

samem Erhitzen in der Kapillare jedoch bei 141–142° (Zers.) zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmelzen; wird die Substanzprobe dagegen bei 115° in das Heizbad eingeführt, so schmilzt sie unzersetzt bei 116.5–117.5°.

$C_6H_4O_6N_2Se$ (279.1) Ber. Se 28.29 Gef. Se 28.31

Löst sich in wäbr. Kalilauge, im Gegensatz zum Verhalten der anderen Seleninsäuren, die darin farblos löslich sind, mit dunkelbrauner Farbe.

Methode B. Zwecks Oxydation von Diseleniden durch Wasserstoffperoxyd löst man diese in etwa derselben Gew.-Menge Dioxan bei 60–70°, kühlt dann rasch auf 3–5° ab, setzt der entstandenen Suspension unter kräftigem Schütteln tropfenweise überschüssiges 30-proz. Wasserstoffperoxyd zu, indem man die Temperatur durch Außenkühlung auf 5–10° hält, läßt dann etwa 30 Min. bei Raumtemperatur stehen, gibt darauf die etwa 1½fache Gew.-Menge gemahlene Eis hinzu, filtriert den entstandenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit wenig Eiswasser aus. Über die so dargestellten Seleninsäuren s. Tafel 3.

102. Kurt Heyns und Wolfgang Pyrus: Reaktionen an der Carbonamidgruppe, III. Mitteil.¹⁾: Die Umsetzung mit metallorganischen Verbindungen

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Hamburg]

(Eingegangen am 11. Februar 1955)

Bei der Einwirkung organischer Magnesium- und Lithiumverbindungen auf die –CO–NH–Gruppierung acyclischer und cyclischer Verbindungen sowie insbesondere von Polypeptiden können entgegen den bisherigen Auffassungen auch Peptidbindungen zur Umsetzung und Spaltung gebracht werden.

In Fortführung von Untersuchungen über Reaktionsfähigkeit und chemisches Verhalten der Peptidbindung gegenüber Nitrosierung und Methylierung²⁾ wurden Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen an verschiedenartigen Modellsubstanzen mit der Gruppierung –CO–NH– sowie an Polypeptiden durchgeführt.

Bei der Einwirkung von Grignard-Verbindungen auf acylierte Aminosäureester beobachteten F. Bettzieche, R. Menger und K. Wolf³⁾ lediglich eine Umsetzung mit der Estergruppe, während die Carbonamidgruppe nicht reagierte, wobei jedoch offen gelassen wird, ob eine Reaktion durch geeignete Maßnahmen nicht doch erzwungen werden könne. Nachdem von Lukeš und Mitarbb.⁴⁾ gezeigt worden war, daß ringförmige Verbindungen, die Carbonamidgruppierungen enthalten, wie *N*-Methyl-pyrrolidon, *N*-Alkyl-caprolactam, Pyrrolidon und Piperidon, mit Alkylmagnesiumhalogeniden zu reagieren vermögen, stellten wir bei Einwirkung von magnesium- und lithiumorganischen Verbindungen auf Modellsubstanzen und Peptide fest, daß die erwarteten Umsetzungen bei Temperaturerhöhung tatsächlich eintreten. Dies kommt auch bei der Ausführung der Zerewitinoff-Bestimmung zum Ausdruck, wenn in Anisol

¹⁾ II. Mitteil.: K. Heyns u. W. v. Bebenburg, Chem. Ber. 86, 278 [1953].

²⁾ K. Heyns u. F. Woyrsch, Chem. Ber. 86, 76 [1953].

³⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 160, 270 [1928].

⁴⁾ R. Lukeš, Collect. Trav. chim. Tchecoslov. 4, 181 [1932]; R. Lukeš u. J. Dobas, ebenda 15, 303 [1950]; R. Lukeš, F. Sorm u. Z. Arnold, ebenda 12, 641 [1947].

als Lösungsmittel die Temperatur von 20° auf 120° gesteigert wird, trotz der geringen Löslichkeit der angewandten Hydrochloride (Tafel 1).

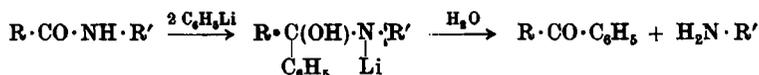
Tafel 1. Entwickelte Moll. Methan bei Einwirkung von Methylmagnesiumjodid in Anisol

Verbindung	20°		120°	
Acetanilid	1.01	1.00	1.02	1.00
Benzaminomethyl-diphenyl-carbinol	1.97	2.02	2.01	2.02
Acetaminomethyl-diphenyl-carbinol	2.00	2.01	2.01	1.99
Glycylglycinester-hydrochlorid	2.30	2.01	3.82	3.84
Leucylglycyl-glycinester-hydrochlorid	2.12	2.31	4.78	4.88
Glycylaminomethyl-diphenyl-carbinol	3.75	3.65	4.71	4.78
Glycylglycin	0.01	0.00	0.02	0.01
Diketopiperazin	0.02	0.01	0.01	0.03

Acetanilid als Testsubstanz besitzt ein aktives Wasserstoffatom. Die aus Hippursäure bzw. Acetursäure dargestellten Diphenylcarbinole reagieren schon bei 20° mit 2 Moll. Methylmagnesiumjodid, was darauf hinweist, daß sowohl der Wasserstoff der Oxygruppe als auch der der -CO-NH-Gruppe aktiv ist. Glycylaminomethyl-diphenylcarbinol-hydrochlorid müßte bei Einbeziehung des Wasserstoffs der Carbonamidgruppe maximal 5 aktive H-Atome aufweisen, die sich bei 120° auch annähernd als reaktionsfähig erweisen. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Glycylglycinester-hydrochlorid, bei dem 4, und beim Leucylglycyl-glycinester-hydrochlorid, bei dem 5 aktive Wasserstoffe zu erwarten waren.

Bei der präparativen Durchführung der Umsetzung von Modellsubstanzen und Peptidderivaten mit Grignard- und mit Lithium-Verbindungen zeigte sich – wie aus den in Tafel 2 zusammengestellten Ergebnissen ersichtlich ist –, daß die Spaltung der -CO-NH-Bindung in geeigneten Lösungsmitteln und bei genügend hohen Temperaturen bei allen geprüften Verbindungen erreicht werden kann.

Bei dieser Reaktion entstehen Ketone*) nach dem Schema:



Die Ketonausbeute bei den Umsetzungen mit Lithiumverbindungen in siedendem Äther liegt jedoch nur zwischen 20–40% und läßt sich durch Wechsel des Lösungsmittels und Steigerung der Temperatur nicht erhöhen (Tafel 2). Auch die Umsetzungen mit Grignard-Verbindungen bis zu 150° ergeben kein besseres Resultat. Stets geht ein großer Teil der Substanz in dunkle Verharzungsprodukte über. Die Reaktion ist somit zur Spaltung von Proteinen präparativ nicht brauchbar.

*) Die zugleich entstehenden Amine sind für den Ablauf der Reaktion nicht charakteristisch, da sie auch ohne Mitwirkung der metallorganischen Verbindung durch Hydrolyse bei der Aufarbeitung entstehen. Sie werden deshalb nicht bestimmt.

Tafel 2. Umsetzung der CO-NH-Gruppe mit magnesiumorganischen und lithiumorganischen Verbindungen

Ausgangssubstanz	Metallorg. Verb.	Reaktions-		gebildetes Keton	Ausbeute %
		Temp.	Zeit (Stdn.)		
<i>N</i> -Methyl-acetamid	Phenyl-MgBr Phenyl-Li	150°	4	Acetophenon	33
		36°	1	„	31
		36°	3	„	28
Acetanilid	Phenyl-MgBr	36°	4	—	—
		80°	4	Acetophenon	3
	„	150°	10	„	36
	„	150°	30	„	42
	Phenyl-Li	36°	1	„	32
Butyl-MgBr	150°	10	Methylbutylketon	27	
Hippursäure-äthylester . Benzaminomethyl-diphenyl-carbinol	Methyl-MgBr	150°	8	Acetophenon	24
		Äthyl-Li	36°	1	Propiophenon
	„	80°	1	„	23
Acetursäure-äthylester .	Äthyl-MgBr	150°	8	Methyläthylketon	25
Glycylglycin-äthylester .	Phenyl-MgBr	150°	10	Aminoacetophenon	17
Glycylaminomethyl-diphenyl-carbinol	Phenyl-Li	36°	1	„	17
		36°	3	„	25
Leucylglycyl-glycin-methylester	Phenyl-MgBr	150°	10	Aminoacetophenon + Aminoisocaprophenon	22

Caprolactam reagiert mit Butylmagnesiumbromid erst bei 150°. In Analogie zu entsprechenden, von Lukeš⁴⁾ untersuchten Pyrrolidon- und Piperidonderivaten formulieren wir die dabei erhaltenen und als Pikrolonate abgetrennten Reaktionsprodukte als Mono- bzw. Dibutylderivate des Cyclohexamethylenimins. Die gleichen Verbindungen wurden auch aus Caprolactam und Butyllithium in Äther bei 36° erhalten.

In dem bei der Umsetzung der -CO-NH-Gruppe mit metallorganischen Verbindungen auftretenden Zwischenprodukt kann das -MgX bei Einwirkung von Säurechloriden durch den Acetylrest ersetzt werden. So wurden Diacetyl-anilin und Acetyl-butryl-anilin in guten Ausbeuten erhalten. Versuche, die Zwischenverbindung mit Alkylhalogeniden zu den entsprechenden *N*-Alkyl-acetaniliden umzusetzen, schlugen fehl, womit sich auch dieser Weg für eine Fixierung von Carbonamidgruppierungen in Proteinen als nicht gangbar erwies. Weitere Versuche, *N*-Acetyl- und *N*-Benzoyl-diphenyläthanolamin über Grignard-Verbindungen mit Säurechloriden analog umzusetzen, führten zu Wasserabspaltung aus den tertiären Alkoholen unter Bildung der entsprechenden β, β -Diphenyl-vinylamine $R-CO-NH-CH=C(C_6H_5)_2$ (vergl. auch A. Kläges⁵⁾).

⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 2633 [1902].

Beschreibung der Versuche

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs: Die Bestimmung der aktiven Wasserstoffe der in Anisol gelösten bzw. suspendierten Substanz erfolgte nach Pregl-Roth⁶⁾. Der Bestimmung in der Kälte folgte unmittelbar die Untersuchung bei 120°, indem das Reaktionsgefäß jeweils 10 Min. in ein Paraffinölbad von 120° getaucht wurde. Meßergebnisse s. Tafel 1.

Spaltung der Carbonamidgruppe: Bei der Spaltung der Ausgangssubstanz mit der metallorganischen Verbindung (s. Tafel 2) wurde die letztere in großem Überschuß (3–5fach) angewendet und in Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Die metallorganischen Verbindungen wurden immer in Äther hergestellt. Falls die Umsetzung in Benzol oder Xylol durchgeführt werden sollte, wurden diese höher siedenden Lösungsmittel nachträglich zugesetzt und hierauf der Äther abdestilliert. Nach beendeter Reaktion wurde mit überschüss. verd. Schwefelsäure zerlegt, das gebildete Keton durch Wasserdampfdestillation oder auch Ausäthern isoliert und als 2,4-Dinitrophenylhydrazon identifiziert.

Die Versuchsergebnisse sind in Tafel 2 zusammengestellt.

In folgenden Fällen war es notwendig, von der vorstehenden allgemeinen Vorschrift bei der Aufarbeitung der Ansätze abzuweichen.

Umsetzung von Glycylglycin-äthylester mit Phenylmagnesiumbromid: 80 g Brombenzol (0.5 Mol), 12 g Magnesium, 5 g Glycylglycinester-hydrochlorid (0.025 Mol) in Xylol; Reaktionsdauer 10 Stdn. bei 150°. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde auf eine Mischung von 500 g Eis und 55 ccm konz. Salzsäure gegossen. Die fast schwarze Lösung wurde bei vermindertem Druck bei 50° eingengt, wobei sich nach Verdampfen etwa der halben Flüssigkeitsmenge am Kolben schwarze, ölige Produkte absetzten, die übrige Lösung dagegen fast farblos erschien. Es wurde abdekantiert und bis zur Trockne eingengt. Um Wasserspuren zu entfernen, wurde 48 Stdn. bei 40° im Vakuumtrockenschrank aufbewahrt und die dann fast weiße, krümelige und hygroskopische Masse mit 50 ccm absol. Butanol in der Kälte ausgezogen. Nach Einengen auf 5 ccm wurde 1 ccm der Lösung mit alkohol. 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt und der über Nacht ausgeschiedene Niederschlag aus Wasser umkristallisiert. Misch-Schmelzpunkt mit einem auf anderem Wege (s. unten) hergestellten ω -Aminoacetophenon-dinitrophenylhydrazon 219–220°. Gesamtausb. 1.5 g Hydrazon (17%, bez. auf Aminoacetophenon).

Aminoacetophenon-2,4-dinitrophenylhydrazon-hydrochlorid: 300 mg ω -Aminoacetophenon und 500 mg Dinitrophenylhydrazin wurden in 25 ccm Äthanol heiß gelöst, abgekühlt, mit 0.5 ccm konz. Salzsäure versetzt, erneut erhitzt und abgekühlt. Schmp. 221° (aus Wasser).

$C_{14}H_{13}O_4N_5 \cdot HCl$ (351.8) Ber. C 47.79 H 3.99 N 19.91 Cl 10.1
Gef. C 47.55 H 4.11 N 19.81 Cl 9.9

Umsetzung von Glycylaminomethyl-diphenyl-carbinol mit Phenyl-lithium: 80 g Brombenzol (0.5 Mol), 7 g Lithium (1 Mol), 7.5 g Glycyl-diphenylglycinol (0.025 Mol) nach K. Thomas und F. Bettzieche⁷⁾ in Äther bei 36°, Reaktionszeiten 1 bzw. 3 Stunden. Das Reaktionsgemisch wurde wegen der Alkaliempfindlichkeit des Aminoacetophenons mit einer Mischung von 500 g Eis und 60 ccm konz. Salzsäure zersetzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie bei der Umsetzung von Glycylglycinester mit Phenylmagnesiumbromid beschrieben. Ausbeute an ω -Aminoacetophenon-dinitrophenylhydrazon 300 bzw. 450 mg. Schmp. 219–220°.

Umsetzung von Leucylglycyl-glycin-methylester-hydrochlorid mit Phenylmagnesiumbromid: 80 g Brombenzol (0.5 Mol), 12 g Magnesium, 7.5 g Ester (0.025 Mol) in Xylol; Reaktionsdauer 10 Stdn. bei 150°. Beim Einengen nach Zersetzung mit Eis/Salzsäure erfolgte Abscheidung eines Öles, welches die Hauptmenge der

⁶⁾ Pregl-Roth, Organ. Mikroanalyse, Aufl. 1946, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg. ⁷⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 140, 290 [1924].

Verunreinigungen aufnahm. Der trockene Rückstand wurde mit 10 ccm Butanol ausgezogen, auf 10 ccm eingeeengt und 2 ccm davon mit Dinitrophenylhydrazin umgesetzt. Der nach mehreren Tagen erhaltene gelbe Niederschlag wurde aus Wasser umkristallisiert. Die Phenylhydrazone des ω -Amino-acetophenons und des α -Amino-isocaprophenons konnten auf diese Weise gut getrennt werden. Misch-Schmp. 201–202° und 217–218°. Vor der Fraktionierung betrug die Ausbeute an Gemisch der Phenylhydrazone 418 mg (2%, bez. auf das Ketongemisch des gesamten Ansatzes).

α -*N*-Benzamino-isocaprophenon: 8 g Benzoyl-leucylchlorid⁸⁾ wurden unter Rühren in eine Suspension von 5 g Aluminiumchlorid in 50 ccm Benzol eingetragen. Die Lösung nahm bei geringer Erwärmung eine fast schwarze Farbe an. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. wurde auf dem Wasserbad 2 Stdn. bei 40° gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 100 g Eis und 10 ccm konz. Salzsäure gegossen, im Scheidetrichter getrennt und mit $\frac{3}{4}$ l Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers und des Benzols hinterblieb ein kristalliner Rückstand. Er wurde aus wenig Methanol umkristallisiert. Schmp. 107°; Ausb. 6.5 g (70% d.Th.).

$C_{19}H_{21}O_2N$ (295.4) Ber. C 77.13 H 7.13 N 4.74 Gef. C 77.22 H 7.23 N 4.97

α -Amino-isocaprophenon: 2 g α -*N*-Benzamino-isocaprophenon wurden mit 50 ccm konz. Salzsäure im Bombenrohr 15 Stdn. auf 135° erhitzt. Nach dem Abkühlen und Öffnen des Rohres wurde das Filtrat bei vermindertem Druck bei 50° zur Trockne verdampft, wobei leicht gelbliche, kristalline Schuppen hinterblieben. Diese schmolzen bei 199–203° unter Zersetzung, nachdem sie mehrere Male aus Wasser mit Aktivkohle umkristallisiert worden waren. Ausb. an α -Amino-isocaprophenon-hydrochlorid 0.6 g (50% d.Th.).

$C_{12}H_{17}ON \cdot HCl$ (227.7) Ber. C 63.18 H 7.96 N 6.15 Cl 15.85
Gef. C 63.01 H 7.65 N 6.32 Cl 15.35

Darstellung des Dinitrophenylhydrazons wie bei Aminoacetophenon-dinitrophenylhydrazon beschrieben. Das Hydrazon konnte jedoch erst beim Eindunsten der alkohol. Lösung nach mehreren Tagen erhalten werden. Mehrere Male aus Wasser umkristallisiert, schmolzen die gelben Kristalle von α -Amino-isocaprophenon-2.4-dinitrophenylhydrazon-hydrochlorid bei 202°.

$C_{15}H_{21}O_4N_5 \cdot HCl$ (407.9) Ber. C 52.91 H 5.42 N 17.18 Cl 8.69
Gef. C 52.65 H 5.56 N 16.88 Cl 9.01

2-*n*-Butyl- $\Delta^{1,2}$ -cyclohexamethylenimin; 2.2-Di-*n*-butyl-cyclohexamethylenimin

a) Darstellung aus Butylmagnesiumbromid und Caprolactam: Zu einer Grignard-Lösung aus 24 g Magnesium und 135 g Butylbromid (1 Mol) in 350 ccm Äther, der dann durch 350 ccm Xylol ersetzt worden war, wurden 20 g Caprolactam (gelöst in 200 ccm Xylol) langsam hinzugegeben und 6 Stdn. auf 150° gehalten. Nach dem Abkühlen wurde auf 1 kg Eis gegossen und mit Natriumhydroxyd alkalisch gemacht. Die anschließende Wasserdampfdestillation wurde solange fortgesetzt, bis das Destillat (5–6 l) nicht mehr alkalisch reagierte. Es wurde mit Salzsäure neutralisiert und bei vermindertem Druck auf 50 ccm eingeeengt, mit Kaliumhydroxyd alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach dem Abdampfen wurde bei 12 Torr destilliert und folgende Fraktionen erhalten: (I) 92–94°/12 Torr, 1.8 g (6.6% d.Th.); (II) 97–105°/12 Torr, 4.5 g (14.5% d.Th.); (III) 125–136°/12 Torr, 2.5 g (6.7% d.Th.).

Je 100 mg dieser Fraktionen wurden mit 50 ccm 0.3-proz. wäbr. Pikrolonsäurelösung versetzt, wobei zunächst ölige, beim Stehenlassen oder Reiben kristallin werdende Niederschläge entstanden. Diese wurden aus wäbr. Alkohol umkristallisiert.

Nur die Pikrolonate von II und III zeigten scharfe Schmp. bei 173° bzw. 118°, während das Pikrolonat von I mit dem Schmp. um 108° nicht näher charakterisiert werden konnte. Nur Frakt. II entfärbte Brom und Permanganat augenblicklich, erwies sich also, wie nach seiner Bildung und Analyse zu erwarten war, als ungesättigt (vergl. auch Lukes und Mitarbb., l. c.⁴⁾).

⁸⁾ J. Max, Liebigs Ann. Chem. 369, 279 [1909].

Pikrolonat Schmp. 173°

$C_{10}H_{19}N \cdot C_{10}H_9O_5N_4$ (417.5) Ber. C 57.58 H 6.49 N 16.77 Gef. C 57.53 H 6.62 N 16.56

Pikrolonat Schmp. 118°

$C_{14}H_{29}N \cdot C_{10}H_9O_5N_4$ (475.6) Ber. C 60.61 H 7.81 N 14.73 Gef. C 60.29 H 7.72 N 14.78

b) Darstellung mit Butyllithium: Eine aus 14 g Lithium (2 Mol) und 95 g Butylchlorid (1 Mol) in 500 ccm Äther hergestellte Lösung von Butyllithium wurde mit 20 g Caprolactam versetzt und 1 Stde. bei 36° gehalten. Nach Hydrolyse mit Eis wurde, wie unter a) beschrieben, aufgearbeitet. Die Pikrolonate der in Fraktion II und III enthaltenen Verbindungen waren mit den entsprechenden unter a) beschriebenen identisch.

Diacetyl-anilin: In eine Grignard-Lösung aus 11 g Äthylbromid (0.1 Mol), 2.4 g Magnesium und 75 ccm Äther wurden 12 g Acetanilid (0.1 Mol) in der Kälte unter Rühren eingetragen und 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt, wobei die Acetanilid-Magnesium-Verbindung ausfiel. Nach dem Abkühlen ließ man 8 g Acetylchlorid (0.1 Mol) in 25 ccm Äther unter Rühren in 30 Min. eintropfen und erwärmte 3 Stdn. auf dem Wasserbad. Dann wurde mit 50 ccm Wasser zersetzt, ausgeäthert, die äther. Lösung mit Natriumcarbonat und Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Die Hauptmenge destillierte zwischen 140–145°/14 Torr und wurde nach dem Abkühlen fest. Ausb. 10.5 g (67% d.Th.) krist. Diacetyl-anilin aus Petroläther vom Schmp. 34° (Lit.⁹) Schmp. 34°.

Acetyl-butryl-anilin: In entspr. Weise aus 11 g Äthylbromid (0.1 Mol), 2.4 g Magnesium, 12 g Acetanilid und 10 g Butrylchlorid dargestellt. Es wurden zwischen 158–162°/14 Torr 10 g (55% d.Th.) Acetyl-butryl-anilin erhalten (Lit.¹⁰) Sdp.₁₈ 163°.

N-Benzoyl-β,β-diphenyl-vinylamin: Wie vorstehend angegeben, wurden umgesetzt: 11 g Äthylbromid (0.1 Mol), 2.4 g Magnesium, 15 g Benzaminomethyl-diphenyl-carbinol (0.05 Mol) und 8 g Acetylchlorid (0.1 Mol). Bei Zugabe des Säurechlorides fiel ein weißer Niederschlag aus, der beim Kochen gelblich wurde. Nach der Zersetzung wurde vom Ungelösten abfiltriert (3 g unverändertes Diphenylcarbinol). Im Ätherextrakt wurden 7.5 g N-Benzoyl-β,β-diphenyl-vinylamin (53% d.Th.) gefunden. Schmp. 131° (aus Methanol).

$C_{21}H_{17}ON$ (299.4) Ber. C 84.15 H 5.78 N 4.66 Gef. C 84.06 H 5.69 N 4.86

Acetaminomethyl-diphenyl-carbinol: Analog der Darstellung für Benzaminomethyl-diphenyl-carbinol wurden umgesetzt: 40 g Brombenzol (0.25 Mol), 6 g Magnesium, 11 g Acetursäure-äthylester (0.077 Mol) und 100 ccm Äther. Bei der Zersetzung schied sich das Reaktionsprodukt in fester Form aus und ließ sich nach dem Abfiltrieren aus Benzol umkristallisieren. Eine kleine Menge konnte noch aus dem zur Trockne verdampften Äther gewonnen werden. Ausb. 12 g (62% d.Th.), Schmp. 138°.

$C_{16}H_{17}O_2N$ (255.3) Ber. C 75.31 H 6.75 N 5.48 Gef. C 75.52 H 6.76 N 5.58

N-Acetyl-β,β-diphenyl-vinylamin: Nach dem beim N-Benzoyl-Derivat beschriebenen Verfahren wurden umgesetzt: 11 g Äthylbromid (0.1 Mol), 2.4 g Magnesium, 12.5 g Acetaminomethyl-diphenyl-carbinol (0.05 Mol) und 8 g Acetylchlorid (0.1 Mol). Ausb. 5.1 g (46% d.Th.), Schmp. 161°.

$C_{16}H_{15}ON$ (237.3) Ber. C 80.98 H 6.37 N 5.91 Gef. C 80.99 H 6.35 N 5.81

Die gleiche Verbindung entsteht auch durch 7stdg. Behandlung von 5 g des Acetaminomethyl-diphenyl-carbinols mit 40 ccm Acetanhydrid bei 150° im Bombenrohr. Nach Öffnen des Rohres wurde die Lösung unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 3 g (55% d.Th.), Schmp. 160°.

⁹) A. Bistrzycki u. F. Ulfers, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 91 [1894].

¹⁰) H. L. Wheeler, Amer. chem. J. 18, 695 [1896].