

seleninsäure-(1) in 100 ccm Alkohol leitet man 20 Min. einen lebhaften Strom von Schwefeldioxyd hindurch, filtriert nach dem Erkalten den ausgefallenen hellgelben Niederschlag ab und wäscht ihn mit Alkohol aus. Das rohe Diselenid (2.35 g, 90.4% d.Th.) vom Schmelzintervall 113–115° gibt, durch Versetzen der konz. heißen Lösung in Chloroform mit Methanol bis zur beginnenden Trübung, beim Erkalten gelbliche Blättchen vom Schmp. 116.5–117.5°.

$C_{26}H_{18}O_2Se_2$ (520.3) Ber. Se 30.35 Gef. Se 30.39

Das Diselenid ist löslich in kaltem Chloroform, Benzol und Dioxan, gut löslich in heißem Eisessig und Äthylacetat, wenig löslich in heißem Petroläther, Kohlenstofftetrachlorid, Methanol, Äthanol und Aceton. Es löst sich in 10-proz. wäbr.-alkohol. Kalilauge in der Kälte nur wenig und langsam mit schwach rötlicher Farbe. Das Diselenid läßt sich in der früher angegebenen Weise⁸⁾ sowohl mit konz. Salpetersäure wie mit Wasserstoffperoxyd mit einer Ausbeute von 85.3% bzw. 81.9% d. Th. zur 2-Benzoyl-benzol-seleninsäure-(1) oxydieren, die durch Versetzen ihrer Lösung in verd. Ammoniak mit verd. Schwefelsäure in farblosen Nadelchen vom Schmp. 184–185° erhalten wird.

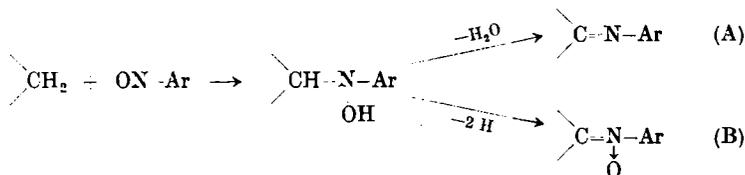
90. Hermanus L. de Waal und Christiaan v. d. M. Brink: Über Anile und Nitrone in der Pyridinreihe

[Aus der Universität von Pretoria, Südafrika]

(Eingegangen am 12. August 1955)

Bei der Umsetzung von 2- und 4-Picolin-halogenmethylenen mit *p*-Nitroso-dimethyl-anilin werden Nitrone (z. B. II), mit *p*-Nitroso-diäthyl-anilin dagegen die entsprechenden Anile (z. B. Ib) erhalten. Während aus *p*-Nitrobenzyl-pyridiniumsalzen und *p*-Nitroso-dimethyl-anilin sowohl mit Alkali als auch mit Piperidin als Katalysator unter Pyridin-Abspaltung *p*-Nitrobenzaldehyd-*p*-dimethylaminophenyl-nitron entstand, erhielten wir mit *p*-Nitroso-diäthyl-anilin nur bei Anwendung von Alkali bei Zimmertemperatur das Diäthylaminophenyl-nitron, mit Piperidin bei 80° bildete sich das entsprechende Anil.

Die Umsetzung von aromatischen Nitrosokörpern mit Verbindungen, die reaktionsfähige Methylengruppen enthalten, kann zu Anilen (Gl. A) bzw. deren Umwandlungsprodukten¹⁾ oder zu Nitronen²⁾ (Gl. B) führen.



Trotz der bekannten Reaktionsfähigkeit der Methylgruppen im 2- und im 4-Picolin ist eine Kondensation dieser Substanzen mit Nitrosoverbindungen

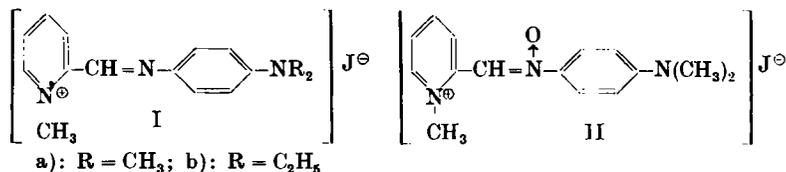
⁸⁾ H. Rheinboldt u. E. Giesbrecht, Chem. Ber. 88, 677, 678 [1955].

¹⁾ P. Pfeiffer u. H. L. de Waal, Liebigs Ann. Chem. 520, 185 [1935]; A. Schönberg u. R. Michaelis, J. chem. Soc. [London] 1937, 627; J. Schmutz, R. Hirt u. H. Lauener, Helv. chim. Acta 35, 1168 [1952].

²⁾ F. Kröhnke u. Mitarbb., Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 2006 [1936]; *ibid.* 70, 538 [1937]; *ibid.* 71, 2583 [1938]; Chem. Ber. 84, 388 [1951]; Z. anorg. allg. Chem. 65, 605 [1953].

bisher nicht gelungen. In ihren quartären Salzen dagegen ist die *C*-Methylgruppe so reaktionsfähig, daß derartige Kondensationen eintreten. So beschreiben A. Kaufmann und L. Vallette³⁾ die Umsetzung von 2-Picolin-jodmethylat mit *p*-Nitroso-dimethylanilin bei Anwesenheit von Piperidin zu einer Substanz vom Schmp. 185°, die sie als 1 Mol. Kristallalkohol enthaltendes Anil Ia ansprechen. Im Laufe einer Untersuchung⁴⁾, die sich mit den Pyridinbasen des Steinkohlenteers „Yskor“ befaßt, haben wir diesen Versuch nachgearbeitet und von den Beobachtungen dieser Autoren abweichende Ergebnisse erhalten. Statt einer Substanz der Zusammensetzung $C_{15}H_{18}N_3J \cdot C_2H_5OH$ vom Schmp. 185° erhielten wir aus 2-Picolin-jodmethylat und *p*-Nitroso-dimethylanilin in alkoholischer Lösung eine lösungsmittelfreie Verbindung der Summenformel $C_{15}H_{18}ON_3J$ vom Schmp. 199°, also eine 1 Atom Sauerstoff mehr als das erwartete Anil Ia enthaltende Substanz. Ein analoges Ergebnis erhielten wir auch mit dem 4-Picolin-jodmethylat.

Die so gewonnenen Reaktionsprodukte zersetzen sich beim Erhitzen nicht unter Abspaltung von Formaldehyd⁵⁾, der Sauerstoff konnte in diesen Verbindungen also nicht am Stickstoff der Dimethylaminogruppe stehen. Es war dagegen sehr wahrscheinlich, daß unsere Verbindungen nach dem gleichen Schema (Gl. B) entstanden waren, wie die u. a. von F. Kröhnke²⁾ bei der Umsetzung von Verbindungen mit reaktivierten Methylengruppen und Nitrosokörpern gewonnenen Nitrone, daß ihnen also die Struktur II bzw. III zukam.



Diese Annahme wird besonders dadurch gestützt, daß wir als Nebenprodukt die aus *p*-Nitroso- und *p*-Hydroxylamino-dimethylanilin entstehende Azoxy-Verbindung, die bei derartiger Oxydation u. a. auch schon von Kröhnke beobachtet wurde, erhielten. Zum Vergleich haben wir noch das Anil Ia aus dem entsprechenden Aldehyd und *p*-Amino-dimethylanilin hergestellt, die Substanz war eindeutig verschieden von unseren Reaktionsprodukten der Formel II.

Das Anil Ia kristallisiert merkwürdigerweise aus einem Lösungsmittelgemisch mit definierten Mengen zweier Kristalllösungsmittel aus. So erhält man z. B. Ia aus 5% Methanol enthaltendem Benzol als orangefarbenes Salz mit 1 Mol. Kristallbenzol und 1/2 Mol. Kristallmethanol. Dieses Präparat verliert sein Kristallbenzol schon an der Luft und wird dabei schwarzbraun, umgekehrt nimmt es in 5% Methanol enthaltendem Benzol das Benzol wieder auf. Schließ-

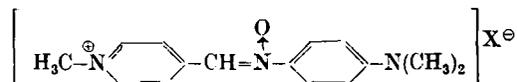
³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 1736 [1912].

⁴⁾ C. v. d. M. Brink, D. Sc. Dissertat., Universität von Pretoria, 1955.

⁵⁾ O. Baudisch, Ber. dtsh. chem. Ges. 51, 1048 [1918].

lich kann man aus diesem schwarzbraunen Anil auch noch das Methanol durch Trocknen bei 135° entfernen. Das lösungsmittelfreie Anil Ia kristallisiert aus Äthanol ebenfalls mit $\frac{1}{2}$ Mol. Kristallalkohol. Bei dem Nitron II konnten wir kein analoges Verhalten beobachten.

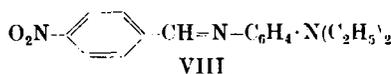
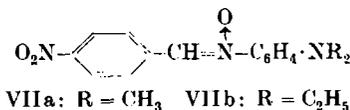
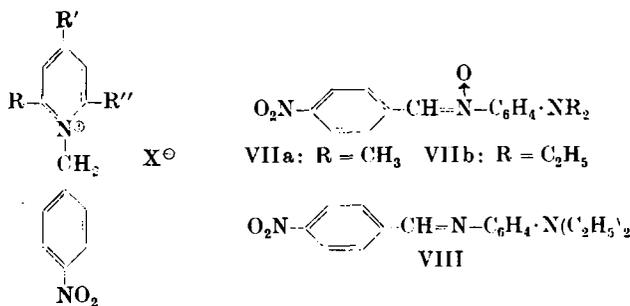
Die gleichen Verhältnisse haben wir auch bei der Umsetzung des 4-Picolin-jodmethylats (und -brommethylats) mit *p*-Nitroso-dimethylanilin beobachtet können; auch hier entsteht das entsprechende Nitron (III).



III: X = J oder Br

Dagegen verläuft die Umsetzung von 2- sowie von 4-Picolin-jodmethylat mit *p*-Nitroso-diäthyl-anilin anders. Man erhält nämlich hierbei Reaktionsprodukte der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{J}$, die also keinen Sauerstoff enthalten und die entsprechende Anile sind. Als Nebenprodukt isolierten wir jeweils kleinere Mengen *p*-Nitro-diäthylanilin, das durch Autoxydation des *p*-Nitroso-diäthylanilins entstanden sein dürfte.

Schließlich haben wir die Umsetzung von 1-[*p*-Nitro-benzyl]-pyridiniumsalzen mit Arylnitrosokörpern untersucht. Wie F. Kröhnke⁶⁾ bereits gefunden hat, reagiert 1-[*p*-Nitro-benzyl]-pyridinium-bromid (oder -chlorid) mit *p*-Nitroso-dimethylanilin unter dem Einfluß von Alkali oder Piperidin an der *N*-ständigen Methylengruppe unter Abspaltung des Pyridinrestes zu *p*-Nitrobenzaldehyd-*p*-dimethylaminophenyl-nitron (VIIa).



IV: R = CH₃; R' = R'' = H

V: R' = CH₃; R = R'' = H

VI: R = R'' = CH₃; R' = H

Wir konnten die Befunde Kröhnkes bei den quartären Salzen IV, V und VI bestätigen. Mit *p*-Nitroso-diäthyl-anilin wird ebenfalls der Pyridinrest abgespalten, aber hier erhält man je nach der Natur des Kondensationsmittels verschiedene Reaktionsprodukte: mit 1*n*NaOH bei Zimmertemperatur bekamen wir das Nitron VIIb, während wir mit Piperidin bei 80° das entsprechende Anil (VIII) isolierten. Die letztgenannte Substanz haben wir durch

⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2583 [1938].

Vergleich mit einem aus *p*-Nitro-benzaldehyd und *p*-Amino-diäthylanilin dargestellten Präparat identifizieren können.

Da wir das Anil VIII auch durch Erhitzen des Nitrons VII b mit *p*-Nitroso-diäthylanilin und einigen Tropfen Piperidin erhalten konnten, halten wir es für möglich, daß dieses Nitron Zwischenprodukt bei der Bildung des Anils ist. Vielleicht wird das Nitron unter den Reaktionsbedingungen verseift und das entstehende *p*-Diäthylamino-phenylhydroxylamin disproportioniert u. a. zu *p*-Amino-diäthylanilin, das dann mit dem Aldehyd das Anil VIII liefert⁷⁾. Als Nebenprodukt isolierten wir bei dieser Umsetzung auch wieder geringe Mengen *p*-Nitro-diäthylanilin.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte wurden mit dem Kofler-Apparat bestimmt. Nitron II: 4.5 g 2-Methyl-*N*-methylpyridiniumjodid wurden am Rückflußkühler in 20 ccm Äthanol gelöst. In der heißen Lösung wurden anschließend 3.0 g *p*-Nitroso-dimethylanilin gelöst und dann drei Tropfen Piperidin zugegeben, wobei ein sofortiger Farbumschlag von Grün nach Rotbraun stattfand. Man kochte noch eine weitere Stunde rückfließend, ließ das Produkt über Nacht stehen und filtrierte den Niederschlag ab; durch Einengen der Mutterlauge gewann man noch weitere Substanz. Gesamtausbeute 3.1 g. Beim Umkristallisieren aus absol. Äthanol, Methanol oder Chloroform wurden schwarzgrüne Kristalle (rotstichig in direktem Sonnenlicht) vom Schmp. 199° erhalten. Die Substanz ist gut löslich in heißem Methanol, Äthanol, Chloroform und Wasser; sie ist praktisch unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther.

$C_{15}H_{18}ON_3J$ (383.2) Ber. C 47.03 H 4.73 N 10.96 J 33.12
 Gef. C 47.12, 47.30 H 4.84, 4.99 N 11.0 J 33.1
 Mol.-Gew. 365.3 (kryoskop. in Bromoform)

Nitron III: 1. 4.5 g 4-Methyl-*N*-methylpyridiniumjodid, 3.0 g *p*-Nitroso-dimethylanilin in 20 ccm Äthanol wurden wie bei II kondensiert. Ausb. 2.8 g schwarzgrüne Nadelchen; Schmp. 213° (Äthanol); Löslichkeiten wie II.

$C_{15}H_{18}ON_3J$ (383.2) Ber. C 47.03 H 4.73 N 10.96 J 33.12
 Gef. C 47.34, 47.02 H 4.66, 4.64 N 10.52 J 32.90

2. Aus 3.6 g 4-Methyl-*N*-methylpyridiniumbromid und 3.0 g *p*-Nitroso-dimethylanilin wie bei II und III (1). Ausb. 3.0 g glänzend-schwarze Nadeln; Schmp. 218–220°. Alle drei Nitrone setzen aus angesäuertes KJ-Lösung Jod frei.

Anil I b): 2.3 g 2-Methyl-*N*-methylpyridiniumjodid und 2.0 g *p*-Nitroso-diäthylanilin wurden unter Rückfluß in 10 ccm Äthanol mit 3 Tropfen Piperidin kondensiert, wobei die grüne Lösung rot und zum Schluß purpurrot wurde. Nach 1 Stde. wurde abgekühlt; die Lösung zeigte aber zunächst, auch im Kühlschrank, keine Neigung zur Kristallisation. Das Reaktionsgemisch wurde auf das halbe Volumen eingeeengt und mit dem gleichen Raumteil Benzol versetzt. Nach 24 Stdn. schieden sich im Kühlschrank 1.5 g leicht braune Kriställchen ab; Schmp. 178° (aus Äthanol-Benzol 1:3). Das Anil löst sich spielend leicht in Wasser, Methanol, Äthanol und Aceton, aber ist praktisch unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther.

$C_{17}H_{22}N_3J$ (395.3) Ber. C 51.65 H 5.61 N 10.63 J 32.1
 Gef. C 50.93, 51.29 H 5.39, 5.54 N 10.4, 10.6 J 32.3

Die Darstellung des Anils aus dem isomeren 4-Methyl-*N*-methylpyridiniumjodid geschah analog Anil I b. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde das Lösungsmittel abgedampft, der ölige Rückstand mit Benzol wiederholt ausgeschüttelt und das zurückgebliebene Öl mit trockenem Benzol unter Rückfluß gekocht unter tropfenweiser Zugabe von Äthanol, bis alles gelöst war. Aus dieser Lösung kristallisierten braune

⁷⁾ Vergl. a. F. Kröhnke, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2593 [1938].

Nädelchen, die bei 154–156° (Zers.) schmolzen. Das Anil enthält $\frac{1}{2}C_6H_6$ als Kristallbenzol, das bei 131° abgegeben wird (Scheinschmelzpunkt).

$C_{17}H_{22}N_3J \cdot \frac{1}{2}C_6H_6$ (434.3) Ber. C 55.31 H 5.88 N 9.68 J 29.2
Gef. C 54.89, 55.10 H 5.95, 5.86 N 9.66, 9.61 J 29.7

Die Substanz verliert bei 135° 8.30% an Gewicht; ber. $\frac{1}{2}C_6H_6$ 8.98%.

Synthesen von Anil I b): 2.5 g α -Pyridinaldehyd-jodmethylat und 1.7 g *p*-Amino-diäthylanilin wurden am Rückflußkühler in 5 ccm Äthanol gelöst und einige Tropfen Piperidin beigefügt, worauf die Lösung blutrot wurde. Nach 1 Stde. wurde abgekühlt. Nach 2 Wochen hatten sich im Kühlschränk 0.6 g abgeschieden, welche Anil und unveränderten Aldehyd enthielten. Das Anil wurde dem Rohprodukt mit 20-proz. äthanol. Benzol entzogen und das Lösungsmittel bis zum kleinen Volumen eingeeengt. Beim Abkühlen schied sich ein orangebrauner Stoff ab, der aus 5% Äthanol enthaltendem Benzol orangebräune Kriställchen (0.35 g) vom Schmp. 138° lieferte (bereits bei 110° trat Dunkelfärbung ein). Beim Trocknen bei 135°/15 Torr verlor die Substanz $\frac{1}{2}$ Mol. C_6H_6 und lieferte dann die mit dem Anil I b) identischen braunen Nädelchen.

$C_{17}H_{22}N_3J \cdot \frac{1}{2}C_6H_6$ Ber. C 55.31 H 5.88 N 9.68 J 29.2
Gef. C 54.33, 54.45 H 5.68, 5.63, N 10.1, 10.2 J 29.9, 29.85

(Die niedrigen C-Werte beruhen auf Kristallbenzol-Verlust beim Trocknen.)

Synthese von Anil I a): 2.5 g α -Pyridinaldehyd-jodmethylat und 1.36 g *p*-Amino-dimethylanilin wurden in 5 ccm absol. Äthanol gelöst und mit 3 Tropfen Piperidin unter Rückfluß erhitzt. Die Kondensation setzte sofort ein, und das entstandene Anil begann aus der kochenden Lösung auszukristallisieren. Um das Anil während des Kochens für 1 Stde. in Lösung zu halten, wurde genügend Äthanol zugegeben. Aush. 1.6 g; Schmp. 201°. Löslichkeiten wie Nitron II. Auf diese Weise dargestellt, enthält die Verbindung Kristalllösungsmittel.

$C_{15}H_{18}N_3J \cdot \frac{1}{2}C_2H_5OH$ (390.2) Ber. C 49.23 H 5.42 N 10.76 J 32.52
Gef. C 48.76, 48.73 H 5.31, 5.46 N 10.7, 10.5 J 32.40, 32.25

Das Anil verliert beim Trocknen bei 20 Torr 5.16; 5.57 für $\frac{1}{2}C_2H_5OH$; ber. 5.89, und gibt dann folgende Analyse:

$C_{15}H_{18}N_3J$ (367.2) Ber. C 49.08 H 4.94 N 11.45 J 34.56
Gef. C 49.05, 48.90 H 5.24, 5.30 N 11.5, 11.5 J 34.1, 34.4

Anil I a) aus 5% Methanol enthaltendem Benzol gibt $C_{15}H_{18}N_3J \cdot \frac{1}{2}CH_3OH \cdot C_6H_6$ (orange); ber. 17.0% C_6H_6 , gef. 17.9. (Der etwas zu hoch gefundene Wert beruht darauf, daß die Substanz in einer Benzoldampf- CO_2 -Atmosphäre aufbewahrt werden muß, damit sie die Lösungsmittel nicht schon beim Aufbewahren an der Luft verliert.) Letztere Verbindung verliert bei 135° das Kristallmethanol. Ber. 4.18; gef. 4.23. Zur Identifizierung des Kristallmethanols bzw. -äthanol wurde die Substanz auf 135° erhitzt, die entstehenden Alkoholdämpfe durch $K_2Cr_2O_7-H_2SO_4$ -Lösung geleitet und mit einer gesättigten 2.4-Dinitrophenylhydrazinlösung als Hydrazone von Formaldehyd bzw. Acetaldehyd isoliert.

Kondensation mit *p*-Nitroso-diäthylanilin: Zunächst wurden die Methyl-*N*-[*p*-nitro-benzyl]-pyridiniumbromide durch einstündiges Erhitzen der betreffenden Methylpyridine mit *p*-Nitro-benzylbromid auf dem Wasserbad rein dargestellt. Die Addukte von 2.4- und 2.6-Dimethylpyridin schieden sich als Öle ab, letzteres wurde jedoch aus Aceton kristallin erhalten. Die Addukte der Monomethylpyridine kristallisierten aus Alkohol. Die folgenden reinen Verbindungen wurden für die Kondensation benutzt:

- a) 2-Methyl-*N*-[*p*-nitro-benzyl]-pyridiniumbromid (IV), Schmp. 211°
b) 4- „ „ „ (V), Schmp. 187°
c) 2.6-Dimethyl „ „ „ (VI), Schmp. 222°

Anil VIII: 2.0 g IV und 3 g *p*-Nitroso-diäthylanilin, gelöst in 20 ccm absol. Äthanol und 2 ccm Piperidin, wurden unter Rückfluß 30 Min. gekocht. Ausbeute maximal 1 g dunkelrote Blättchen aus Benzol vom Schmp. 143°. Ersetzte man IV durch die äquivalente Menge von V oder VI oder verwendete man anstatt der Bromide die Chloride, so wurde immer nur ein und dasselbe Anil VIII erhalten.

$C_{17}H_{19}O_2N_3$ (297.4) Ber. C 68.66 H 6.44 N 14.13
Gef. C 68.60, 68.17 H 6.34, 6.22 N 14.4, 14.4

Nitron VII b): Eine bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Lösung von 3.0 g IV und 1.8 g *p*-Nitroso-diäthylanilin in 20 ccm absol. Äthanol wurde nach Zusatz von 7.5 ccm *n* NaOH trüb, und orangebraune Blättchen begannen sich auszuscheiden. Nach 1 Stde. wurde mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und der entstandene Niederschlag abgesaugt. Ausbeute nahezu quantitativ, 2.3 g vom Schmp. 170° (aus Aceton). Beim Ersetzen von IV durch die äquivalente Menge V oder VI wurde immer nur VIIb erhalten.

$C_{17}H_{19}O_3N_3$ (313.4) Ber. C 65.16 H 6.11 N 13.41
Gef. C 65.01, 64.95 H 6.07, 6.08 N 13.5, 13.9

p-Dimethylamino-anilides α -Pyridinaldehyds: 2.0 g α -Pyridinaldehyd und 2.7 g *p*-Amino-dimethylanilin wurden bei Zimmertemperatur gemischt und 0.5 ccm absol. Äthanol zugegeben. Die Kondensation trat schon in der Kälte ein, aber man erwärmte noch 10 Min. auf dem Wasserbad. Beim Abkühlen kristallisierte die Masse; sie wurde nach dem Absaugen mit 5% Äthanol enthaltendem Wasser verrieben und nochmals abgesaugt. Rohausbeute 4.0 g. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen organischen Solvenzien. Sie bildet aus 50-proz. Alkohol oder 50-proz. Aceton goldgelbe Blättchen, die trocken an der Luft stabil sind, aber leicht in organischen Lösungsmitteln, z. B. Äthanol oder Benzol, braun werden. Schmp. 91°.

$C_{14}H_{15}N_3$ (225.3) Ber. C 74.64 H 6.71 N 18.65
Gef. C 74.78, 74.85 H 6.92, 6.68 N 18.0

91. Wolfgang Pfleiderer: Über die Kondensation von 4.5-Diamino-1.3-dimethyl-uracil mit Brenztraubensäure-methylester und Brenztraubensäure

[Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart]

(Eingegangen am 2. November 1955)

Es wird über die Unterschiede bei der Kondensation eines heterocyclischen *o*-Diamins mit einer α -Ketosäure einerseits und dem entsprechenden Methylester andererseits berichtet.

Die Untersuchungen über die Kondensationsfähigkeit von heterocyclischen *o*-Diaminen mit Polyketoverbindungen¹⁾ haben gezeigt, daß beim Vorliegen einer α -Ketosäure eine Orientierung der Moleküle vor der Kondensation infolge Salzbildung eintreten kann. Um diese Erscheinung auf ihre Allgemeingültigkeit hin zu prüfen, ist als weiteres Beispiel die Umsetzung von 4.5-Diamino-1.3-dimethyl-uracil (I) mit Brenztraubensäure bzw. Brenztraubensäure-methylester näher untersucht worden.

Die Reaktion zwischen I und Brenztraubensäure-methylester in wäßrigem Medium lieferte in Analogie zu früheren Untersuchungen²⁾ als Hauptkondensationsprodukt ein 9-Hydroxy-pteridin-Derivat (II).

Die isomere Verbindung III wurde auf Grund papierchromatographischer Untersuchungen im Reaktionsfiltrat von II vermutet und daraus auch in geringer Menge isoliert. Die Konstitution des farblosen 9-Hydroxy-2.6-dioxo-

¹⁾ W. Pfleiderer, Chem. Ber. 88, 1625 [1955].

²⁾ W. Pfleiderer u. I. Geissler, Chem. Ber. 87, 1274 [1954].