichen Keton-Reagenzien nicht nachweisen. Da bekanntlich³⁾ auch das Hexamethyl-aceton kein Oxim gibt, haben wir daraufhin das PinakolinyI-pyridinium-bromid,

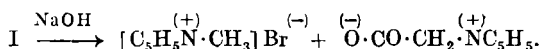


untersucht; tatsächlich reagiert auch dieses weder mit Phenylhydrazin noch mit Semicarbazid⁵⁾.

Versetzt man die kalte, wäßrige Lösung von I mit n Alkali, so entsteht ein sehr unbeständiges, gelbes Öl, das ein Enolbetain der Formel II oder wahrscheinlicher IIa sein könnte:



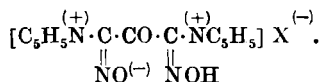
dann rasch eine dunkelgelbe Lösung. Aus ihr erhielten wir in einer Ausbeute von 85 % d. Th. das Methyl-pyridiniumpikrat als Molekülverbindung mit Natriumpikrat⁶⁾ vom Schmp. und Misch.-Schmp. 208–209°, aus seiner Mutterlauge das Pikrat des sog. Pyridiniumbetains in 50-proz. Ausbeute. Die „Säurespaltung“⁷⁾ ist also, wie erwartet, und wohl ausschließlich, in folgendem Sinne verlaufen:



Auch bei der Spaltung mit 10 n NaOH tritt kein Pyridin auf (Geruchsprobe).

Die Einwirkung von schließlich 9 Mol. Brom in Eisessig in der Kälte führt zu weitgehender Zerstörung des Moleküls, wobei anscheinend auch einer der Pyridinreste teilweise oxydiert wird. Fast $\frac{2}{3}$ der beiden Pyridiniumreste konnten wir als Pikrat erfassen, zudem $\frac{3}{4}$ Mol. des Kohlendioxyds. Die Monobromierung gelang nicht.

Mit Natriumnitrit und etwas Säure läßt sich ein gelbes, bromhaltiges Isos-nitrosobetain-Salz gewinnen, in dem beide Methylengruppen nitrosiert sind; es hat vermutlich die Formel



³⁾ A. Haller u. E. Bauer, Ann. Chim. Phys. [8] 28, 373 [1913]; 29, 313 [1913].

⁴⁾ F. Kröhnke, B. 68, 933 [1935].

⁵⁾ S. weitere vergleichbare Fälle bei E. Fromm u. W. Schörner, A. 399, 357–378 [1913] (Bis-[methyl-phenacyl]-sulfon, $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2]$; die entsprechende Verbindung mit 2 CH_2 statt $\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)$ zeigt normales Verhalten (A. Tschitschibabin, B. 62, 1068, 1071 [1929]).

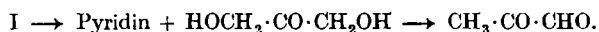
⁶⁾ F. Krollpfeiffer u. E. Braun, B. 69, 2524 [1936].

⁷⁾ F. Kröhnke u. W. Heffe, B. 70, 864 [1937].

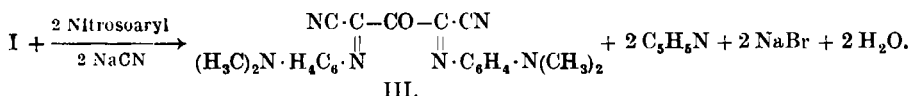
Wegen seiner leichten Zersetzlichkeit konnte es nicht analysiert werden. Es wird schon in Wasser, rascher durch *n*-Säuren, in der Kälte weitgehend abgebaut, wobei sich eine in violetten Blättchen krystallisierende, ebenfalls empfindliche Substanz isolieren läßt, die durch weitere Säureeinwirkung in Kohlendioxyd, Stickstoff usw. und Pyridin zerfällt. Mit Vorbehalt sei dafür die Formel eines Oxoniumnitrits des Bis-isonitroso-betains vorgeschlagen, welche auch die violette Farbe und die Unfähigkeit komplexe Salze zu bilden, verständlich machen würde. Dagegen gelang die Analyse des etwas beständigeren Bis-isonitroso-aceton-*yl*-bis-pyridiniumbromids, das am besten aus I in Eisessig mit Amylnitrit gewonnen wurde.

Die Salze der Bis-isonitroso-Verbindung geben mit manchen Metallsalzlösungen (s. Versuche) farbige Komplexverbindungen. Mit Fe^{II}-Salzen tritt tiefblaue Farbe auf (Erfassungsgrenze 1 : 10000), die nicht ins Chloroform geht. Da sie sich allmählich vertieft, und zudem Isonitroso-phenacylpyridiniumbromid⁹⁾ so wenig wie im allgemeinen die entsprechenden Enolbetaine solche komplexen Salze liefern, nehmen wir an, daß in der blauen Fe^{II}-Verbindung ein Pyridin-Rest abgespalten ist.

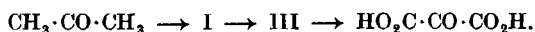
Durch 5-stdg. Erhitzen mit einer wäßrigen Lösung von Natriumsulfit + Natriumhydrogensulfit wird aus I nahezu ein Mol. Pyridin abgespalten; die Mutterlauge liefert ferner wenig rote Nadeln eines *p*-Nitro-phenylhydrazons oder wohl Osazons vom Schmp. 281–282°; es scheint das des Methylglyoxals zu sein:



Umsetzungen von I mit Aldehyden sowie Nitroso-dimethylanilin in Gegenwart von Alkali oder Piperidin als Kondensationsmittel haben noch kein verwertbares Ergebnis gehabt. Dagegen erhielten wir in fast 90-proz. Ausbeute ein cyansubstituiertes Dianil (III), als wir Nitroso-dimethylanilin und Alkalicyanid⁹⁾ auf I bei 0° einwirken ließen:



Es bildet schwarzviolette Krystalle von gelbgrünem Metallglanz und löst sich in einigen organischen Mitteln (Acetophenon) mit dunkelroter, in anderen (Eisessig, Pyridin) mit dunkelvioletter Farbe. Die „Säurespaltung“ dieses Dianils verläuft in der erwarteten Weise: es entstehen Blausäure, *p*-Amino-dimethylanilin und Mesoxalsäure, diese in einer Ausbeute von 80% d. Th. als Phenylhydrazon, so daß wir fast 50% des Acetons in der Kälte leicht in ein Mesoxalsäure-Derivat überführen können:



Wir zweifeln nicht, daß die Methode der Oxydation von Methyl- und Methylenketonen über die Pyridiniumsalze und „roten Anile“ zu Carbonsäuren auch in weiteren Fällen erfolgreich ist.

⁹⁾ F. Kröhnke u. H. Kübler, B. 70, 1117 [1937].

⁹⁾ F. Kröhnke, B. 80, 298 [1947].

Der Versuchsteil beschreibt noch das Acetonylen-bis-isochinoliniumbromid,



das als Tetrahydrat in nur 20-proz. Ausbeute gewonnen wurde. Die Hoffnung, aus ihm ein krystallines Betain zu erhalten, erfüllte sich nicht. Statt des Acetonylen-bis-chinoliniumbromids wurde ein anderes, nicht näher untersuchtes Salz mit nur einem Chinolin-Rest gewonnen; das Chinolin zeigt also auch hier eine Sonderstellung.

Wir danken Hrn. Adolf Rastetter für seine Hilfe bei den Versuchen.

Beschreibung der Versuche.

Bromierung von Aceton: Zu 6.38 ccm = 5 g über Kaliumpermanganat dest. Aceton und 30 ccm frisch dest. Eisessig gibt man in geräumiger Druckflasche 8.62 ccm = 27.6 g Brom (2 Mol.). 2 ccm des Gemisches erwärmt man in einem weiten Reagensglas bis zur recht heftigen Reaktion und gibt diese Probe sofort vom Rande her zur Hauptmenge¹⁰⁾, worauf die Druckflasche wieder geschlossen wird. Bei Temperaturen um 0° sieht man manchmal rote Krystalle einer Vorverbindung¹¹⁾ sich bilden. Nach etwa 3½ Min. bei 20° und 10 Min. bei +4° erfolgt die Hauptreaktion unter Gelbfärbung; 5 Min. danach gießt man in 150 ccm kalte 10-proz. Kaliumacetat-Lösung, der man etwas Hydrogensulfid zusetzt. Nach mehrmaligem Ausäthern, Behandeln mit Natriumcarbonat usw. hinterbleiben 18 g rohes Dibromaceton (ber. 18.6 g). Die folgende Umsetzung mit Pyridin zeigt, daß in ihm mindestens 70% symm. und mindestens 4% asymm. Dibromaceton vorhanden sind. Die Ausbeute und das Verhältnis der beiden Produkte sind erwartungsgemäß stark von den Reaktionsbedingungen abhängig.

Wurde etwa zunächst Monobromaceton dargestellt¹²⁾ und die weitere Bromierung in Eisessig i. Ggw. von 2 Mol. (pro Mol. Aceton) Kaliumacetat vorgenommen, so ließ sich das Entstehen von symm. Dibromaceton nicht nachweisen; asymm. Dibromaceton entstand zu mehr als 12%. Sicher geht ein erheblicher Teil des Broms durch direkten Umsatz mit Kaliumacetat verloren (Kaliumhypobromit, Acetyl bromid usw.).

Beim Arbeiten in 18-proz. Essigsäure ohne Acetat bei 50° wurden 26% asymm. und 15% symm. Dibromaceton gefunden, so daß also auch hier das Schicksal von 59% des Acetons bzw. Broms unaufgeklärt blieb.

Da, wie ebenfalls früher festgestellt, Chlorwasserstoff wohl aktivierend, nicht aber proportionierend bei der Bromierung von Bromketonen mitwirkt, sollte in seiner Gegenwart der Anteil an asymm. Dibromaceton begünstigt sein. Als wir 2.9 g Aceton in 30 ccm Eisessig, der mit Chlorwasserstoff nahezu gesättigt war, mit 18 g Brom in 15 ccm Eisessig bei 40° versetzten, trat spontan unter Temperaturerhöhung langsame Reaktion ein, die erst nach 5 Min. beendet war. Wir erhielten 28% asymm. und 22% symm. Dibromaceton, so daß der erwartete Effekt zwar festzustellen war, aber auch hier die Gesamtausbeute nur 50% d.Th. betrug.

Schließlich mußte in Chloroform, das den proportionierenden Bromwasserstoff viel weniger löst als Eisessig, und beim Arbeiten im offenen Gefäß statt unter Druck, der Anteil an asymm. Dibromaceton größer sein als beim zuerst geschilderten Versuch. Wir erhielten davon tatsächlich 21% (statt 4%) neben 29% symm. bromiertem Aceton.

Umsetzung der Dibromacetone mit Pyridin: Das Gemisch der beiden Dibromacetone (18 g) wird in 40 ccm Aceton und 5 ccm Alkohol aufgenommen; nach

¹⁰⁾ Einleiten der Reaktion durch „Animpfen“ (vergl. F. Kröhnke, B. 69, 931 [1936]).

¹¹⁾ Vergl. dazu B. 69, 928 [1936].

¹²⁾ In käuflichem „reinstem“, wasserhellem Bromaceton ließen sich durch Bildung der Pyridiniumsalze meistens 0.9% symm. und 1.2% asymm. Dibromaceton feststellen, deren Entfernung für die Haltbarkeit des Präparates von Bedeutung sein dürfte.

anteilweisem Zusatz von 18 ccm Pyridin tritt alsbald unter erheblicher Erwärmung die Bildung des Acetonylen-bis-pyridiniumbromids (I) ein. Das symm. Dibromacetone reagiert dabei viel rascher und schon nach einigen Stunden fast vollständig, der Rest nach 24 Stdn., zusammen mit der asymm. Form, deren Umsetzungsprodukt auf Grund seiner erheblich geringeren Löslichkeit in heißem 95-proz. Alkohol abgetrennt wird. Weiterhin kristallisiert aus der ersten Mutterlauge das Methylen-bis-pyridiniumbromid¹³⁾ aus dem asymm. Dibromacetone, doch erst nach Wochen vollständig. Das Vorhandensein des einen oder anderen Salzes in etwaigen Mischkristallisationen zeigen Farbreaktionen an, deren jedes der Salze eine gibt: Acetonylen-bis-pyridiniumbromid wird, auf dem Uhrglas mit etwas Natriumnitrit und *n* HBr verrührt, blutrot; Methylen-bis-pyridiniumbromid gibt mit 10-proz. Kaliumferrocyanid-Lösung rostrote, schmale Prismen (noch bei 1:100)¹³⁾, die unter dem Mikroskop allmählich in breitere Formen übergehen.

Die Ausbeute an Acetonylen-bis-pyridiniumbromid (I) beträgt 22.3 g = 69% d.Th. (hier und im folgenden ist der Gehalt an Krystall-Lösungsmitteln berücksichtigt). Aus 11 ccm Wasser und 22 ccm Alkohol, nach Klären mit Tierkohle, Zugabe von 100 ccm Alkohol, etwas konz. Bromwasserstoff und etwas Äther, erscheint das Trihydrat in schmalen, farblosen Prismen (17–18 g).

$[C_{13}H_{14}ON_2]Br_2 + 3 H_2O$ (428.2) Ber. N 6.51 Gef. N 6.55 (lufttrocken).

Verlust bei 20° über Diphosphorpentoxyd 12.6%; ber. für 3 H₂O 12.5%; bei 130° keine weitere Abnahme. Die getrocknete Substanz nimmt an der Luft nach Tagen die einem Monohydrat entsprechende Menge Wasser (4–5%) wieder auf.

Geschmack fade, nicht bitter; spielend löslich in kaltem Wasser. Aus absol. Alkohol und aus Eisessig kommen Oktaeder der wasserfreien Form. Die Substanz ist bei 280° noch nicht geschmolzen, sie zersetzt sich über 250° unter Grau-Schwarz-Färbung.

$[C_{13}H_{14}ON_2]Br_2$ (374.1) Ber. C 41.73 H 3.77 N 7.49 Br 42.72

Gef. C 41.08 H 4.12 N 7.29, 7.72, 7.30 Br 42.60¹⁴⁾ (b. 60° getr.).

Keine Pikrylchlorid-Reaktion; mit Nitroprussidnatrium in Wasser nach Zugabe von *n*-KOH tief dunkelrote Lösung, die langsam abbläßt. Methylen-bis-pyridiniumbromid zeigt die gleiche Farbreaktion, aber weniger intensiv, kaum dagegen Äthylen-bis-pyridiniumbromid; Trimethylen-bis-pyridiniumbromid wird nur vorübergehend dunkelrot. Allylpyridiniumbromid zeigt keine Farbreaktion, so daß es sich bei ihr nicht um eine Reaktion auf aktive Methylengruppen handelt.

Das Acetonylen-bis-pyridiniumjodid bildet lange Stäbchen, die sich allmählich in Oktaeder umwandeln, vom Schmp. etwa 230° (Zers.).

Acetonylen-bis-pyridiniumperchlorat: Federförmig verwachsene Prismen aus Wasser; bei 280° noch nicht geschmolzen.

Charakteristisch ist das erst in 550 Tln. heißem Wasser lösliche Bispikrat, das kurze, haarförmig gebogene Nadeln vom Schmp. 218–222° (Zers.) bildet.

Spaltung von I durch Alkali: Zu 0.43 g (1 Mol.) Salz in 2 ccm Wasser gibt man bei 0° unter Umschütteln 4 ccm *n* NaOH; die Lösung trübt sich durch ein gelbes Öl, das sich rasch gelb löst. Nach 10 Min. fällt man mit einer heißen Lösung von 0.45 g Pikrinsäure in 6 ccm Wasser; nach Umkristallisieren aus 7 ccm Wasser kommt die Molekül-Verbindung aus Methylpyridiniumpikrat + Natriumpikrat in langen Prismen; 500 mg = 84% d.Theorie. Schmp. und Misch-Schmp. 208–209° statt⁶⁾ 210–211°. Zur ersten Mutterlauge gibt man weitere 0.45 g Pikrinsäure in 6 ccm Wasser; das ausfallende Öl kristallisiert über Nacht im Eisschrank; Ausb. 400 mg. Aus Wasser + Alkohol 180 bis 200 mg domatische Prismen des Pyridiniumbetain-pikrats = 50% der Theorie. Schmp. 132–136°, statt 139–142°; Misch-Schmp. 134–142°.

Ein Zwischenprodukt der Spaltung konnten wir nicht isolieren.

Bisisonitroso-Verbindungen von I: Zu 0.4 g I gibt man bei 0° eine Lösung von 1 g Natriumnitrit in 1 ccm Wasser und 0.2 ccm *n* HBr; alsbald kristallisieren 150 mg

¹³⁾ s. vorstehende Mitteilung.

¹⁴⁾ Titration nach Mohr, Mittel von 3 Bestimmungen.

des gelben Betains. In Ggw. von Natriumcarbonat umkrystallisiert und mit Aceton gedeckt ist es rein und auch im Präparatenröhrchen etwas länger haltbar; doch ist die Zersetzungseignung schon bei 20° im Exsiccator beträchtlich: Violettfärbung, Gasentwicklung und Pyridingeruch. Schmp. 58° (Zers.); wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. Bei der Zersetzung in Wasser bei 20° wurden 1.7 Mol. Pyridin (als Mol.-Verb. Pyridin-pikrat + Natriumpikrat) und 1.6 Mol. (statt 3 Mol.) Kohlendioxyd als Bariumcarbonat nachgewiesen. Die Analyse war nicht ausführbar.

Zwischenprodukt der Zersetzung des Betains ist eine bromfreie, in violetten Blättchen krystallisierende Substanz (Oxoniumnitrit?); aus 10 Tln. Wasser (dabei beträchtlicher Verlust) Schmp. 255°. Man erhält sie z.B. aus 0.8 g I in 4 ccm *n* HBr mit 0.3 g Natriumnitrit in 1 ccm Wasser bei 0°. Kein Verlust beim Trocknen bei 20°, keine Asche.

[C₁₃H₁₁O₃N₄]NO₂ (317.3) Ber. C 49.21 H 3.19 N 22.08

Gef. C 50.94 H 3.16 N 22.40 (Zu Anfang der Zers.).

Die Substanz zersetzt sich in Wasser usw. leicht schon bei 20° in Pyridin, Kohlendioxyd und auch wohl Stickstoff, leicht auch i. Ggw. von H⁽⁺⁾ oder OH⁽⁻⁾-Ionen; sie entsteht nicht aus dem gelben Betain mit Hydroxylamin.

Bisisonitroso-acetonylen-bis-pyridiniumbromid: 500 mg I werden in 5 ccm Eisessig gelöst und mit 0.5 ccm Amylnitrit versetzt; bei 0° fallen nach dem Anreiben 450 mg kleine Polyeder vom Schmp. 170°. Das Bromid bleibt nur kurze Zeit weiß und zersetzt sich unter zunehmender Rotviolett-färbung, wobei Gase und Pyridin entstehen. Über Diphosphorpentoxyd ist die Haltbarkeit etwas größer. Leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol. Mit Kaliumcarbonat, besser mit Natriumcyanid, erhält man aus nicht zu verdünnter Lösung das Bisbetain vom Schmp. 59°, das seinerseits mit Eisessig + Bromwasserstoff das Bromid vom Schmp. 170° zurückliefert.

[C₁₃H₁₃O₃N₄]Br₂ (432.1) Ber. Br 37.00 Gef. Br 37.8 (titrimetr.).

Komplexe Salze: Die wäßr. Lösung gibt mit einigen Metallsalzlösungen, besonders auf Zusatz von Alkaliacetat-Lösung, farbige komplexe Salze: mit Nickel^{II}-Salz gelbbraun, mit Cu^{II}-Salz grün, mit Co^{III}-Salz orange; das Fe^{II}-Salz wird zunehmend tiefbau (Erfassungsgrenze l : 10000), b. Ansäuern violett; die Farbe geht nicht ins Chloroform.

Bisisonitroso-acetonylen-bis-pyridiniumpikrat: Bisisonitroso-acetonylen-bis-pyridiniumbromid wird mit Natriumcyanid in das Betain übergeführt und dieses in verd., wäßr. Lösung bei 0° mit Pikrinsäure gefällt; zugespitzte, kleine Prismen vom Schmp. 139°. Kein Verlust i. Vak. bei 60°.

[C₁₃H₁₂O₃N₄](C₆H₂O₇N₃)₂ (728.4) Ber. C 41.19 H 2.22 N 19.27

Gef. C 40.98, 41.45 H 2.60, 2.68 N 19.11, 19.51.

Auch das Pikrat zersetzt sich, zum Beispiel beim Versuch des Umkrystallisierens leicht.

Spaltung von I mit Natriumsulfit: Erhitzt man 0.6 g I mit 1.2 g Natriumsulfit und 1.2 g Natriumhydrogensulfit in 25 ccm Wasser 5 Stdn. auf 100°, so trennt Äther aus der braungelben Lösung nichts ab. Mit Pikrinsäure erhält man 570 mg = 73% der für 1 Mol. Pyridin berechneten Menge der Molekül-Verbindung aus Pyridin-pikrat und Natriumpikrat⁶⁾ vom Schmp. 240°. *p*-Nitro-phenylhydrazin fällt 100 mg eines aus Eisessig in schönen, roten Nadeln kommenden Niederschlages vom Schmp. 281–282°. Literatur-Schmelzpunkte für das Methylglyoxal-*p*-nitro-phenylosazon: 280–300°.

C₁₅H₁₄O₄N₆ (342.3) Ber. C 52.63 H 4.12

Gef. C 51.75, 52.29 H 4.26, 5.09 (Präp. aus Eisessig).

Einwirkung von Nitrosodimethylanilin + Natriumcyanid auf I: Zu 6 g I in 20 ccm Wasser gibt man bei 0° eine vorher bereitete Mischung von 6 g Nitrosodimethylanilin (1.3 Mol.) in 25 ccm Alkohol und 3 g Natriumcyanid in 5 ccm Wasser. Aus der rasch rot werdenden Lösung scheiden sich bald 5 g, später noch 0.7 g (diese verunreinigt durch etwas Natriumcarbonat) Krystalle ab. Gesamtausb. fast 90% der Theorie. Aus 50 Tln. heißem Eisessig oder 75 Tln. Dioxan, nach Wasserzusatz, teilweise verwachsene, schwarzviolette Spindeln mit goldgrünem Metallganz des Dicyandianils III; Schmp. etwa 173°. Verlust der Substanz aus Eisessig bei 20° i. Vak. langsam 5.6%, der aus Dioxan unter gleichen Bedingungen 7% (1 H₂O = 4.6%).

C₂₁H₂₀ON₆ (372.4) Ber. C 67.72 H 5.41 N 22.58 Gef. 67.09 H 5.57 N 22.69.

Aus der tief violetten Lösung in Pyridin fällt Wasser einen roten Stoff, der bald violett wird, während die Lösung sich über Blau rasch entfärbt.

Spaltung mit Säure: Mit 10 Tln. 8*n*HBr wird das Dianil in der Kälte rasch gespalten; nach dem Verdünnen mit Wasser und kurzem Erwärmen mit Phenylhydrazin erhält man in 80% Ausbeute das Mesoxalsäure-phenylhydrazon. Aus 10 Tln. Eisessig gelbbraune Blätter vom Schmp. 164°.

$C_6H_8O_4N_2$ (208.2) Ber. C 51.93 H 3.87 Gef. C 52.14 H 3.87.

Leicht löslich in Hydrogencarbonat, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.*

Umsetzung des symm. Dibromacetons mit Chinolin: Dibromaceton aus 5 g Aceton wurde in Aceton mit einer Chinolin-Äther-Mischung überschichtet und das ausgeschiedene Öl nach 2 Tagen in Alkohol aufgenommen. Feine Nadeln vom Schmp. 188°; Ausb. 2 g = 4.8%, kein Verlust i.Vak. bei 20°. Aus 6*n* NaOH kommt vorübergehend ein orangefarbenes Betain; außerdem ist deutlich Chinolin zu riechen.

$[C_{12}H_{11}ONBr]Br$ (345.1) Ber. C 41.77 H 3.21 N 4.06 Gef. C 42.60 H 3.42 N 4.93.

Das Pikrat bildet orangefarbene Nadeln vom Schmp. 155°.

Acetonen-bis-isochinoliniumbromid: Das wie oben (S. 63) beschrieben gewonnene rohe Dibromaceton aus 5 g Aceton wurde in Alkohol + Aceton mit der ber. Menge Isochinolin versetzt. Das abgeschiedene Öl wurde nach 24 Stdn. in 85-proz. Alkohol aufgenommen und mit Aceton gefällt; weiße Prismendrusen des Tetrahydrats (Verlust 12.7%, ber. für 4 H_2O 13.4%) vom Schmp. etwa 90°; Ausb. 20% der Theorie.

$[C_{21}H_{18}ON_2]Br_2 + 4 H_2O$ (546.3) Ber. C 46.17 H 4.79

Gef. C 46.07 H 4.74 (trocken, aus Wasser + Alkohol, dann mit Aceton gefällt).

Das getrocknete Bromid vom Schmp. etwa 200° erwies sich als sehr hygroskopisch. Mit 6*n* NaOH entsteht sogleich das orangefarbene Betain, das sich schnell, ohne Isochinolin-geruch, verändert. Beim Schütteln mit Chloroform + Natriumcarbonat-Lösung wird das Chloroform gelb.

Bisperchlorat: 6-seitige, schmale Prismen vom Schmp. 258°.

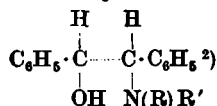
Bispikrat: Gelbe Drusen vom Schmp. etwa 200° (Zers.).

11. Werner Stühmer und Werner Neumann: *N,N*-Dialkylierte *iso*- α -Oxy- β -amino- α,β -diphenyl-äthane*).

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.]
(Eingegangen am 5. September 1949.)

Es wird die Herstellung von am Stickstoff disubstituierten *iso*- α -Oxy- β -amino- α,β -diphenyl-äthanen beschrieben. Durch Verwendung von Aktivatoren bei der katalytischen Alkylierung von *iso*- α -Oxy- β -amino- α,β -diphenyl-äthanen mit Carbonylverbindungen werden ausschließlich *N,N*-Disubstitutionsprodukte erhalten.

Die katalytische Alkylierung des *iso*- α -Oxy- β -amino- α,β -diphenyl-äthans (I) mit Carbonylverbindungen und Wasserstoff unter Verwendung von Platin-



I: $R=R'=H$

Durch die Herstellung der *N*-monosubstituierten *iso*- α -Oxy- β -amino- α,β -diphenyl-äthane ist auch die Gewinnung der bisher nicht

*) Zur Nomenklatur vergl. E. Erlenmeyer jun. A. 307, 124 [1899]; „Isodiphenyloxäthylamin“; vergl. a. Beilsteins Handb. d. Organ. Chemie, Bd. 18, S. 706–710.

1) Dissertat. Techn. Hochschule Hannover 1949.

2) Zur Konfiguration s. G. Windaus, Fußn.1); vergl. a. A. Skita, Ref. Angew. Chem. 61, 39 [1949].