

RICHARD KUHN und HEINZ SCHRETZMANN

## SILBERJODID-KOMPLEXE VON AMMONIUMJODIDEN UND IHRE VERWENDUNG ZUR DARSTELLUNG VON SCHIFFSCHEN BASEN

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,  
 Institut für Chemie, Heidelberg  
 (Eingegangen am 31. Januar 1957)

Silberjodid löst sich bei Gegenwart von Ammoniumjodiden unter Komplexbildung in Dimethylformamid. Es werden 6 solche Komplexe, die weiße Nadeln bilden, beschrieben. Die aus den Hydrojodiden primärer und sekundärer (!) Amine erhaltenen AgJ-Verbindungen reagieren schon bei  $-20^{\circ}$  mit Aceton fast augenblicklich unter Wasseraustritt zu Komplexen, in denen Hydrojodide vom Typ  $[R-HN=C(CH_3)_2]^{\oplus}J^{\ominus}$  bzw. die gleichfalls noch unbekanntes quartären Jodide  $[RR'N=C(CH_3)_2]^{\oplus}J^{\ominus}$  mit AgJ vereinigt sind. Aus solchen Komplexen lassen sich manche, direkt aus den Komponenten kaum erhältliche Schiffsche Basen in praktisch quantitativer Ausbeute darstellen.

Kocht man 2 Moll. Silberjodid und 1 Mol. Tetramethyl-ammoniumjodid in trockenem Dimethylformamid, so geht keine der beiden Komponenten in Lösung. Auf Zusatz von wenig Wasser erhält man eine klare farblose Lösung, aus der beim Erkalten die Verbindung  $(CH_3)_4NJ \cdot 2AgJ$  in farblosen Nadeln kristallisiert<sup>1)</sup>. Der Zusatz von etwas Wasser ist in diesem Falle offenbar nur deshalb erforderlich, weil  $(CH_3)_4NJ$  in wasserfreiem Dimethylformamid (DMF) kaum löslich ist. Dimethylammoniumjodid ist dagegen in trockenem DMF gut löslich und bedarf keines Wasserzusatzes, um gelbes AgJ unter Entfärbung in Lösung zu bringen. Unter den im Versuchsteil jeweils angegebenen Bedingungen haben wir die in Tab. 1 angeführten AgJ-Komplexe schön kristallisiert erhalten.

Tab. 1. Silberjodid-Ammoniumjodid-Komplexe

Vers.-Nr.	Ammoniumsalz	Formel des Komplexes	Farbe der Kristallnadeln
1	Tetramethyl-ammoniumjodid	$(CH_3)_4NJ \cdot 2AgJ$	weiß
2	Trimethyl-ammoniumjodid	$(CH_3)_3HNJ \cdot 2AgJ$	weiß
3	Dimethyl-ammoniumjodid	$(CH_3)_2H_2NJ \cdot 2AgJ$	weiß
4	Methyl-ammoniumjodid	$(CH_3)H_3NJ \cdot 2AgJ$	weiß
5	Dimethyl-diäthyl-ammoniumjodid	$(CH_3)_2(C_2H_5)_2NJ \cdot 2AgJ$	weiß
6	Glycinäthylester-hydrojodid	$C_4H_{10}O_2NJ \cdot 3AgJ$	weiß
7	Tetramethyl-ammoniumbromid	$(CH_3)_4NBr \cdot AgBr$	weiß
8	Tetramethyl-ammoniumjodid	$(CH_3)_4NJ \cdot PbJ_2$	gelb

$NH_4J$  löst zwar AgJ in heißem DMF unter Entfärbung, doch konnten wir bisher eine Komplex-Verbindung nicht kristallisiert erhalten. Die ersten 5 in Tab. 1 angeführten Komplexe enthalten alle 1 N-Atom auf 2AgJ. Die Anwendung eines großen

<sup>1)</sup> R. KUHN und H. SCHRETZMANN, Angew. Chem. 67, 785 [1955].

Überschusses der einen oder anderen Komponente ändert an der Zusammensetzung der ausfallenden Kristalle nichts. Trotzdem ist das Verhältnis 1N:2 AgJ nicht das alleinige, in dem die Komponenten sich vereinigen können; es ist nur das Verhältnis 1:2 das einzige, das man *in den ausfallenden Nadeln* findet. *In Lösung* kommen zweifellos auch Verbindungen vor, in denen dieses Verhältnis 1:3 ist. Man erkennt dies daran, daß z. B. von den in Tab. 1 unter 2, 3 und 4 angeführten Ammoniumjodiden 1 Mol. *genau drei Moll.* AgJ beim Erhitzen in DMF zu lösen vermag. Beim Einengen bzw. Ausfällen aus solchen farblosen Lösungen erhält man jedoch Gemenge von gelbem AgJ mit der farblosen 1:2-Verbindung. Die einzige 1:3-Verbindung, die bisher auch kristallisiert erhalten werden konnte, ist die aus Glycinäthylester-hydrojodid (Nr. 6 in Tab. 1)<sup>2)</sup>.

Aus  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$  und  $\text{AgBr}$  sowie aus  $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$  und  $\text{PbJ}_2$  haben wir in DMF 1:1-Verbindungen (Nr. 7 und 8 in Tab. 1) erhalten. Die  $\text{PbJ}_2$ -Verbindung läßt sich bei großem Überschuß an  $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$  auch aus wäßriger Lösung gut darstellen.

Es sind durch Umsetzungen von Ammoniumjodiden mit Silbernitrat *in wäßriger Lösung* bereits AgJ-Verbindungen aus Tetramethyl<sup>3)</sup>-, *p*-Tolyltrimethyl<sup>3)</sup>-, Tetra-*n*-propyl<sup>3)</sup>- und Tetraäthyl<sup>4)</sup>-ammoniumjodid sowie aus den Hydrojodiden des Pyridins<sup>3)</sup> und Chinolins<sup>3)</sup> dargestellt und beschrieben worden. Auf diese Art können die Komplexe nicht in quantitativer Ausbeute aus den Ammoniumjodiden entstehen, da letztere zum überwiegenden Teil nur für die Bildung von AgJ aus  $\text{AgNO}_3$  dienen. Auch ist die Reindarstellung auf dem angegebenen Wege kaum möglich, da die fraglichen AgJ-Komplexe ausnahmslos gegen Wasser nicht beständig sind und unter Bildung von AgJ (Gelbfärbung) Zersetzung erleiden. Damit hängt es zusammen, daß z. B. die Verbindung  $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} \cdot 2\text{AgJ}$  in der Literatur<sup>3)</sup> als gelbstichig (faint yellow tinge) beschrieben ist. Überdies waren die analytischen Methoden für genaue Bestimmungen des Ag- und J-Gehalts ungeeignet, so daß die stöchiometrische Zusammensetzung uns nicht in allen Fällen gesichert erscheint.

Analytische Bedenken bestehen auch bei anderen Schwermetalljodid-Komplexen, die man im Schrifttum findet. So wird z. B. eine Verbindung  $4(\text{CH}_3)_4\text{NJ} \cdot 3\text{PbJ}_2$  beschrieben<sup>5)</sup>, die auf Grund eigener Analysen<sup>6)</sup> ohne Zweifel die Zusammensetzung  $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} \cdot \text{PbJ}_2$  hat.

In trockenem Zustand sind die beschriebenen AgJ-Komplexe vollkommen beständig und nicht lichtempfindlich. An feuchter Luft zerfallen sie allmählich unter Abscheidung von gelbem AgJ, das dann im Licht anläuft. Beim Kochen mit Wasser erfolgt die Zersetzung fast augenblicklich. Von allen bisher untersuchten Lösungsmitteln vermag nur DMF die Komplexe unzersetzt zu lösen; manche lassen sich daraus schön umkristallisieren. In DMF-Lösung lassen sich die organischen Kationen austauschen. Wird z. B. eine Lösung von  $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} \cdot 2\text{AgJ}$  (1 Mol.) mit überschüssigem Trimethyl-ammoniumjodid (6 Moll.) erhitzt, so kristallisiert auf Zugabe von Aceton reines  $(\text{CH}_3)_3\text{HNJ} \cdot 2\text{AgJ}$  aus.

2) Nach einem Vortrags-Referat, Angew. Chem. 67, 405 [1955], haben G. DALLINGA und IR. E. L. MACKOR aus KJ und AgJ in Aceton Komplexe vom Verhältnis 1:2 und 1:3 isoliert und in Lösung röntgenographisch die Struktur des Anions  $\text{Ag}_4\text{J}_6$  bestimmt. Es ist denkbar, daß dieses Anion auch in den von uns dargestellten organischen 1:2-Komplexen vorkommt.

3) R. L. DATTA und T. GHOSH, J. Amer. chem. Soc. 36, 1021 [1914].

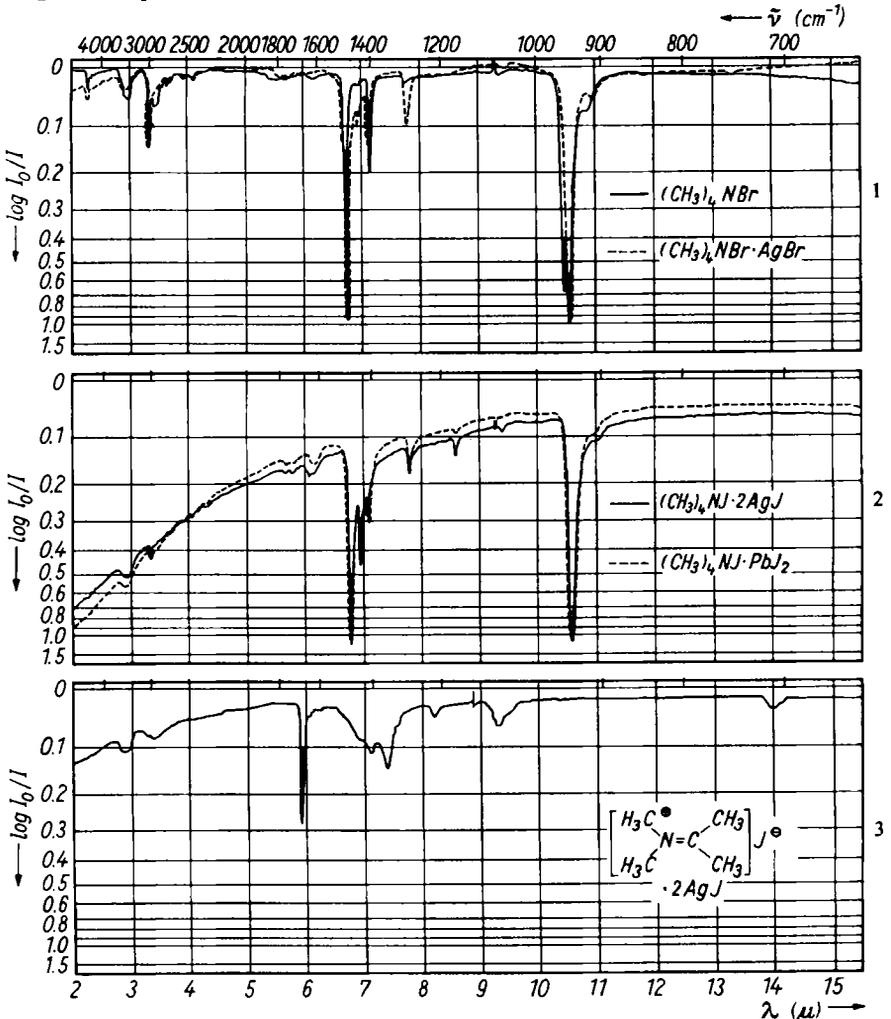
4) D. STRÖMHOLM, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 142 [1903].

5) M. A. MOSNIER, Ann. Chimie VII 12, 385 [1897].

6) Zur Methodik vgl. R. KUHN und H. SCHRETMANN, Chem. Ber. 90, 554 [1957], vorstehende Mitteilung.

Die Debye-Scherrer-Linien von AgBr und von  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$  sind völlig verschieden von denen der Verbindung  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr} \cdot \text{AgBr}$ .

Das IR-Spektrum von  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$  ist demjenigen des Komplexes  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr} \cdot \text{AgBr}$  recht ähnlich; die Doppelbande des Bromids bei etwa  $10.5 \mu$  geht jedoch bei der Komplexbildung in eine einzige Bande ( $10.55 \mu$ ) über (Abbild. 1). Beim Vergleich der IR-Spektren von  $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} \cdot 2\text{AgJ}$  und  $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} \cdot \text{PbJ}_2$  macht sich kein Unterschied bemerkbar (Abbild. 2). Das ist sehr bemerkenswert, da im einen Falle die gelbe Farbe des AgJ bei der Komplexbildung völlig verschwindet, während die gelbe Farbe des  $\text{PbJ}_2$  im Komplex erhalten bleibt.

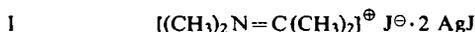


Abbild. 1. IR-Spektrum von  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$  — und von  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr} \cdot \text{AgBr}$  - - - - -

Abbild. 2. IR-Spektrum von  $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} \cdot 2\text{AgJ}$  — und von  $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} \cdot \text{PbJ}_2$  - - - - -

Abbild. 3. IR-Spektrum von  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{AgJ}$

Beim Versuch, das in DMF sehr leicht lösliche  $(\text{CH}_3)_2\text{H}_2\text{NJ} \cdot 2\text{AgJ}$  bei  $-20^\circ$  durch Aceton auszufällen, erhielten wir farblose Nadeln von unerwarteter Zusammensetzung. Laut Analyse kamen wohl auf 1 N-Atom 2 Ag- und 3 J-Atome, aber nicht 2 sondern 5 C-Atome. Das IR-Spektrum (Abbild. 3) sprach für das Vorhandensein einer Doppelbindung (Bande bei  $5.95 \mu$ ), und die Isopropylidenbestimmung ergab 1 Mol. Aceton. Es liegt offenbar das in freiem Zustand unbekannte *N-Isopropyliden-dimethyl-ammoniumjodid* in Form eines Ag-Komplexes (I) vor. Versucht man I mit kalter Natrium-



cyanidlösung in Lösung zu bringen, so zerfällt die entstehende freie Base augenblicklich in Aceton und Dimethylamin. Man beachte, daß hier als Kation die Schiff'sche Base eines sekundären, rein aliphatischenamins vorliegt.

Tab. 2 bringt weitere AgJ-Komplexe, die aus den Hydrojodiden primärer Amine (Methylamin, Anilin, 2.6-Dimethyl-anilin, *p*-Aminobenzoesäure-äthylester und Benzylamin) und Aceton gewonnen wurden. Vers.-Nr. 13 zeigt, daß an Stelle von Aceton auch Methyläthylketon verwendet werden kann, wobei wie im Falle des Benzylamins (Vers.-Nr. 18) nicht 2 sondern 4 AgJ in den Komplex eingebaut werden. Die Ausbeuten an den in Tab. 2 angegebenen Komplex-Verbindungen reichen bis zu 98% d. Th.

Tab. 2. Silberjodid-Komplexe von Jodiden Schiff'scher Basen

AgJ-Komplex von Jodiden Schiff'scher Basen				Freie Schiff'sche Base		
Vers.-Nr.	Amin	Keton*)	N:AgJ	Vers.-Nr.	$n_D^{20}$	Ausbeute (% d. Th.)
9	Methylamin	A	1:2	—	—	—
10	Dimethylamin	A	1:2	—	—	—
11	Anilin	A	1:2	12	1.5398	90
13	Anilin	M	1:4	—	—	—
14	2.6-Dimethyl-anilin	A	1:2	15	—	85
16	Anästhesin	A	1:2	17	1.5469	60
18	Benzylamin	A	1:4	19	1.5252	60

\*) A = Aceton, M = Methyläthylketon.

Diese AgJ-Komplexe sind farblos, aus DMF durch Zusatz von Aceton umkristallisierbar, durch Wasser unter Abscheidung von gelbem AgJ leicht zersetzlich und in trockenem Zustand nicht lichtempfindlich.

Zur präparativen Darstellung der freien Schiff'schen Basen, die nahezu quantitativ auf dem neuen Wege erhältlich sind, überschichten wir die festen AgJ-Komplexe mit einem indifferenten Lösungsmittel, z. B. mit Äther, und geben unter Umschwenken in der Kälte eine 40-proz. Lösung von Kaliumcyanid in  $2n$  NaOH unter Umschwenken zu. Die aus der Ätherphase in ausgezeichneten Ausbeuten gewonnenen Schiff'schen Basen sind im Versuchsteil beschrieben.

7) R. KUHN und H. SCHRETZMANN, Biochimia (russ., Festband für Prof. A. BACH) (im Druck) [1957].

Eine weitere, noch bequemere und ebenso ergiebige Methode zur Zerlegung der AgJ-Komplexe beruht auf dem auch hier möglichen Austausch der Ammonium-Komponenten: Wir kochen die trockene Komplex-Verbindung etwa 1 Stde. mit einer 10-proz. Lösung von Triäthylamin in Benzol. Der Rückstand der Benzollösung liefert bei der Destillation die reine Schiffsche Base. Die erstmals so erhaltenen Schiffschen Basen waren identisch mit den inzwischen<sup>7)</sup> aus  $\alpha$ -Aminonitrilen durch HCN-Abspaltung gewonnenen.

Zur J-Bestimmung wurden die AgJ-Komplexe mit KCN in Lösung gebracht<sup>6)</sup>. Für die CH- und N-Bestimmungen, die wir Frl. E. CRUMMENERL und Hrn. G. RIETHMÜLLER verdanken, dienten Einwägen von 5–10 mg (ohne Zusatz von  $V_2O_5$ ). Für die IR-Spektren haben wir Hrn. Dr. W. OTTING zu danken.

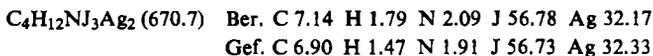
## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die folgenden Silber- und Blei-Komplexe wurden zur Analyse scharf abgesaugt, mit peroxydfreiem absol. Äther gewaschen, für wenige Minuten auf Ton gestrichen und in Präparatenröhrchen etwa 2 Stdn. über Blaugel i. Vak. getrocknet.

### *AgJ-, AgBr- und PbJ<sub>2</sub>-Komplexe der Ammoniumsalze*

Die Ausbeuten an analysenreinen Substanzen liegen zwischen 60 und 80 % d. Th.

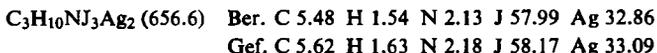
1.  $(CH_3)_4NJ \cdot 2AgJ$ : 1.0 g  $(CH_3)_4NJ$  wird in möglichst wenig Wasser gelöst und mit 10ccm Dimethylformamid (DMF) versetzt. Dann werden 2.3 g AgJ zugegeben. Man kocht bis zur völligen Lösung des AgJ, filtriert die heiße, farblose Lösung und saugt die beim Erkalten ausfallenden Nadeln scharf ab.



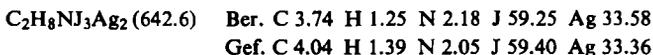
Die gleiche Verbindung wird erhalten, wenn man 2.3 g Silberoxyd mit 1.5 ccm Methyljodid in ca. 10 ccm Dimethylformamid kocht und der siedenden Lösung 10 Tropfen Wasser zusetzt. Nach 5 Min. wird heiß filtriert. Beim langsamen Erkalten des Filtrats entstehen schön ausgebildete, farblose Nadeln, die scharf abgesaugt werden.



2.  $(CH_3)_3HNJ \cdot 2AgJ$ : 3.1 g  $(CH_3)_3HNJ$  und 7.7 g AgJ werden in 5 ccm DMF + 1 ccm Wasser heiß gelöst, filtriert und mit 100 ccm Aceton versetzt, worauf rasch weiße Nadeln ausfallen.



3.  $(CH_3)_2H_2NJ \cdot 2AgJ$ : 1.7 g  $(CH_3)_2H_2NJ$  und 4.5 g AgJ werden in 75 ccm Methanol gekocht. Die heiß filtrierte, farblose Lösung wird nach dem Erkalten von den ausgeschiedenen Kristallen abgegossen und zum Auskochen des hauptsächlich aus AgJ bestehenden gelben Filtrückstandes benutzt. Diese Operation wird 4 mal wiederholt. Aus DMF, in dem dieser Komplex sehr leicht löslich ist, gelang die Abscheidung wohldefinierter Kristalle nicht.



4.  $(CH_3)_3H_3NJ \cdot 2AgJ$ : In einer konz. wäßr. Lösung von  $(CH_3)_3H_3NJ$  wird durch Schütteln bei Raumtemperatur AgJ bis zur Sättigung gelöst. Nach dem Filtrieren gibt man unter

kräftigem Umschütteln tropfenweise solange Wasser zu, bis sich die Lösung milchig trübt. Dann erhitzt man bis zum Klarwerden und läßt langsam erkalten. Die ausgeschiedenen derben Nadeln dürfen in diesem Falle nicht mit Äther gewaschen werden, um nicht in der anhaftenden Mutterlauge enthaltenes Methylammoniumjodid auszufällen.

$\text{CH}_6\text{NJ}_3\text{Ag}_2$  (628.6) Ber. C 1.91 H 0.96 N 2.23 J 60.57 Ag 34.33  
Gef. C 1.96 H 1.06 N 2.51 J 60.66 Ag 34.09

5.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2\text{NJ} \cdot 2\text{AgJ}$ : 4.0 g Silberoxyd werden mit 2 ccm Äthyljodid in 5 ccm Dimethylformamid nach Zusatz von einigen Tropfen Wasser 5 Min. gekocht; dann wird die farblose Lösung heiß filtriert. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt scharf abgesaugt.

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NJ}_3\text{Ag}_2$  (698.7) Ber. C 10.31 H 2.29 N 2.00 J 54.50 Ag 30.88  
Gef. C 10.61 H 2.29 N 2.16 J 54.43 Ag 30.80

Bei Methylierungen mit Methyljodid und Silberoxyd in Diäthylformamid ist mit dem Auftreten dieser Substanz ebenfalls zu rechnen.

6.  $[\text{H}_5\text{C}_2\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_3]\text{J} \cdot 3\text{AgJ}$ : 2.3 g Glycinäthylester-hydrojodid und 4.7 g AgJ werden in ca. 20 ccm Aceton gelöst. Der Lösung werden 15 ccm Chloroform zugesetzt, wobei ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag ausfällt.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NJ}_4\text{Ag}_3$  (935.5) Ber. C 5.14 H 1.08 N 1.50 Gef. C 4.88 H 0.90 N 1.17

7.  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr} \cdot \text{AgBr}$ : 2.0 g  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$  werden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit 10 ccm DMF versetzt. Falls ein geringer Niederschlag auftritt, läßt man solange Wasser zutropfen, bis die Lösung wieder klar wird. Nach Zusatz von 4.0 g AgBr kocht man 5 Min., filtriert und läßt die Lösung erkalten. Die auskristallisierten seidigen Nadeln des Bromids scheinen bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit lichtempfindlicher zu sein, d. h. schneller zu dunkeln als die entsprechende Jod-Verbindung.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NBr}_2\text{Ag}$  (341.9) Ber. C 14.04 H 3.53 N 4.10 Br 46.76 Ag 31.56  
Gef. C 14.49 H 3.42 N 4.26 Br 46.93 Ag 31.70

8.  $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} \cdot \text{PbJ}_2$ : 20.0 g *Pb(II)-oxyd* werden mit 15 ccm Methyljodid in 80 ccm DMF nach Zusatz von einigen Tropfen Wasser 5 Min. gekocht. Man filtriert die heiße Lösung und saugt nach dem Erkalten die abgeschiedenen gelben Nadeln scharf ab. Diese  $\text{PbJ}_2$ -Verbindung wurde zuerst von Herrn H. TRISCHMANN erhalten, als er beim Permethylieren eines Zuckers mit Methyljodid in DMF das  $\text{Ag}_2\text{O}$  durch  $\text{PbO}$  zu ersetzen versuchte. Die Substanz wurde außerdem auf dem von M. A. MOSNIER<sup>5)</sup> angegebenen Weg durch Kochen von  $\text{PbJ}_2$  mit einer wäßr. Lösung von  $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$  bereitet. Gef. (I) bezieht sich auf ein aus DMF, Gef. (II) auf ein aus Wasser kristallisiertes Präparat.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NJ}_3\text{Pb}$  (662.1) Ber. C 7.25 H 1.83 N 2.12 J 57.51 Pb 31.30  
Gef. (I) C 7.72 H 1.91 N 2.15 J 57.81 Pb 31.21  
Gef. (II) C 7.36 H 1.80 N 2.14 J 57.67 Pb 31.18

$\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{J}_{10}\text{Pb}_3$  (2187.4) Ber. C 8.78 H 2.21 N 2.56 J 58.03 Pb 28.42

#### *AgJ-Komplexe von Jodiden Schiffscher Basen und die daraus gewonnenen Ketimine*

9.  $[(\text{CH}_3)\text{HN}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{J} \cdot 2\text{AgJ}$ : 18.7 g AgJ und 6.4 g  $(\text{CH}_3)_3\text{NJ}$  werden mit 150 ccm absol. Aceton (über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  entwässert) geschüttelt. Nachdem sich nahezu alles AgJ gelöst hat,

<sup>8)</sup> R. KUHN und H. ROTH, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1285 [1932].

tritt plötzlich eine Trübung auf. Man filtriert schnell und läßt 3 Stdn. bei  $-20^{\circ}$  kristallisieren. Ausb. 60% d. Th.

$C_4H_{10}NJ_3Ag_2$  (668.7) Ber. C 7.18 H 1.51 N 2.10 J 56.94 Ag 32.27  
Gef. C 7.22 H 1.60 N 1.99 J 57.23 Ag 32.09  
Ber. Aceton 8.68 Gef.<sup>8)</sup> Aceton 8.69

10.  $[(CH_3)_2N=C(CH_3)_2]J \cdot 2AgJ$ : 15.5 g AgJ und 5.0 g  $(CH_3)_2H_2NJ$  werden in der Hitze in 8 ccm DMF gelöst. Nach dem Erkalten versetzt man mit 200 ccm absol. *Aceton* und hält die Lösung 2 Stdn. bei  $-20^{\circ}$ , wobei die Komplex-Verbindung in einer Ausbeute von 70% d. Th. auskristallisiert.

$C_5H_{12}NJ_3Ag_2$  (682.7) Ber. C 8.80 H 1.77 N 2.05 J 55.77 Ag 31.61  
Gef. C 8.88 H 1.76 N 2.01 J 55.65 Ag 31.51  
Ber. Aceton 8.50 Gef.<sup>8)</sup> Aceton 8.23

11.  $[C_6H_5-HN=C(CH_3)_2]J \cdot 2AgJ$ : 9.4 g AgJ und 6.6 g *Anilin*-hydrojodid werden in 12 ccm DMF heiß gelöst. Wenn die Lösung erkalte ist, versetzt man allmählich mit 250 ccm absol. *Aceton* und läßt 5 Stdn. bei  $-20^{\circ}$  stehen. Ausb. 97% d. Th.

$C_9H_{12}NJ_3Ag_2$  (730.7) Ber. C 14.79 H 1.66 N 1.92 J 52.11 Ag 29.53  
Gef. C 14.91 H 1.65 N 1.90 J 52.23 Ag 29.66  
Ber. Aceton 7.95 Gef.<sup>8)</sup> Aceton 7.94

12.  $C_6H_5-N=C(CH_3)_2$ : Man gibt 12.06 g *Acetonanil-AgJ-Komplex* in einen Schütteltrichter und fügt 10 ccm 2*n* NaOH, in denen 4.2 g *Kaliumcyanid* gelöst sind, und 10 ccm Äther hinzu. Dann wird *sofort* geschüttelt und die Extraktion des Anils noch 3 mal mit je 10 ccm Äther wiederholt. Die vereinigten Ätherauszüge trocknet man 2 Stdn. über  $Na_2SO_4$ , destilliert den Äther ab und fraktioniert den Rückstand (Sdp.<sub>10</sub>  $78^{\circ}$ ,  $n_D^{20}$  1.5398). Ausb. 90% d. Th. an reinem *Acetonanil*.

$C_9H_{11}N$  (133.2) Ber. C 81.14 H 8.33 N 10.54 Gef. C 81.16 H 8.26 N 10.70

13.  $[C_6H_5-HN=C(C_2H_5)(CH_3)]J \cdot 4AgJ$ : Man löst 14.1 g AgJ und 4.42 g *Anilin*-hydrojodid in 16 ccm heißem DMF und versetzt nach dem Abkühlen mit 100 ccm *Methyläthylketon*, das man über  $K_2CO_3$  entwässert hat. Der sofort entstehende Niederschlag von feinen, farblosen Nadeln (70% d. Th.) wird abzentrifugiert.

$C_{10}H_{14}NJ_5Ag_4$  (1214.3) Ber. C 9.88 H 1.16 N 1.15 J 52.26 Ag 35.54  
Gef. C 10.18 H 1.30 N 1.12 J 52.00 Ag 35.40

14.  $[(CH_3)_2C_6H_3-HN=C(CH_3)_2]J \cdot 2AgJ$ : 24.9 g 2,6-*Dimethyl-anilin*-hydrojodid und 47.0 g AgJ werden durch kräftiges Schütteln in 200 ccm absol. *Aceton* gelöst; die Lösung wird sofort filtriert. Erst nach etwa 10 Min. scheiden sich die ersten Kristalle ab. Nach 12 Stdn. wird der Ag-Komplex (83% d. Th.) abgesaugt.

$C_{11}H_{16}NJ_3Ag_2$  (758.8) Ber. C 17.42 H 1.99 N 1.85 J 50.25 Ag 28.48  
Gef. C 17.75 H 1.90 N 1.97 J 50.52 Ag 28.77

15.  $(CH_3)_2C_6H_3-N=C(CH_3)_2$ : Man kocht 12.0 g des *N-Isopropyliden-2,6-dimethyl-anilin-AgJ-Komplexes* 1 Stde. in 80 ccm einer 10-proz. *Triäthylamin*-Lösung in Benzol unter Rückfluß und Feuchtigkeitsschluß. Nach dem Erkalten wird filtriert und das Benzol abdestilliert. Der Rückstand wird i. Vak. fraktioniert. Ausb. 85% d. Th.; Sdp.<sub>13</sub>  $100^{\circ}$ .

$C_{11}H_{15}N$  (161.2) Ber. C 81.90 H 9.38 N 8.69 Gef. C 82.02 H 9.56 N 8.91

16.  $[(p)H_5C_2O_2C-C_6H_4-HN=C(CH_3)_2]J \cdot 2AgJ$ : Man schüttelt 20.0 g AgJ mit 20.0 g *Anästhesin*-hydrojodid in 200 ccm absol. *Aceton* bis zum Auftreten einer weißen Trübung,

worauf sofort filtriert wird. Man bewahrt das Filtrat 12 Stdn. bei  $-20^{\circ}$  auf und erhält 52% d. Th. schön kristallisierten AgJ-Komplex.

$C_{12}H_{16}O_2N_3Ag_2$  (802.8) Ber. C 17.94 H 2.01 N 1.75 J 47.44 Ag 26.88

Gef. C 17.82 H 2.16 N 1.97 J 47.66 Ag 26.80

17.  $(p)H_5C_2O_2C-C_6H_4-N=C(CH_3)_2$ : 12.7 g des *N-Isopropyliden-anästhesin-AgJ-Komplexes* werden in der unter Vers.-Nr. 15 beschriebenen Weise mit *Triäthylamin* behandelt. Der nach dem Abdestillieren des Benzols verbleibende Rückstand wird im Kugelrohr fraktioniert. Sdp.<sub>1.5</sub> 120–130° (Luftbad). Man erhält 60% d. Th. farbloses, hochviscoses Öl ( $n_D^{20}$  1.5469).

$C_{12}H_{15}O_2N$  (205.3) Ber. C 70.22 H 7.37 N 6.83 Gef. 70.44 H 7.10 N 7.01

18.  $[C_6H_5-CH_2-HN=C(CH_3)_2]_4AgJ$ : 18.0 g AgJ und 11.5 g *Benzylamin-hydrojodid* werden in einem Gemisch von 45 ccm absol. *Aceton* und 2 ccm DMF unter gelindem Erwärmen und kräftigem Schütteln gelöst. Nach dem Filtrieren wird mit 150 ccm absol. *Aceton* versetzt und nach 3-stdg. Stehenlassen bei  $-20^{\circ}$  gut abgesaugt. Die analysenreinen, farblosen Nadeln werden in ca. 30-proz. Ausbeute erhalten.

$C_{10}H_{14}NJ_5Ag_4$  (1214.3) Ber. C 9.88 H 1.16 N 1.15 J 52.26 Ag 35.54

Gef. C 10.03 H 1.29 N 1.20 J 52.01 Ag 35.82

19.  $C_6H_5-CH_2-N=C(CH_3)_2$ : Aus 19.4 g des *N-Isopropyliden-benzylamin-AgJ-Komplexes* wird auf die unter Vers.-Nr. 15 angegebene Weise die freie Schiffsche Base isoliert. Sie siedet bei  $107^{\circ}/13$  Torr. Farbloses, schwach aminartig riechendes Öl.  $n_D^{20}$  1.5252. Ausb. 60% d. Th.

$C_{10}H_{13}N$  (147.2) Ber. C 81.58 H 8.90 N 9.52 Gef. C 81.33 H 9.01 N 9.71

KARL SCHRIEVER, EUGEN BAMANN und CHRISTINE KRAUS

Zur Kenntnis des Einflusses der Sulfonsäuregruppe  
auf chemische Reaktionen, III<sup>1)</sup>

EINE NEUE DARSTELLUNG VON 1.2;5.6-DIBENZO-PHENAZIN  
(asymm. NAPHTHAZIN)

Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München  
(Eingegangen am 25. Januar 1957)

Bei raschem Erhitzen von Amino-naphthalin-sulfonsäuren auf 350–400° erhält man 1.2;5.6-Dibenzo-phenazin als gelbes Sublimat. Die Ausbeute ist am günstigsten bei Verwendung von 2-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1). Der Einfluß der Sulfonsäuregruppe wird beschrieben.

Bei der Reaktion von aromatischen Aminen mit Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) entstehen Arylamino-naphthochinone<sup>1)</sup>: die Sulfonsäuregruppe wird als Hydrogensulfit abgespalten und die am Chinonkern entstehende Elektronenlücke durch das freie Elektronenpaar des Amins geschlossen; es findet also eine nucleophile Substitution der Sulfonsäuregruppe durch die Aminogruppe statt.

<sup>1)</sup> II. Mittel.: E. BAMANN, K. SCHRIEVER und Ch. KRAUS, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges., im Druck.