

p-Benzochinon-guanylhydrazon-[4-methyl-5-carbäthoxy-thiazolyl-(2)]-hydrazon (XI)

a) 2.3 g *p*-Benzochinon-mono-guanylhydrazon-nitrat (0.01 Mol) werden in 100 ccm Wasser in der Wärme gelöst, 2.4 g 4-Methyl-5-carbäthoxy-thiazolyl-(2)-hydrazin-hydrochlorid (0.01 Mol) hinzugefügt und die Lösung mit 1 ccm konz. Salpetersäure versetzt. Beim Stehenlassen fallen rote Stäbchen aus, die nach dem Umlösen aus wenig Alkohol bei 239° schmelzen. Das Salz löst sich in Wasser. Ausb. 2 g (50% d. Th.).

$C_{14}H_{17}O_2N_7S \cdot HNO_3$ (410.4) Ber. C 40.97 H 4.42 N 27.31 S 7.81
Gef. C 40.78 H 4.54 N 27.46 S 8.01

Die freie Base erhält man durch Lösen des Nitrats in Äthanol und Fällen mit Ammoniak. Sie bildet tiefrote Blättchen mit grünem Oberflächenglanz, Schmp. 176°.

b) 2.7 g *p*-Benzochinon-guanylhydrazon-thiosemicarbazone (XII) (0.01 Mol) werden in 80 ccm 50-proz. Methanol mit 1.7 g *α*-Chlor-acetessigester (0.01 Mol) so lange gekocht, bis eine klare Lösung entstanden ist. Man filtriert und versetzt mit 5 ccm konz. Ammoniak. Aus der tiefvioletten Lösung fallen nach kurzer Zeit beim Anreiben violettrote, grünschimmernde Blättchen aus, die aus Äthanol umkristallisiert werden; Schmp. und Misch-Schmp. mit der aus a) erhaltenen Substanz 176°. Ausb. 2.6 g (70% d. Th.).

$C_{14}H_{17}O_2N_7S$ (347.4) Ber. N 28.22 S 9.23 Gef. N 28.12 S 9.45

KURT WALThER MERZ und DIETER PLAUTH*

BENZOINKONDENSATIONEN
MIT 4-ACETYLAMINO-BENZALDEHYD

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 22. Mai 1957)

Die durch Kondensation des 4-Acetylamino-benzaldehyds mit mehreren aromatischen Aldehyden erhaltenen gemischten Benzoine besitzen nach den Resultaten der Perjodsäureoxydation diejenige Struktur, welche bei Kenntnis der Reduktionspotentiale der Aldehyde als die begünstigte vorauszusehen ist. Zusammenhänge zwischen dem Reaktionsmechanismus der Benzoinkondensation, dem Substituenteneinfluß und der Bildung gemischter Benzoine werden erörtert.

Die beim 4,4'-Diamino-benzil¹⁾ beobachteten bakteriostatischen und lokalanästhetischen Eigenschaften sowie die Beziehungen dieser Substanz zur *p*-Aminobenzoësäure gaben Anlaß, die Zugänglichkeit anderer Aminobenzile zu untersuchen. Insbesondere interessierten zunächst solche Verbindungen, in denen die 4-Amino-

*) Teil der Dissertat., Univ. Freiburg 1957.

¹⁾ R. KUHN, E. F. MöLLER und G. WENDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 405 [1943]; R. KUHN, F. ZILLIKEN und K. DURY, Naturwissenschaften **38**, 12 [1951].

benzoylgruppe mit dem Rest einer andersartig substituierten Benzoësäure zu einem unsymmetrisch substituierten Benzil vereinigt ist.

Nachdem H. L. GEE und J. HARLEY-MASON²⁾ das 4,4'-Bis-acetylarnino-benzoin aus dem leicht zugänglichen 4-Acetylarnino-benzaldehyd^{2,3)} auf dem Wege der Benzoin-kondensation darstellen konnten, lag es nahe, diesen Aldehyd zur Gewinnung unsymmetrisch substituierter Verbindungen in Gegenwart anderer aromatischer Aldehyde der Benzoinkondensation zu unterwerfen (Tab. 1).

Tab. 1. Kondensation von je 0.25 Mol 4-Acetylarnino-benzaldehyd mit 0.25 Mol eines Partner-Aldehyds

Partner-Aldehyd	Reaktionsprodukt							
	Gemischt. Benzoin g	% d.Th.	+	Gemischt. Benzil g	% d.Th.	4,4'-Bis-acetyl- arnino-benzoin g	+	Sonstiges
Benzaldehyd	10.5	15.6	—	—	—	7.1	13 g Benzoin	
2-Chlor-benzaldehyd	20.0	26.3	9.0	11.9	—	1.5	4.5 g 2,2'-Dichlor- benzil	
4-Chlor-benzaldehyd	5.5	7.4	11.0	14.5	—	4.0	5.5 g 4,4'-Dichlor- benzil	
4-Methoxy-benz- aldehyd	7.0	9.3	15.0	20.2	—	5.0	2.0 g Anisol	
—	—	—	16.0	21.5	—	—	3.0 g Anisol	
2-Methoxy-benz- aldehyd	—	—	11.4	15.3	—	—	—	—
4-Dimethylarnino- benzaldehyd	16.0	20.4	—	—	—	3.0	—	—
Pyridin-aldehyd-(2)	—	—	—	—	—	22.0	21.6 g α -Pyridoin	

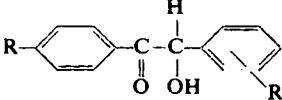
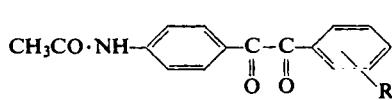
Als Reaktionsprodukte wurden meist jeweils das symmetrische 4,4'-Bis-acetylarnino-benzoin, je ein gemischtes Benzoin sowie das zum anderen Aldehyd-Partner gehörige symmetrisch substituierte Benzoin bzw. das entsprechende Benzil erhalten. Die Isolierung der Benzile war oft einfacher als die der Benzoine. In einigen Fällen wurde daher das gesamte rohe Kondensationsprodukt nach Entfernung der unveränderten Aldehyde mit Kupfersulfat/Pyridin oxydiert. Bei der Kondensation von 2-Methoxy-benzaldehyd mit 4-Acetylarnino-benzaldehyd gelang es nur, das gemischte Benzil zu erhalten. Zum Benzoin führte hier die katalytische Hydrierung des Benzils mit Platinoxyd. In anderen Fällen erwies es sich als vorteilhaft, die neben den kristallinen Fraktionen anfallenden ölichen und harzartigen Anteile, aus denen sich in anderer Weise keine kristallinen Substanzen mehr erhalten ließen, zu oxydieren. Es konnten so mitunter nicht unerhebliche Mengen entsprechender Benzile zusätzlich gewonnen werden. Eine Sonderstellung nahm das Paar 4-Acetylarnino-benzaldehyd und Pyridinaldehyd-(2) ein: es konnte hier weder ein gemischtes Benzoin noch das zugehörige gemischte Benzil erhalten werden; die Kondensation ergab lediglich die beiden symmetrischen Benzoine, offenbar infolge der außerordentlich begünstigten Bildung

²⁾ J. chem. Soc. [London] 1947, 251.

³⁾ H. G. BEARD und H. H. HODGSON, J. chem. Soc. [London] 1944, 4; Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl. Bd. VII, Tl. 1, S. 156 (Thieme Verlag Stuttgart).

des α -Pyridoins⁴⁾. Versuche, die Bildung eines gemischten Benzoin durch langsames Zutropfen des Pyridinaldehyds zum Reaktionsgemisch zu erzwingen, hatten das gleiche Ergebnis.

Tab. 2. Übersicht über die dargestellten Benzoine und Benzile^{*)}

	Schmp. °C		Schmp. °C
I: R = $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}$ R' = $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}(p)$	244–246 ²⁾		
II: R = $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}$ R' = H	157		
IV: R = $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}$ R' = Cl(<i>o</i>)	148	III: R = H	140
VI: R = $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}$ R' = Cl(<i>p</i>)	149–150	V: R = Cl(<i>o</i>)	152
VIII: R = OCH_3 R' = $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}(p)$	168	VII: R = Cl(<i>p</i>)	177
X: R = $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}$ R' = $\text{OCH}_3(o)$	149	IX: R = $\text{OCH}_3(p)$	190
XII: R = $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ R' = $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}(p)$	207–210 (Zers.)	XI: R = $\text{OCH}_3(o)$	221–222
XIV: R = $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ R' = $\text{NH}_2(p)$	206–208 (Zers.)	XIII: R = $\text{N}(\text{CH}_3)_2(p)$	171

*) Aminobenzile siehe Versuchsteil

Die Benzile (Tab. 2) wurden, soweit sie nicht bei der Aufarbeitung der rohen Kondensationsprodukte anfielen, durch Oxydation der Benzoine nach der Methode von H. T. CLARKE und E. E. DREGER⁵⁾ mit Kupfersulfat/Pyridin erhalten.

Durch Kondensation der Benzile mit *o*-Phenyldiamin in Eisessig wurden die zugehörigen Chinoxalinderivate hergestellt (s. Tab. 6 im Versuchsteil). Die Verseifung der Acetylaminobenzile mit rauchender Salzsäure führte zu den entsprechenden unsymmetrisch substituierten Aminobenzilen, die eine überraschend geringe Basizität zeigen.

Zur Strukturermittlung wurden die gemischten Benzoine in wäßrig-alkohol. Lösung 24 Stdn. bei Zimmertemperatur mit der äquimolekularen Menge Perjodsäure⁶⁾ stehengelassen, die Reaktionsprodukte Säure und Aldehyd (letztere als Semicarbazone) isoliert und durch Misch-Schmelzpunkt identifiziert. Tab. 3 enthält die Ergebnisse der Perjodatoxydation bei einer Reihe von Benzoinen bekannter Struktur, Tab. 4 diejenigen mit den neu dargestellten Acetylaminobenzozinen.

⁴⁾ C. HARRIES und G. H. LÉNÁRT, Liebigs Ann. Chem. **410**, 95, 108 [1915]; H. R. HENSEL, Angew. Chem. **65**, 491 [1953]; W. MATTHES und W. SAUERMILCH, Chem. Ber. **89**, 1518 [1956].

⁵⁾ Org. Syntheses Coll. Vol. I, Sec. Edit., S. 87.

⁶⁾ P. W. CLUTTERBUCK und F. REUTER, J. chem. Soc. [London] **1935**, 1467.

Tab. 3. Perjodatoxydation von Benzoinen mit bekannter Struktur

Benzoin 1/200 Mol	Semicarbazon	Gef. g	Ber. g	Säure	Gef. g	Ber. g
4-Dimethylamino-benzoin ^{7,8)}	Benzaldehyd-semicarbazone	0.65	0.81	4-Dimethylamino-benzoësäure	0.55	0.82
4-Dimethylamino-2'-chlor-benzoin ⁸⁾	2-Chlor-benzaldehyd-semicarbazone	0.75	0.99	4-Dimethylamino-benzoësäure	0.5	0.82
4-Methoxy-benzoin ^{8,9)}	Benzaldehyd-semicarbazone	0.7	0.81	Anissäure	0.6	0.76
4-Dimethylamino-4'-methoxy-benzoin ¹⁰⁾	Anisaldehyd-semicarbazone	0.7	0.96	4-Dimethylamino-benzoësäure	0.55	0.82
3,4-Methylendioxy-benzoin ^{8,11)}	Benzaldehyd-semicarbazone	0.6	0.81	Piperonylsäure	0.55	0.83
4-Dimethylamino-3',4'-methylene-dioxy-benzoin ¹²⁾	Piperonal-semicarbazone	0.75	1.03	4-Dimethylamino-benzoësäure	0.5	0.82
3,4-Methylendioxy-2'-chlor-benzoin ^{8,11)}	2-Chlor-benzaldehyd-semicarbazone	0.7	0.99	Piperonylsäure	0.6	0.83
3,4-Dimethoxy-2'-chlor-benzoin ^{8,10)}	2-Chlor-benzaldehyd-semicarbazone	0.75	0.99	Veratrumsäure	0.7	0.91

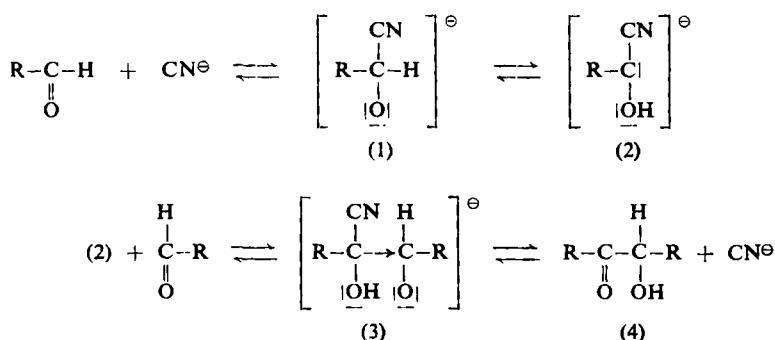
Tab. 4. Strukturbeweis durch Perjodatoxydation der neu dargestellten Benzoin

Benzoin 1/200 Mol	Semicarbazon	Gef. g	Ber. g	Säure	Gef. g	Ber. g
4-Acetylamino-benzoin	Benzaldehyd-semicarbazone	0.6	0.8	4-Acetylamino-benzoësäure	0.6	0.9
4-Acetylamino-2'-chlor-benzoin	2-Chlor-benzaldehyd-semicarbazone	0.7	0.98	4-Acetylamino-benzoësäure	0.55	0.9
4-Acetylamino-4'-chlor-benzoin	4-Chlor-benzaldehyd-semicarbazone	0.75	0.98	4-Acetylamino-benzoësäure	0.6	0.9
4-Methoxy-4'-acetylamino-benzoin	4-Acetylamino-benzaldehyd-semicarbazone	0.8	1.1	4-Methoxy-benzoësäure	0.6	0.76
4-Acetylamino-2'-methoxy-benzoin	2-Methoxy-benzaldehyd-semicarbazone	0.7	0.96	4-Acetylamino-benzoësäure	0.6	0.9
4-Dimethylamino-4'-acetylamino-benzoin	4-Acetylamino-benzaldehyd-semicarbazone	0.85	1.1	4-Dimethylamino-benzoësäure	0.5	0.8

⁷⁾ H. STAUDINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 3530, 3535 [1913].⁸⁾ J. S. BUCK und W. S. IDE, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1912 [1931].⁹⁾ M. TIFFENEAU und J. LÉVY, Bull. Soc. chim. France, Mém. [4] **49**, 725 [1931]; C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **192**, 287 [1931].¹⁰⁾ J. S. BUCK und W. S. IDE, J. Amer. chem. Soc. **52**, 4107 [1930].¹¹⁾ J. S. BUCK und W. S. IDE, J. Amer. chem. Soc. **52**, 220 [1930].¹²⁾ J. S. BUCK und W. S. IDE, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3302 [1932].

Bei keiner der ausgeführten Kondensationen wurden isomere gemischte Benzoine isoliert. In Übereinstimmung damit führt die Vielzahl der beschriebenen „gemischten“ Benzoinkondensationen¹³⁾ jeweils nur zu einem der formal zu erwartenden isomeren unsymmetrisch substituierten Benzoine. In einem einzigen Falle wurde eine bei der Kondensation erfolgte Bildung der Isomeren nebeneinander exakt nachgewiesen*).

Die im allgemeinen beobachtete, praktisch ausschließliche Bildung jeweils eines bestimmten gemischten Benzoins und die Frage nach dessen Konstitution hat mehrere Autoren^{7,9,11,15)} beschäftigt; den wesentlichen Fortschritt in der Erkenntnis der Zusammenhänge brachten Arbeiten von G. SEMERANO¹⁶⁾, in denen gezeigt wurde, daß die polarographische Messung des Reduktionspotentials der Aldehyde eine zuverlässige und exakte Aussage über die zu erwartende Konstitution eines auf dem Wege der Benzoinkondensation erhältlichen gemischten Benzoins gestattet: Die Carbonylgruppe des Aldehyd-Partners mit dem negativeren Reduktionspotential ist in dem bevorzugt gebildeten Benzoin als solche erhalten, während der Partner-Aldehyd die Carbinol-Funktion übernimmt. Die Benzoinkondensation stellt sich somit als Redox-Vorgang dar, während eine Betrachtung des heute zumeist angegebenen Reaktionsschemas für den Mechanismus der Benzoinkondensation¹⁷⁻¹⁹⁾ folgendes ergibt:



Um die Benzoinkondensation eingehen zu können, muß der Aldehyd das Cyanhydrin-Anion (1) bilden können. Weiterhin muß der Wasserstoff dieses Cyanhydrin-Anions genügend beweglich sein; es muß die nucleophile Reaktionsbereitschaft des Cyanhydrin-Anions genügend groß sein, und schließlich muß das Aldehydmolekül der elektrophilen Reaktion der Einlagerung des Cyanhydrin-Anions fähig sein.

¹³⁾ J. S. BUCK und W. S. IDE, Org. Reactions Vol. IV, 269–304.

*¹⁴⁾ Aus Benzaldehyd und Pivalinaldehyd erhielten T.G. ROBERTS und P.C. TEAGUE¹⁴⁾ ein Gemisch aus 30–40 % Phenyl-pivaloyl-carbinol und 60–70 % Benzoyl-tert.-butyl-carbinol.

¹⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 77, 6258 [1955].

¹⁵⁾ C. HÖRBYE, Dissertat., Dresden 1918.

¹⁶⁾ Gazz. chim. ital. 65, 273 [1935]; 71, 447 [1941].

¹⁷⁾ C.K. INGOLD, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Bell & Sons, London 1953.

¹⁸⁾ L.P. HAMMETT, Physical Organ. Chemistry, S. 348–350, McGraw-Hill, 1940.

¹⁹⁾ Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl. Bd. IV, Tl. 2, S. 22–24 (Thieme Verlag, Stuttgart 1955).

Beim Benzaldehyd sind die Verhältnisse in Bezug auf diese Bedingungen in günstiger Weise ausgewogen. Gestört werden sie durch die mehr oder minder starke Beeinflussung der Elektronendichte am Carbonyl der Aldehydgruppe seitens etwa vorhandener Substituenten.

Verstärkte Elektronendichte am Carbonyl z. B. erschwert zwar die Bildung des Cyanhydrins¹⁷⁾ und setzt die Acidität des Wasserstoffs herab, erhöht jedoch die nucleophile Reaktionsbereitschaft des gebildeten Cyanhydrin-Anions, während andererseits die Fähigkeit des Aldehydmoleküls zur Einlagerung des Cyanhydrins herabgesetzt ist. Diese Reaktion der Cyanhydrin-Einlagerung ((2) → (3) des Reaktionsschemas) ist aber die ausschlaggebende, weil geschwindigkeitsbestimmende Stufe der Benzoinkondensation^{17,20)}.

Sind zwei verschiedene Aldehyde beteiligt, so muß die Einlagerung des Cyanhydrin-Anions bevorzugt in das Molekül desjenigen Aldehyds erfolgen, dessen Elektronendichte am Carbonyl die relativ geringere ist. Damit ist jedoch die bevorzugte Bildung jeweils eines bestimmten gemischten Benzoins und gleichzeitig auch dessen Konstitution gegeben.

Ist die Elektronendichte am Carbonyl eines Aldehyds besonders groß, so ist er offensichtlich zur Einlagerung eines Cyanhydrin-Anions überhaupt nicht mehr fähig. Der Aldehyd ist dann außerstande, das entsprechende symmetrisch substituierte Benzoin zu bilden; er ist jedoch in der Lage, andersartig substituierten Aldehyden als Partner zu dienen, und geht mit diesen die Kondensation zu gemischten Benzoinen ein. Dabei übernimmt sein Aldehyd-Kohlenstoffatom jedoch in keinem Falle die Carbinol-Funktion im Benzoin, sondern es tritt dort stets als Carbonyl-C-Atom auf. Der geschilderte Fall liegt beim 4-Dimethylamino-benzaldehyd vor.

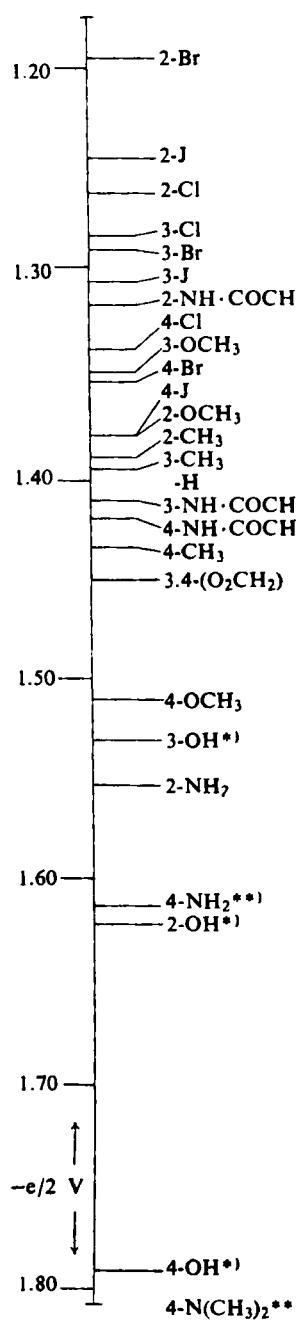
In Tab. 5 sind links einige Aldehyde in der Reihenfolge ihrer Reduktionspotentiale angeordnet. Bei den eingetragenen Werten handelt es sich um die Halbstufenpotentiale bei pH 13, bezogen auf die gesättigte Kalomelelektrode bei 20°, nach L. HOLLECK und H. MARSEN²¹⁾.

Daneben sind in der Tabelle einige gemischte Benzoine bekannter Konstitution angeführt, die durch Benzoinkondensation der entsprechenden Aldehyde gebildet werden. Die Übereinstimmung mit den dargelegten Beziehungen zu den Reduktionspotentialen der Aldehyde ist eindeutig: Der Aldehyd mit dem jeweils schwächer negativen Reduktionspotential übernimmt im Benzoin die Carbinol-Funktion, während die Carbonylgruppe des Partners im Benzoin ebenfalls als Carbonylgruppe wiederkehrt.

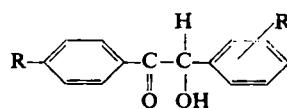
Die bei den beschriebenen Kondensationen mit 4-Acetylamino-benzaldehyd erhaltenen Benzoine (Tab. 2) besitzen jeweils diejenige Konstitution, die theoretisch als die begünstigte vorauszusehen ist. Dasselbe gilt für das aus dem zugehörigen Benzil durch katalytische Hydrierung erhaltene Benzoin X.

20) G. BREDIG und E. STERN, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 10, 582 [1904]; E. STERN, Z. physik. Chem. 50, 513 [1905].

21) Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 301, 944 [1953].



Tab. 5.

 $R = OCH_3, R' = m\text{-Cl}$

13)

 $R = OCH_3, R' = o\text{-Cl}$

10)

 $R = H, R' = o\text{-OCH}_3$

9)

 $R = OCH_3, R' = H$

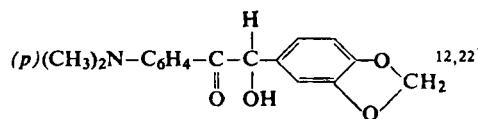
9, 22, 23)

 $R = OCH_3, R' = o\text{-OCH}_3$

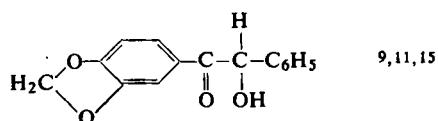
9)

 $R = N(CH_3)_2, R' = p\text{-OCH}_3$

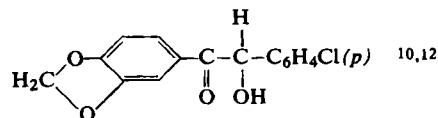
10)



12, 22)



9, 11, 15)



10, 12)

* Potential bei pH 13 noch nicht konstant
**) Wert berechnet aus der Nitrobenzaldehyd-Kurve
***) Nach SEMERANO¹⁶⁾

22) J. S. BUCK und W. S. IDE, J. Amer. chem. Soc. 53, 2350 [1931].

23) C. R. KINNEY, J. Amer. chem. Soc. 51, 1592 [1929].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

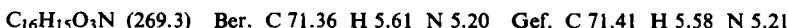
Zur Benzoinkondensation wurden jeweils 0.25 Mol frisch umkristallisierter 4-Acetylamino-benzaldehyd^{2,3)} in 150 ccm Äthanol warm gelöst und nach Zugabe von 0.25 Mol des betr. jeweils frisch destillierten bzw. umkristallisierten Partner-Aldehyds sowie von 7 g Kaliumcyanid mehrere Stunden auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Die Dauer des Erwärmens wurde variiert; die optimalen Bedingungen sind angegeben. Der Zusatz von Wasser zum Reaktionsgemisch bereits während des Erwärmens erwies sich in den vorliegenden Fällen nicht als vorteilhaft. Das gleiche gilt für das Zutropfen des einen der beiden Aldehyde während der Kondensation.

Die Abdestillation der Lösungsmittel wurde stets unter vermindertem Druck vorgenommen.

Die Schmelzpunkte wurden im Schmelzpunktsapparat nach DAB 6 bestimmt.

Kondensation von 4-Acetylamino-benzaldehyd und Benzaldehyd: Das nach 5 stdg. Erwärmen des Reaktionsgemisches und anschließendem Zusatz von Wasser in der Kälte abgeschiedene Öl wurde mit 100 ccm Benzol geschüttelt, das darin nicht Gelöste wurde in einem Essigester/Äthanol-Gemisch (5:1) aufgenommen und von zurückbleibendem 4,4'-Bis-acetylamino-benzoin²⁾ (*I*) (0.6 g) abgesaugt, das Filtrat durch längeres Schütteln mit 40-proz. Natriumhydrogensulfatlösung von unveränderten Aldehyden befreit, wobei weitere 0.5 g *I* anfielen. Der nach Abdestillation des Essigester/Äthanol-Gemisches erhaltene Rückstand wurde mit siedendem Benzol extrahiert, aus welchem in der Kälte 11 g rohes 4-Acetylamino-benzoin (*II*) auskristallisierten. Das Filtrat davon wurde mit dem kalten Benzolauszug vereinigt und unter Zusatz von etwas Äthanol mit Natriumhydrogensulfatlösung geschüttelt. Nach Abdestillation der Benzolphase und Behandlung des Rückstandes mit Äther hinterblieben 13 g rohes Benzoin, Schmp. und Misch-Schmp. nach Umkristallisation aus Äthanol 134°. Der Rückstand des Ätherauszuges ergab, in wenig heißem Benzol aufgenommen, bei längerem Stehenlassen weitere 2 g *II*. Die Aufarbeitung des Filtrats davon führte zu 15 g eines zähen Harzes, aus dem keine kristallinen Produkte erhalten werden konnten. Aus dem Rückstand der heißen Benzol-Extraktion wurden nach Erwärmen mit 30 ccm Äthanol und mehrstündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur noch 6 g *I* gewonnen. Die Aufarbeitung der vereinigten Hydrogensulfitphasen ergab 15 g an unveränderten Aldehyden.

Das rohe *II*, aus Wasser umkristallisiert, lieferte 10.5 g reines 4-Acetylaminobenzoyl-phenyl-carbinol (15.6 % d. Th.), weiße Nadelchen, löslich in Äthanol, schwerlöslich in Äther, heißem Benzol und heißem Wasser. Schmp. 157°.

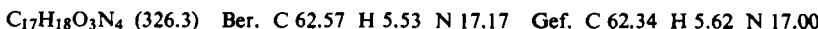


4,4'-Bis-acetylamino-benzoin (*I*), Schmp. 244—246°^{2).}



Alkalispaltung des 4-Acetylamino-benzins: 3 g *II* wurden mit 25 ccm 20-proz. alkohol. Kalilauge 5 Stdn. im Wasserbad erwärmt, das tiefrotbraune Reaktionsgemisch wurde in 150 ccm Wasser gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Die währ. Phase wurde mit Salzsäure schwach angesäuert und mit Äther perforiert, dessen sublimierter Rückstand sich als *p*-Aminobenzoësäure erwies. Schmp. und Misch-Schmp. 187°.

Semicarbazone von *II*: 0.55 g *II* in 4 ccm Pyridin wurden mit 0.22 g Semicarbazid-hydrochlorid in 10 Tropfen Wasser 6 Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die durch Eingießen in Wasser erhaltene Abscheidung (0.32 g) ist in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Schmp. nach Reinigung durch Auskochen mit Äthanol: 198—199° (Zers.).



Kondensation von 4-Acetylamino- und 2-Chlor-benzaldehyd: Nach 4stdg. Erwärmen des Reaktionsgemisches und Zugabe von 150 ccm Wasser erstarrte die anfangs ölige Abscheidung im Eisschrank innerhalb von 24 Stdn. zu einem Kristallbrei, der nach dem Absaugen rasch mit 60-proz. Äthanol und mit Äther gewaschen wurde: 15 g rohes 4-Acetylamino-2'-chlor-benzoin (*IV*).

Filtrat und Waschflüssigkeiten wurden gemeinsam eingeengt; die nach Zusatz von weiterem Wasser erhaltenen ölige Abscheidung wurde in der beschriebenen Weise von unveränderten Aldehyden befreit, der Rückstand mit 500 ccm siedendem Xylol extrahiert. In der Kälte kristallisierten daraus weitere 10 g rohes *IV*.

Der nach Abdestillation des Xylols hinterbleibende ölige Rückstand (10 g) wurde in ein heißes homogenes Gemisch von 30 g Kupfersulfat, 20 ccm Wasser und 50 ccm Pyridin eingetragen und 2 Stdn. unter gelegentlichem Umschwenken auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser und 24 stdg. Stehenlassen wurde die schmierige Abscheidung mit Wasser gewaschen und in wenig warmem Äthanol aufgenommen. In der Kälte wurden hieraus 4.5 g 2,2'-Dichlor-benzil²⁴⁾ erhalten. Schmp. (aus Eisessig) und Misch-Schmp. 130°.

Der Rückstand von der Xylol-Extraktion wurde in 25 ccm heißem Äthanol aufgenommen, nach einigen Stunden von 1.5 g abgeschiedenem *I*²⁾ abgesaugt; nach Abdunsten des Filtrats blieben 20 g Rückstand, die, nach der oben angegebenen Methode oxydiert und aufgearbeitet, 9 g 4-Acetylamino-2'-chlor-benzil (*V*) lieferten; Schmp. und Misch-Schmp. mit der durch Oxydation von *IV* erhaltenen Substanz: 152°.

Die Aufarbeitung der Hydrogensulfitphase ergab 13 g an unveränderten Aldehyden.

Das reine 4-Acetylamino-2'-chlor-benzoin (*IV*) wurde durch wiederholte Umkristallisation aus Äthanol in weißen Nadelchen erhalten; schwer löslich in Äther, Äthanol, heißem Wasser und siedendem Xylol. Schmp. 148°. Ausb. 20 g (26.3 % d. Th.).

C₁₆H₁₄O₃NCl (303.7) Ber. C 63.27 H 4.65 N 4.61 Gef. C 63.12 H 4.76 N 4.63

2,2'-Dichlor-benzil²⁴⁾, Schmp. 130° (aus Eisessig).

C₁₄H₈O₂Cl₂ (279.2) Ber. C 60.22 H 2.89 Gef. C 60.07 H 2.94

Zur Alkalispaltung wurden 3 g *IV* mit 25-proz. alkohol. Kalilauge im siedenden Wasserbad erwärmt. Die rotbraune Lösung wurde in 150 ccm Wasser gegossen und mit Äther perforiert. Der sublimierte Ätherrückstand schmolz bei 70° und erwies sich durch Misch-Schmelzpunkt als 2-Chlor-benzylalkohol. Die währ. Phase wurde schwach angesäuert und ebenfalls mit Äther perforiert, dessen Rückstand nach Reinigung durch nochmalige alkalische und saure Ätherextraktion und anschließende Sublimation als *p*-Aminobenzoësäure (Schmp. und Misch-Schmp. 187°) identifiziert wurde.

Kondensation von 4-Acetylamino- und 4-Chlor-benzaldehyd: Das nach 6stdg. Erwärmen und Zugabe von 350 ccm Wasser in der Kälte abgeschiedene Reaktionsprodukt wurde ebenso aufgearbeitet wie das Kondensationsprodukt aus 4-Acetylamino-benzaldehyd und 4-Methoxybenzaldehyd. Neben 4 g *I* wurden so durch mehrfache Umkristallisation der aus Benzol und Xylol erhaltenen Abscheidungen mittels Äthanols 5.5 g reines 4-Acetylamino-4'-chlor-benzoin (*VI*) erhalten (7.4 % d. Th.).

Die anfallenden ölichen und schmierigen Produkte, aus denen sich in anderer Weise keine kristallinen Substanzen erhalten ließen, wurden nach der beschriebenen Methode oxydiert und aufgearbeitet. Die Umkristallisation des festen Oxydationsproduktes aus Eisessig führte

²⁴⁾ H. H. HODGSON und W. ROSENBERG, J. chem. Soc. [London] 1930, 14.

zu 20 g Benzil-Gemisch, aus dem durch weitere Umkristallisation aus Äthanol, Eisessig und Dioxan 5.5 g reines 4,4'-Dichlor-benzil²⁵⁾ abgetrennt wurden. Schmp. und Misch-Schmp. 195°.

Aus den dabei anfallenden Mutterlaugen wurden durch Wasserzusatz 11 g unreines 4-Acetyl-amino-4'-chlor-benzil (VII) erhalten, welches sich nur schwer von restlichem 4,4'-Dichlor-benzil befreien ließ. Nach mehrfacher Umkristallisation aus Eisessig, Dioxan/Wasser und Äthanol schmolz die Substanz bei 177°. Misch-Schmp. mit dem durch Oxydation von reinem VI erhaltenen Präparat: keine Depression.

4-Acetyl-amino-4'-chlor-benzoin (VI), Schmp. 149 – 150°.

$C_{16}H_{14}O_3NCl$ (303.7) Ber. C 63.27 H 4.65 N 4.61 Gef. C 63.21 H 4.70 N 4.66

4,4'-Dichlor-benzil²⁵⁾, Schmp. 195°.

$C_{14}H_8O_2Cl_2$ (279.3) Ber. C 60.22 H 2.89 Gef. C 60.49 H 2.89

Kondensation von 4-Acetyl-amino- und 4-Methoxy-benzaldehyd

A. Das in der üblichen Weise erhaltene, von unveränderten Aldehyden befreite Kondensationsprodukt wurde mehrfach mit insgesamt 800 ccm Benzol und dann mit 200 ccm Toluol in der Siedehitze extrahiert, der hinterbleibende Rückstand mit 50 ccm Äthanol bis zur Lösung erwärmt. Das sich alsbald abscheidende J²⁾ wurde nach einiger Zeit abgesaugt und mit heißem Äthanol gewaschen: 5 g.

Die Benzol- und Toluol-Auszüge wurden nach Erreichen der Zimmertemperatur von anfangs gebildeten ölig-schmierigen Abscheidungen abgegossen; im Laufe von 24 Stdn. kristallisierten aus ihnen 7 g rohes 4-Methoxy-4'-acetyl-amino-benzoin (VIII). Die öligen Abscheidungen lieferten nach Aufnahme in wenig warmem Äthanol und Kühlen weitere 2 g desselben Benzoins. Das Filtrat hiervon wurde abgedunstet, der Rückstand in der unter B. angegebenen Weise oxydiert und aufgearbeitet. Es resultierten dabei 10 g 4-Methoxy-4'-acetyl-amino-benzil (IX), Schmp. und Misch-Schmp. 190° – neben 2 g Anisil²⁶⁾, Schmp. und Misch-Schmp. 133°.

Das äthanolische Filtrat von I hinterließ nach dem Abdunsten i. Vak. 13 g eines roten Harzes, aus dem sich direkt keine kristallinen Produkte mehr erhalten ließen. Nach Oxydation wie bei B. konnten daraus noch 5 g IX isoliert werden.

Die Aufarbeitung der Hydrogensulfitverbindungen ergab 25 g an unveränderten Aldehyden.

Durch wiederholte Umkristallisation aus Äthanol und Wasser wurden 7 g reines 4-Methoxy-4'-acetyl-amino-benzoin (VIII) erhalten (9.3 % d. Th.), Schmp. 168°.

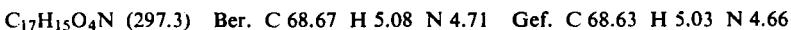
$C_{17}H_{17}O_4N$ (299.3) Ber. C 68.21 H 5.72 N 4.68 Gef. C 68.14 H 5.67 N 4.66

B. Nach Entfernung unveränderter Aldehyde wurde das rohe Reaktionsprodukt in einer heißen, homogenen Mischung von 60 g Kupfersulfat, 40 ccm Wasser und 100 ccm Pyridin gelöst. Nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde in 2 l Wasser eingegossen, die abgeschiedene braune zäh-schmierige Masse am nächsten Tag mit Wasser gewaschen und bis zur Lösung mit 100 – 150 ccm Äthanol erwärmt. Nach 2 stdg. Stehenlassen in der Kälte wurde das abgeschiedene Benzilgemisch abgesaugt. Während sich aus dem Filtrat in anderer Weise keine kristalline Substanz erhalten ließ, konnten nach Abdestillation des Alkohols und Verseifung des Rückstandes mit Salzsäure 3.5 g 4,4'-Diamino-benzil¹⁾ isoliert werden. Schmp. und Misch-Schmp. 167°. Das Benzilgemisch lieferte bei Umkristallisation aus Eisessig und aus Dioxan 14 g reines 4-Methoxy-4'-acetyl-amino-benzil (IX). Das aus den Mutterlaugen durch Zusatz von Wasser abgeschiedene Substanzgemisch ergab bei Um-

²⁵⁾ A. HANTZSCH und W. H. GLOWER, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 1519 [1907].

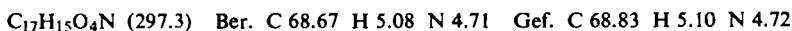
²⁶⁾ Beilsteins Handbuch d. Organ. Chem. Bd. VIII, S. 428.

kristallisation aus wenig Dioxan weitere 2 g IX, während aus dem Filtrat davon durch abermaligen Wasserzusatz und Umkristallisation aus Eisessig 3 g 4,4'-*Dimethoxy-benzil* (Anisil)²⁶ erhalten wurden; Schmp. und Misch-Schmp. 133°. Ausbeute an IX 16 g (21.5 % d. Th.), blaßgelbe Kristalle, schwer löslich in heißem Äthanol. Schmp. 190—191°.

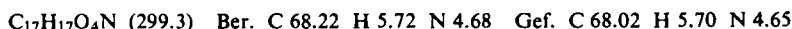


Kondensation von 4-Acetylamino- und 2-Methoxy-benzaldehyd: Nach 3 stdg. Erwärmen, Zusatz von 350 ccm Wasser und 12 stdg. Aufbewahren im Eisschrank wurde das abgeschiedene ölige Reaktionsprodukt wie üblich von unveränderten Aldehyden (24 g) befreit und mit Kupfersulfat/Pyridin oxydiert. Die beim Eingießen in Wasser erhaltene schmierige Abscheidung wurde mit 150 ccm Äthanol in der Wärme digeriert. Nach mehrstündigem Stehenlassen in der Kälte wurde die gebildete feste Abscheidung (a) abgesaugt, vom Filtrat der Alkohol abdestilliert und der dunkle, schmierige Rückstand mit ca. 150 ccm Aceton geschüttelt. Die dabei anfallende gelbe, feste Substanz (b) wurde aus 60 ccm Eisessig und dann aus möglichst wenig Dioxan umkristallisiert: 5.6 g 4-Acetylamino-2'-methoxy-benzil (XI). Aus den Mutterlaugen ließen sich durch Wasserzusatz noch 2.4 g XI abscheiden. Die Substanz (a) wurde mit 60 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und auf 10 ccm eingengt. Es kristallisierten weitere 3.4 g XI aus.

Vom Filtrat des Filterrückstandes (b) wurde das Aceton entfernt. Der schwarze, schmierige Destillationsrückstand (29 g) ließ sich in keiner Weise zur Kristallisation bringen. Ausbeute an XI: 11.4 g (15.3 % d. Th.), blaßgelbe Kristalle, Schmp. 221—222°.



4-Acetylamino-2'-methoxy-benzoin (X): 6 g XI wurden in 100 ccm Pyridin bei Zimmertemperatur unter normalem Druck in Gegenwart von 0.2 g Platinoxyd hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff wurde das Lösungsmittel unter verminderterem Druck abdestilliert. Umkristallisation des Rückstandes aus Äthanol ergab 4 g 4-Acetylamino-2'-methoxy-benzoin (X), farblose Kristalle, Schmp. 149°.



Die Oxydation von X mit Kupfersulfat/Pyridin führte mit 83-proz. Ausbeute wieder zum Benzil XI, Schmp. und Misch-Schmp. 221°.

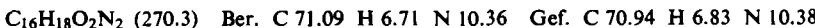
Kondensation von 4-Acetylamino- und 4-Dimethylamino-benzaldehyd: Nach 10 stdg. Erwärmen wurde das in der üblichen Weise erhaltene Reaktionsgemisch mit 150 ccm warmem Wasser versetzt, die beim langsamem Erkalten einsetzende Kristallisation im Eisschrank vervollständigt. Die abgesaugte Substanz wurde mit 50-proz. Äthanol gründlich gewaschen und nach dem Trocknen durch Extraktion zunächst mit kaltem und anschließend mit siedendem Äthanol vorgereinigt. Umkristallisation des Rückstandes aus Dioxan ergab 16 g (20.4 % d. Th.) 4-Dimethylamino-4'-acetylamino-benzoin (XII): weiße, perlmuttartig glänzende Blättchen vom Schmp. 207—210° (Zers.), kaum löslich in heißem Äthanol, schwer in heißem währ. Äthanol, besser löslich in heißem währ. Dioxan.



Die Aufarbeitung der vereinigten Filtrate und Waschflüssigkeiten ergab neben 3 g I²⁾ 24 g unveränderte Aldehyde und 26 g harzig/schmierige Produkte, aus denen sich in keiner Weise weitere kristallisierte Substanzen erhalten ließen. Auch eine in der üblichen Weise ausgeführte Oxydation hatte keinen Erfolg.

Einwirkung von alkohol. Kalilauge auf XII: 3 g XII wurden mit 25 ccm einer 20-proz. Lösung von Kaliumhydroxyd in 80-proz. Äthanol im Wasserbad bis zur völligen Lösung erhitzt. Nach wenigen Minuten begann die Abscheidung einer gelblich-weißen Substanz aus

der rotbraunen Lösung. Nach 4 stdg. Erwärmen wurde diese abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet; 2 g, Schmp. unscharf zwischen 150° und 200°. Die Substanz wurde dreimal mit je 30 ccm kaltem und einmal mit 30 ccm heißem Äthanol ausgezogen und aus Dioxan umkristallisiert: 1.3 g *4-Dimethylamino-4'-amino-benzoin* (*XIV*), Schmp. 206–208° (Zers.).



Aus den vereinigten alkohol. Auszügen des rohen Benzoin XIV kristallisierten nach Zusatz von heißem Wasser beim langsamen Abkühlen 0.4 g *4-Dimethylamino-4'-amino-benzil*, Schmp. 173°. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem Verseifungsprodukt des reinen *4-Dimethylamino-4'-acetylaminobenzils* war ohne Depression.



Kondensation von 4-Acetylamino-benzaldehyd und Pyridin-aldehyd-(2)

A. Einer warmen Lösung von 20.4 g *4-Acetylamino-benzaldehyd* ($\frac{1}{8}$ Mol) in 75 ccm Äthanol wurden 13.5 g *Pyridin-aldehyd-(2)* und 3 g Kaliumcyanid zugegeben. Unter sofortiger Rotfärbung erwärmte sich das Gemisch spontan zum Sieden, und es begann die Abscheidung eines krist. Produktes. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad wurden noch 50 ccm Äthanol zugesetzt; nach weiterem 1 stdg. Erwärmen und Abkühlung auf Zimmertemperatur wurde abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert: *α-Pyridoin*⁴⁾, 8 g, Schmp. und Misch-Schmp. 156°.

Aus dem Filtrat wurden durch Wasserzusatz weitere 1.5 g *α-Pyridoin* erhalten. Die beim Abdestillieren des Alkohols unter weiterem Wasserzusatz anfallende ölige Abscheidung wurde mit 30 ccm Äthanol behandelt, wobei 2.5 g *I²* resultierten. Aus dem Filtrat davon ließ sich kein weiteres Benzoin isolieren.

B. 20.4 g *4-Acetylamino-benzaldehyd* ($\frac{1}{8}$ Mol) wurden unter Zusatz von 3 g Kaliumcyanid in 50 ccm Äthanol zum Sieden erhitzt und im Verlauf von $\frac{5}{4}$ Stdn. eine Lösung von 13.5 g *Pyridin-aldehyd-(2)* in 25 ccm Äthanol tropfenweise zugegeben. Nach Zusatz von etwa $\frac{1}{3}$ der Pyridinaldehydlösung wurden noch 50 ccm Äthanol zugegeben. Nach Beendigung des Zutropfens wurde $\frac{1}{2}$ Stde. weiter erwärmt und sofort heiß filtriert.

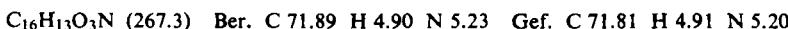
Der Filterrückstand wurde mit Äthanol und dann mit kaltem Benzol ausgewaschen, mit 50 ccm Äthanol zum Sieden erhitzt und abermals abgesaugt: 6 g *I²*. Aus den vereinigten alkoholischen Filtraten kristallisierte beim Erkalten rohes *α-Pyridoin*. Dieses wurde in kaltem Benzol aufgenommen, der geringe Rückstand mit dem nach Abdestillation des Filtrates vom rohen *α-Pyridoin* hinterbleibenden Rückstand vereinigt und mit wenig Äthanol zum Sieden erhitzt. Es blieben dabei weitere 5 g zurück.

Die benzol. Lösungen hinterließen 10.8 g *α-Pyridoin* (83 % d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. 156° (aus Äthanol).

Ein gemischtes Benzoin konnte nicht isoliert werden.

Die *Perjodatoxydation der Benzoin*e wurde wie folgt ausgeführt: Die Lösung von $\frac{1}{200}$ Mol des betr. Benzoin und $\frac{1}{200}$ Mol Natriumperjodat in 1000 ccm währ. Äthanol wurde mit 100 ccm 2 n H_2SO_4 angesäuert und 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach anschließender Neutralisation wurden je 0.6 g Semicarbazid-HCl und Natriumacetat in 50 ccm Wasser zugegeben und nach 2 Stdn. das Äthanol abdestilliert. Nach schwachem Alkalisieren des im Eisschrank abgekühlten Destillationsrückstandes mit Natriumcarbonat wurde das auskristallisierte Semicarbazon gesammelt und durch Schmp. und Misch-Schmp. identifiziert. Die bei der Oxydation resultierende Säure wurde aus dem Filtrat nach Ansäuern durch Äther-Perforation (evtl. unter Zusatz von etwas Äthanol) bzw. durch Einengen und anschließende Umkristallisation gewonnen und ebenfalls durch Schmp. und Misch-Schmp. identifiziert (s. Tabellen 3 und 4).

4-Acetylamino-benzil (III): 4.5 g Kupfersulfat, 3 ccm Wasser und 7.5 ccm Pyridin wurden bis zur Bildung einer homogenen tiefblauen Lösung erhitzt und nach Zugabe von 2.7 g *4-Acetyl-amino-benzoin* ($1/100$ Mol) 4 Stdn. im siedenden Wasserbad erwärmt. Nach Eingießen des Reaktionsgemisches in 150 ccm Wasser und mehrstündigem Stehenlassen wurde die gebildete Abscheidung mit Wasser gewaschen und in 20 ccm heißem Eisessig aufgenommen. Bei Zusatz von 20 ccm heißem Wasser kristallisierte das Benzil in Nadeln aus. 2.2 g (82 % d. Th.). Umkristallisation aus Äthanol/Wasser, dann aus Äthanol. Gelblich-weiße Nadeln, Schmp. 140°.



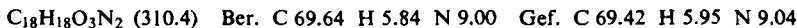
4-Acetylamino-2'-chlor-benzil (V): Durch Oxydation von 3 g *IV* ($1/100$ Mol) 2.6 g (87 % d. Th.) gelbliche Kristalle, Schmp. 152° (aus Äthanol).



4-Acetylamino-4'-chlor-benzil (VI): Aus 1.5 g *VI* ($1/200$ Mol); Ausb. 1.2 g (79 % d. Th.), Schmp. 177° (aus Äthanol).



4-Acetylamino-4'-dimethylamino-benzil (XIII): Aus 3.1 g ($1/100$ Mol) *XII*; Ausb. 2.5 g (80 % d. Th.), orangegelbe feine Nadeln aus Eisessig/Wasser, intensiv gelbe Nadeln aus Äthanol/Wasser, Schmp. 171°.

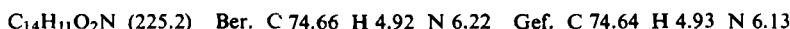


Die 2-[*4-Acetylamino-phenyl*]-chinoxaline wurden in üblicher Weise dargestellt durch kurzes Kochen der entsprechenden Benzile mit *o-Phenyldiamin* in Eisessig, Abscheidung des Reaktionsproduktes — evtl. durch Zugabe von Wasser — und Umkristallisation (Tab. 6).

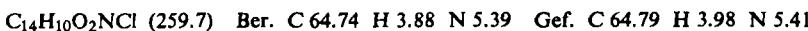
Tab. 6. Übersicht über die dargestellten Chinoxaline

-chinoxalin	Schmp. °C	Ausb. (%)	Ber. % N	Gef. % N
2-[4-Acetylamino-phenyl]-3-phenyl-	229 (Äthanol /Wasser)	84	C ₂₂ H ₁₇ ON ₃ (339.4)	12.38 12.34
-3-[2-chlor-phenyl]-	225 (Dioxan)	74	C ₂₂ H ₁₆ ON ₃ Cl (373.8)	11.24 11.36
-3-[4-chlor-phenyl]-	254 (Dioxan)	80	C ₂₂ H ₁₆ ON ₃ Cl (373.8)	11.24 11.25
-3-[4-methoxy-phenyl]-	246 (Dioxan)	86	C ₂₃ H ₁₉ O ₂ N ₃ (369.4)	11.37 11.20
-3-[2-methoxy-phenyl]-	135 (Äthanol)	76	C ₂₃ H ₁₉ O ₂ N ₃ (369.4)	11.37 11.57
-3-[4-dimethylamino-phenyl]-	250 (Dioxan/Wasser)	81	C ₂₄ H ₂₂ ON ₄ (382.4)	14.64 14.50

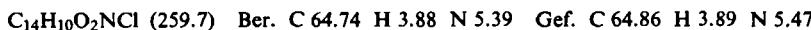
4-Amino-benzil: 3 g *4-Acetylamino-benzil* wurden mit 40 ccm 38-proz. Salzsäure 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zusatz von 60 ccm Wasser wurde kalt abgesaugt, der Filterrückstand in siedender etwa 2*n* HCl aufgenommen. Die in der Kälte abgeschiedene Amino-verbindung wurde, ebenso wie die Abscheidung aus den ammoniakalisch gemachten Filtraten, aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 2 g (80 % d. Th.), Schmp. 130°.



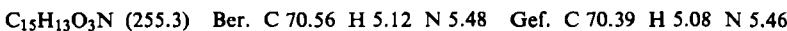
4-Amino-2'-chlor-benzil wurde in gleicher Weise aus 2.8 g der Acetylverbindung dargestellt. Ausb. 2 g (83 % d. Th.). Zitronengelbe Nadeln, Schmp. 118°.



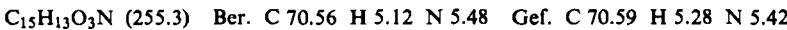
4-Amino-4'-chlor-benzil: 2.5 g der Acetylverbindung ergaben 1.6 g *4-Amino-4'-chlor-benzil* (76 % d. Th.), intensiv gelbe Kristalle, Schmp. 156° (aus Äthanol).



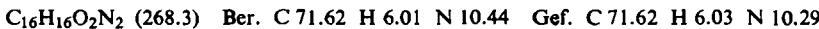
4-Amino-4'-methoxy-benzil: 2.2 g der Acetylverbindung wurden mit 40 ccm 38-proz. Salzsäure 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Das in der Kälte abgeschiedene Reaktionsprodukt wurde mit währ. Ammoniak geschüttelt und anschließend aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.4 g (73 % d. Th.) feine, gelbe Nadeln, Schmp. 120° (aus Wasser).



4-Amino-2'-methoxy-benzil: Aus 2.2 g der Acetylverbindung, 1.5 g (77 % d. Th.) gelbe Kristalle, Schmp. 151° (aus Äthanol).



4-Amino-4'-dimethylamino-benzil: 3.1 g der Acetylverbindung ($1/100$ Mol) wurden in 30 ccm 38-proz. Salzsäure 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und ammoniakalisch gemacht, das abgeschiedene Amin aus Methanol/Wasser und dann aus Dioxan/Wasser umkristallisiert; gelbe Nadeln, Schmp. 173°, Ausb. 2 g (74 % d. Th.).



FRANZ RUNGE und FRITZ PFEIFFER

Inhaltsstoffe der hydrierten Braunkohle, II¹⁾

ISOLIERUNG UND IDENTIFIZIERUNG PRIMÄRER UND SEKUNDÄRER BASEN MIT HILFE VON 4.4'-DICHLOR-DIPHENYL-DISULFIMID

Aus dem Institut für Technische Chemie der Universität Halle
und dem Leuna-Werk, Leuna, Krs. Merseburg

(Eingegangen am 22. Mai 1957)

Aus dem Öl der ersten Phase der Braunkohlenhydrierung als Gemische erhaltenen primären und sekundären Basen werden als 4.4'-Dichlor-diphenyl-disulfimid-Salze identifiziert. Einige Eigenschaften der 4.4'-Dichlor-diphenyl-disulfimid-Salze zahlreicher aliphatischer und aromatischer Basen werden mitgeteilt.

In der ersten Mitteilung hatten wir uns beim Nachweis basischer Bestandteile auf die Isolierung tertiärer Basen beschränkt, indem wir sie in erster Operation als Pikrate fällten. Im weiteren Verlauf unserer Arbeiten wollten wir nun primäre und sekundäre Basen nachweisen, wozu das isolierte Basengemisch wieder in Fraktionen mit 1° Siededifferenz aufgeteilt und in dieser Form untersucht wurde.

¹⁾ I. Mitteil.: F. RUNGE, J. FREYTAG und J. KOLBE, Chem. Ber. 87, 873 [1954].