

rührt, sodann unter trockenem Stickstoff in geschlossener Apparatur abgesaugt und wiederholt mit absol. Äther gewaschen. Farblose, an der Luft sich gelb färbende Kristalle, die mit Wasser oder Methanol unter Abgabe von Methan und Äther reagieren. Ausb. 21.0 g (82% d. Th.).

$C_{12}H_{31}J_2MgN_3O$ (511.5) Ber. CH_3 2.94 J 49.62 Mg 4.75 OH 3.33
Gef. CH_3 2.17 J 49.52 Mg 5.23 OH 3.39

Die Ermittlung der Zusammensetzung erfolgte durch Hydrolyse mit Wasser und volumetrische Bestimmung des gebildeten Methans in einer Zerewitinoff-Apparatur. Ferner wurde Magnesium durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure als Magnesiumsulfat bestimmt, Jodionen nach VOLHARD titriert und das bei der Hydrolyse gebildete Magnesiumoxyjodid acidimetrisch erfaßt. Schließlich wurde gezeigt, daß bei der Hydrolyse *Hexamethyl-guanidinium-jodid* zurückgewonnen wird; die nach stürmischer Methanentwicklung erhaltene, alkalisch reagierende Lösung wurde eingeengt und der Rückstand mit siedendem Äthanol extrahiert, wobei farblose Kristalle erhalten wurden, deren Zersetzungspunkt nach Umkristallisieren aus absol. Äthanol oberhalb von 300° lag.

$C_7H_{18}JN_3$ (271.2) Ber. J 46.80 Gef. J 46.85

HELLMUT BREDERECK, RUDOLF GOMPPER, KURT KLEMM und BALDUR FÖHLISCH

Säureamid-Reaktionen, XXVIII¹⁾

Über eine neue Synthese von 2-Dimethylamino-chinolinen

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 17. Mai 1961)

Acetessigsäure-dimethylamid sowie β -Dimethylamino-crotonsäure-dimethylamid setzen sich über ihren Phosphoroxchlorid-Komplex mit aromatischen Aminen zu 2-Dimethylamino-chinolinen um.

In der XIV. Mitteil.²⁾ haben wir die Darstellung von substituierten Amidinen und Amidrazonen durch Umsetzung von *N,N*-disubstituierten Säureamiden mit Phosphoroxchlorid und Aminen bzw. Hydrazinen beschrieben.

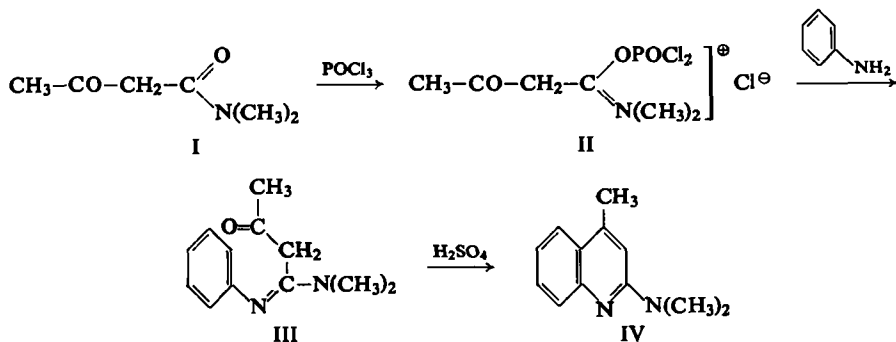
Bei der Übertragung dieser Amidin-Synthese auf die Umsetzung von β -Ketosäure-dimethylamiden mit aromatischen Aminen haben wir Chinolinderivate erhalten.

Aus Acetessigsäure-dimethylamid (I) haben wir über den Phosphoroxchlorid-Komplex II mit Anilin das *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-acetylamidin (III) dar-

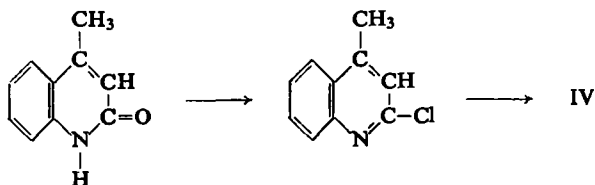
¹⁾ XXVII. Mitteil.: H. BREDERECK und K. BREDERECK, Chem. Ber. 94, 2278 [1961].

²⁾ H. BREDERECK, R. GOMPPER, K. KLEMM und H. REMPFER, Chem. Ber. 92, 837 [1959].

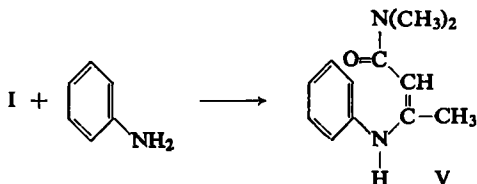
gestellt und dieses mit Schwefelsäure zum 2-Dimethylamino-4-methyl-chinolin (= 2-Dimethylamino-lepidin) (IV) (Ausb. 19%) cyclisiert.



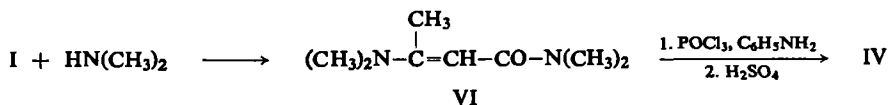
Zum Konstitutionsbeweis haben wir α -Lepidon in 2-Chlor-4-methyl-chinolin (= 2-Chlor-lepidin) übergeführt und dieses mit Dimethylamin im Autoklaven zu IV umgesetzt.



Die relativ niedrige Ausbeute an IV läßt sich durch eine Nebenreaktion des Acetessigsäure-dimethylamids (I) mit Anilin zum β -Anilino-crotonsäure-dimethylamid (V) erklären.



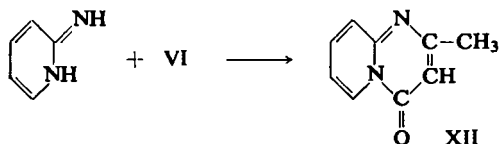
Diese Konkurrenzreaktion läßt sich durch Blockieren der β -Ketogruppe in I — z. B. mit Dimethylamin — ausschalten. So ergibt die Umsetzung von β -Dimethylamino-crotonsäure-dimethylamid (VI) — das wir aus I und Dimethylamin dargestellt haben — mit Anilin in 60-proz. Ausbeute IV. Diese neue Synthese haben wir mit verschiedenen aromatischen Aminen durchgeführt (Tab. 1).



Die genaue Untersuchung des Synthese-Ablaufs zeigt, daß man aus dem Amidinsalz VII mit Natronlauge ein konstant übergehendes Amidmisch, bestehend aus *N,N*-Dimethyl-*N'*-aryl- β -dimethylamino-crotonoylamidin (VIII) und *N,N*-Dimethyl-

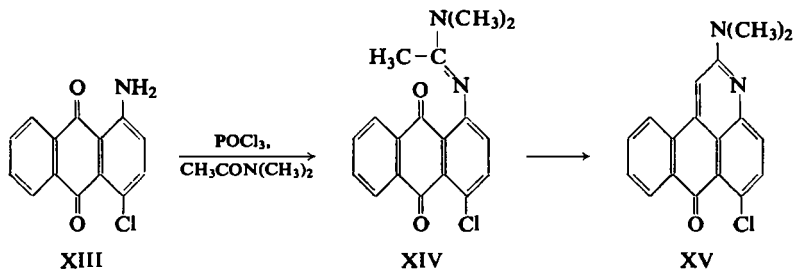
m-Methoxy-acetylacetanilid von L. MONTI und V. CIRELLI³⁾ sowie L. BRADFORD, T. J. ELLIOTT und F. M. ROWE⁴⁾ nehmen wir an, daß es sich um 7-Methyl- bzw. 7-Methoxy-2-dimethylamino-lepidin (XI) handelt.

Im Falle der Umsetzung mit *m*-Anisidin macht sich der starke +E-Effekt der CH₃O-Gruppe bemerkbar. Hier entsteht das Lepidinderivat bereits unter den Bedingungen der Amidinbildung. Die schlechte Ausbeute an 8-Methyl-2-dimethylamino-lepidin (s. Tab. 1) führen wir auf die sterische Hinderung durch die zur Aminogruppe *o*-ständige CH₃-Gruppe zurück. Dadurch dürfte die Anlagerung desamins an den POCl₃-Komplex erschwert sein. Die Umsetzung von VI mit 2-Amino-pyridin nimmt nicht den erwarteten Verlauf, vielmehr entsteht in geringer Ausbeute das bereits bekannte 4-Oxo-2-methyl-4,10-dihydro-1,10-diazanaphthalin (XII).



Negativ verläuft die Umsetzung von VI mit *p*-Nitranilin und *p*-Phenylendiamin. Über Amidin-Synthesen mit Hilfe von *p*-Phenylendiamin haben wir kürzlich¹⁾ berichtet.

Als weiteres Beispiel einer Amidin-Synthese mit anschließendem Ringschluß haben wir 4-Chlor-1-amino-anthrachinon (XIII) mit *N,N*-Dimethyl-acetamid und Phosphoroxychlorid zum *N,N*-Dimethyl-*N'*-[4-chlor-anthrachinonyl-(1)]-acetamidin (XIV) und dieses durch 6stdg. Erhitzen mit Nitrobenzol in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat in 76-proz. Ausb. zum 6-Chlor-2-dimethylamino-4.5(CO)-benzoylen-chinolin (XV) umgesetzt.

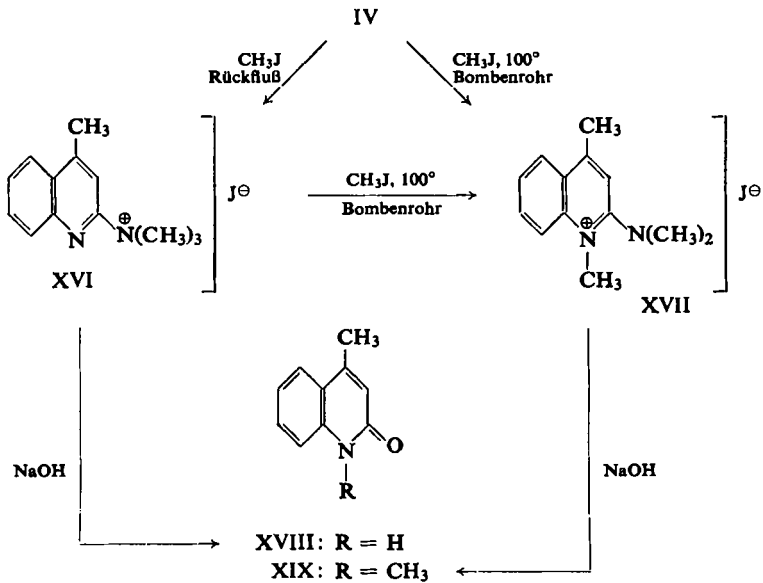


Erhitzen von 2-Dimethylamino-lepidin (IV) mit Methyljodid unter Rückfluß führt zu einem Methojodid XVI vom Schmp. 152°, Erhitzen im Bombenrohr auf 100° jedoch zu einem Methojodid XVII mit einem Schmp. von 178°. XVI läßt sich durch Erhitzen mit Methyljodid im Bombenrohr auf 100° in XVII überführen. Die Struktur von XVI und XVII ergibt sich durch Verseifen mit verd. Natronlauge: Unter Trimethylaminabspaltung entsteht aus XVI Lepidon (XVIII), aus XVII unter Dimethylaminabspaltung *N*-Methyl-lepidon (XIX).

³⁾ Gazz. chim. ital. 66, 723 [1936]; C. A. 31, 3487 [1937].

⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 1947, 437.

Über eine Quartärsalzbildung am exocyclischen Stickstoff bei der Umsetzung des 2-Dimethylamino-pyridins mit Methyljodid haben A. E. TSCHITSCHIBABIN und R. A. KONOWALOWA⁵⁾ berichtet.



Es ist bemerkenswert, daß bei Dimethylamino-Heterocyclen der Angriff von Alkyljodid an der Dimethylaminogruppe erfolgt, während bei den unsubstituierten Aminoverbindungen bevorzugt der Ringstickstoff alkyliert wird.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Acetessigsäure-dimethylamid (I): a) In die auf -20° abgekühlte Lösung von 122 g wasserfreiem, flüssigem *Dimethylamin* in 450 ccm absol. Äther läßt man unter Feuchtigkeitsausschluß und kräftigem Rühren 190 g frisch dest. *Diketen* innerhalb von 2 Stdn. zutropfen, wobei die Temperatur -10° nicht übersteigen darf, rührt noch 3 Stdn., erhitzt 2 Stdn. unter Rückfluß, destilliert den Äther ab und destilliert den Rückstand i. Vak. Ausb. 244 g (84% d. Th.). Sdp.₁₁ 108–116°, n_D^{20} 1.4725; nach Destillieren über eine Kolonne: Sdp.₁₀ 109°, n_D^{20} 1.4710.

C₆H₁₁NO₂ (129.2) Ber. C 55.79 H 8.58 N 10.85 Gef. C 55.41 H 8.62 N 11.27

b) Zu einer Lösung von 32.7 g *N,N-Dimethyl-acetamid* in 50 ccm absol. Benzol läßt man bei 25–30° unter kräftigem Rühren und Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 57.5 g *Phosphoroxychlorid* in 70 ccm absol. Benzol eintropfen, erhitzt 6 Stdn. auf 70°, verdünnt mit 400 ccm Benzol, gibt langsam 80 ccm Eiswasser zu und allmählich so viel festes Natriumcarbonat, daß das Wasser vollständig gebunden wird. (Die Neutralisation erfolgt erst nach einiger Zeit und erfordert dann rasches und intensives Kühlen). Das Benzol wird dekantiert, die Salzurückstände werden dreimal mit 150 ccm Benzol durchgeschüttelt, abgesaugt, die vereinigten Benzollösungen mit Kaliumcarbonat getrocknet, das Benzol abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 14.5 g (60% d. Th.), Sdp.₁₄ 100–115°, n_D^{20} 1.4725.

⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2057 [1926].

β-Dimethylamino-crotonsäure-dimethylamid (VI): Bei -10 bis -20° läßt man 90 g *I* in 153 g wasserfreies *Dimethylamin* eintropfen, füllt die Mischung sofort in einen 500-ccm-Schüttelautoklaven, der 250 g „Sikkon“ (Calciumsulfat, Fa. Fluka, Buchs (Schweiz)) enthält und setzt 48 Stdn. bei $60-80^{\circ}$ um. Die Reaktionsmischung wird mit 300 ccm trockenem Äthylacetat verdünnt, abgesaugt, das „Sikkon“ dreimal mit Äthylacetat ausgewaschen, aus den vereinigten Filtraten das Äthylacetat abdestilliert, zum Schluß i. Vak. (Wasserstrahlpumpe), und der Rückstand i. Vak. über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausb. 81 g (74% d. Th.), Sdp._{0.08} $94-96^{\circ}$, n_D^{20} 1.5500. Die Verbindung kristallisiert langsam nach Aufbewahren im Kühlschrank und Anreiben. Schmp. ca. 25° , sie ist wasserlöslich, hygroskopisch und zerfließt an der Luft unter Wasseraufnahme und teilweiser Hydrolyse (*Dimethylamingeruch*).

$C_8H_{16}N_2O$ (156.2) Ber. C 61.50 H 10.32 N 17.93 Gef. C 60.84 H 10.39 N 17.21

2-Dimethylamino-lepidine: Zu der Lösung von *VI* in absol. Benzol läßt man bei $20-25^{\circ}$ unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß das in absol. Benzol gelöste *Phosphoroxychlorid* langsam zutropfen (1–2 Tropfen/Sek.), rührt die Reaktionsmischung noch 2 Stdn. und läßt über Nacht stehen. Hierbei scheidet sich ein orangegelbes Öl ($POCl_3$ -Komplex) ab, das durch kräftiges Rühren suspendiert wird. Zu der Mischung läßt man das in absol. Benzol gelöste *Amin* langsam zutropfen, wobei die Temperatur 35° nicht übersteigen darf, rührt 6–8 Stdn. bei $60-70^{\circ}$, dekantiert die überstehende Benzolschicht, knetet den Rückstand dreimal mit je 50 ccm Benzol durch und löst ihn in der erforderlichen Menge Eiswasser (dest. Wasser!). Die wäbr. Lösung wird im Schütteltrichter mit 100–200 ccm Chloroform unterschichtet, mit 200–300 ccm eisgekühlter 2 *n* NaOH alkalisch gemacht und das ausgeschiedene Amidin durch Schütteln in Chloroform aufgenommen. Die Extraktion wird zwei- bis dreimal wiederholt. Bei zu starker Erwärmung während der Neutralisation wird durch Zugabe von Eis gekühlt. Die vereinigten Chloroformextrakte werden über Kaliumcarbonat getrocknet, sodann wird das Chloroform abdestilliert, zum Schluß i. Vak. (leicht lösliche Amidine können auch mit Benzol extrahiert werden). Der Rückstand (Roh-Amidin) wird mit der 10-fachen Menge 50-proz. Schwefelsäure 4–8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, nach Erkalten mit festem Natriumcarbonat alkalisch gemacht, mit Äther oder Chloroform 3–4 mal extrahiert; die vereinigten Extrakte werden über Kaliumcarbonat getrocknet, sodann wird das Lösungsmittel, zum Schluß i. Vak., abdestilliert. Der ölige Rückstand kristallisiert beim Anreiben und enthält das rohe *Dimethylamino-lepidin*.

2-Dimethylamino-lepidin (IV): a) Aus 31.2 g *VI* in 50 ccm absol. Benzol, 33.5 g *Phosphoroxychlorid* in 50 ccm absol. Benzol und 18.6 g *Anilin* in 50 ccm absol. Benzol nach 5–6stdg. Erhitzen auf 65° und Aufarbeiten wie vorstehend beschrieben.

Das Roh-Amidin wird mit Benzol extrahiert und nach Abdestillieren des Benzols i. Hochvak. destilliert. Ausb. 29.5 g, Sdp._{0.1–0.01} $100-120^{\circ}$, n_D^{20} 1.5998; nach nochmaliger Destillation über eine Kolonne Sdp._{0.13} $120-121^{\circ}$, n_D^{20} 1.6000.

Gef. C 70.91 H 8.26 N 16.62

Nach Aufbewahren im Kühlschrank und Anreiben werden die Kristalle abgesaugt und aus Petroläther umkristallisiert: *N,N-Dimethyl-N'-phenyl-acetylacetamidin (IX, R = H)*, Schmp. $2-64^{\circ}$.

$C_{12}H_{16}N_2O$ (204.3) Ber. C 70.56 H 7.90 N 13.72 Gef. C 70.12 H 7.89 N 13.88

Pikrat: Schmp. $146-148^{\circ}$ durch Fällen mit benzolischer Pikrinsäurelösung und Umkristallisieren aus Äthylacetat.

$C_{12}H_{16}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$ (433.4) Ber. C 49.88 H 4.42 N 16.16 Gef. C 50.26 H 4.30 N 16.13

4,4'-Dichlor-diphenyl-disulfimidsalz: Schmp. $157-162^{\circ}$, durch Fällen aus äther. Lösung und Umkristallisieren aus Benzol.

30 g des rohen Amidin-Gemisches (n_D^{20} 1.5998) werden mit 300 ccm 50-proz. Schwefelsäure 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht, die ausgefallenen Kristalle werden nach Aufbewahren im Kühlschrank abgesaugt. Ausb. 46.8 g Rohsulfat, das in 200 ccm dest. Wasser im Scheidetrichter suspendiert, mit 200 ccm Äther überschichtet und mit ca. 300 ccm 2*n* NaOH durchgeschüttelt wird. Nach Abtrennen des Äthers wird noch zweimal mit je 150 ccm Äther extrahiert; die vereinigten Ätherlösungen werden über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Ausb. 22.2 g (60% d. Th.). Schmp. 46–49°; nach Destillieren Sdp._{0.01} 100 bis 105°, Schmp. 47–50°.

$C_{12}H_{14}N_2$ (186.2) Ber. C 77.38 H 7.58 N 15.04 Gef. C 77.25 H 7.55 N 15.07

Pikrat: Schmp. 207–209° (aus Äthanol).

4,4'-Dichlor-diphenyl-disulfimidsalz: Schmp. 175–178° (aus Benzol mit wenig Äthanol).

b) 35.5 g 2-Chlor-lepidin in 200 ccm Toluol und 45 g wasserfreies Dimethylamin in 70 ccm Toluol werden, auf –20 bis –30° abgekühlt, nacheinander in einen 500-ccm-Schüttelautomaten gebracht. Es wird 4 Stdn. bei 120–130° erhitzt, nach Erkalten abgesaugt und i. Vak. destilliert. Ausb. 28 g (75% d. Th.), Sdp._{0.001} 90–100°, Schmp. 43–46°, nach Umkristallisieren aus wenig Äthanol Schmp. und Misch-Schmp. 47–50°.

2-Dimethylamino-7-methyl-lepidin (XI, R = CH₃): Aus 15.6 g VI in 25 ccm absol. Benzol, 17 g Phosphoroxychlorid in 25 ccm Benzol und 10.7 g *m*-Toluidin in 25 ccm Benzol. Das Amidin, 18.7 g, erhält man nach viermaliger Extraktion der Reaktionslösung mit je 100 ccm Benzol; es wird mit 180 ccm 50-proz. Schwefelsäure 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach längerem Aufbewahren im Kühlschrank kristallisiert das Sulfat. Ausb. 12 g (40% d. Th.), Schmp. 286–287° (Zers.) (aus Äthanol unter Zusatz von sehr wenig Wasser).

$C_{13}H_{16}N_2 \cdot H_2SO_4$ (298.3) Ber. N 9.39 Gef. N 9.52

Aus der Mutterlauge erhält man durch Extrahieren der alkalisch gemachten Lösung mit Äther noch 2-Dimethylamino-7-methyl-lepidin, das durch Hochvakuumdestillation gereinigt wird. Ausb. 1.8 g (9% d. Th.), Sdp._{0.008} 97°, Schmp. 79–81°.

$C_{13}H_{16}N_2$ (200.3) Ber. C 77.96 H 8.05 N 13.99 Gef. C 77.76 H 8.12 N 13.80

Pikrat: Schmp. 201–203° (Zers.) (nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol).

2-Dimethylamino-8-methyl-lepidin: Aus 15.6 g VI in 25 ccm absol. Benzol, 17 g Phosphoroxychlorid in 25 ccm absol. Benzol und 10.7 g *o*-Toluidin in 25 ccm Benzol nach 8stdg. Reaktion bei 60–70° 14 g Roh-Amidin, das mit 150 ccm 50-proz. Schwefelsäure durch 6stdg. Kochen unter Rückfluß cyclisiert und i. Vak. (erst Wasserstrahlpumpe, dann Ölpumpe) destilliert wird. 1. Frakt.: 3.2 g *o*-Toluidin (30% des eingesetzten Amins), Sdp.₁₁ 81–82°. 2. Frakt.: 4 g gelbes viskoses Öl, Sdp._{0.05} 80–108°. Es wird in Wasser aufgeschlämmt. Nach einigen Tagen werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt, auf einem Tonteller abgepreßt und aus wenig Methanol durch Wasserzusatz in der Kälte umgefällt. Ausb. 1.7 g (8.5% d. Th.), hexagonale Blättchen vom Schmp. 60–62°.

$C_{13}H_{16}N_2$ (200.3) Ber. C 77.96 H 8.05 N 13.99 Gef. C 77.89 H 8.19 N 14.38

Pikrat: Schmp. 167–169° (Zers.).

2-Dimethylamino-6-methoxy-lepidin: Aus 31.2 g VI in 50 ccm absol. Benzol, 33.5 g Phosphoroxychlorid in 50 ccm absol. Benzol und 24.6 g *p*-Anisidin in 100 ccm absol. Benzol nach 6stdg. Reaktion bei 60–70° und Extraktion mit Benzol 36 g Roh-Amidin, das mit 300 ccm 50-proz. Schwefelsäure durch 4stdg. Kochen unter Rückfluß cyclisiert wird. Nach mehrtägigem Aufbewahren im Kühlschrank kristallisiert das Sulfat. Ausb. 41.2 g (66% d. Th.).

36.2 g Rohsulfat werden in 190 ccm Wasser suspendiert, mit 150 ccm Äther überschichtet, mit 250 ccm 2*n* NaOH durchgeschüttelt und dreimal mit Äther extrahiert. Die vereinigten

Ätherextrakte werden über Kaliumcarbonat getrocknet, sodann wird der Äther abdestilliert. Rückstand 16.7 g (45% d. Th., bez. auf VI) farblose große Kristalle, Schmp. 85–88°, nach Umkristallisieren aus Petroläther Schmp. 87–89°.

$C_{13}H_{16}N_2O$ (216.3) Ber. C 72.19 H 7.46 N 12.95 Gef. C 72.42 H 7.63 N 13.17

Aus der Mutterlauge des Rohsulfates erhält man durch Extraktion der alkalisch gemachten Lösung nach Abdestillieren des Äthers und Destillieren des Rückstandes i. Vak. (Ölpumpe) noch 2.2 g (5%) *2-Dimethylamino-6-methoxy-lepidin*.

Pikrat: Schmp. 209–211° (Zers.) (aus Äthanol).

2-Dimethylamino-7-methoxy-lepidin (XI, $R = OCH_3$): Aus 15.6 g VI in 25 ccm absol. Benzol, 17 g *Phosphoroxchlorid* in 25 ccm absol. Benzol und 12.3 g *m-Anisidin* in 25 ccm absol. Benzol. Nach 7stdg. Reaktion bei 70°, Extraktion mit Chloroform, Abdestillieren des Chloroforms, Destillation des Rückstandes i. Vak. (Ölpumpe) gehen 3 g (19% d. Th.) VI über, Sdp._{0.04} 65°. Der Rückstand (12 g; 55% d. Th.) kristallisiert beim Anreiben, Schmp. 50–65°; nach Umkristallisieren aus wenig Äther Schmp. 67.5–69°.

$C_{13}H_{16}N_2O$ (216.3) Ber. C 72.19 H 7.46 N 12.95 Gef. C 72.05 H 7.19 N 13.20

Pikrat: Schmp. 214–217° (Zers.) (aus Äthanol).

4,4'-Dichlor-diphenyl-disulfimidsalz: Schmp. 200–203° (aus Äthanol).

Sulfat: Man löst die freie Base in 10 Tln. 50-proz. Schwefelsäure in der Hitze, saugt die nach Erkalten ausgefallenen Kristalle ab und kristallisiert aus verd. Äthanol um, Schmp. 292–293° (Zers.).

3-Dimethylamino-1-methyl-4-azaphenanthren: Aus 15.6 g VI in 25 ccm absol. Xylol, 17 g *Phosphoroxchlorid* in 25 ccm absol. Xylol und 14.3 g α -*Naphthylamin* in 50 ccm absol. Xylol nach 1stdg. Reaktion bei 80–90°. Nach ca. 15 Min. fällt eine gelbe Masse aus; zum Reaktionsgemisch läßt man rasch 30.6 g *Phosphoroxchlorid* zutropfen, erhitzt 6 Stdn. unter Rühren und Rückfluß, läßt über Nacht stehen, dekantiert, knetet den Rückstand zweimal mit je 50 ccm Benzol durch und arbeitet wie üblich auf mit Chloroform als Extraktionsmittel. Nach Abdestillieren des Chloroforms wird der Rückstand mit wenig Äthanol angerieben und aus Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 5.1 g (22% d. Th.), Schmp. 114–116°.

$C_{16}H_{16}N_2$ (236.3) Ber. C 81.32 H 6.83 N 11.86 Gef. C 80.79 H 6.66 N 12.10

Pikrat: Schmp. 211–212° (aus viel Aceton).

2-Dimethylamino-4-methyl-1-azaphenanthren: Aus 15.6 g VI in 25 ccm absol. Benzol, 17 g *Phosphoroxchlorid* in 25 ccm absol. Benzol und 14.3 g β -*Naphthylamin* in 150 ccm absol. Benzol nach 6stdg. Reaktion bei 60–70° und Extraktion mit Chloroform. Nach Abdestillieren des Chloroforms wird der Rückstand (24 g) mit 150 ccm 50-proz. Schwefelsäure 15 Min. unter Rückfluß gekocht, die heiße Lösung durch Glaswolle filtriert; die nach Erkalten ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt (Glasfritte) und auf einem Tonteller abgepreßt. Rohausbeute an Sulfat 27.6 g. Aus 25 g Rohsulfat erhält man mit 2*n* NaOH und Ausschütteln mit Äther nach Abdestillieren des Äthers 14.8 g (63% d. Th., bez. auf VI), Schmp. nach Umkristallisieren aus Methanol 116–117°.

$C_{16}H_{16}N_2$ (236.3) Ber. C 81.32 H 6.83 N 11.86 Gef. C 81.06 H 6.70 N 12.27

Pikrat: Schmp. 243° (Zers.) (aus Äthanol).

4-Oxo-2-methyl-4.10-dihydro-1.10-diazanaphthalin (XII): Aus 31.2 g VI in 50 ccm absol. Benzol, 33.5 g *Phosphoroxchlorid* in 50 ccm absol. Benzol und 18.8 g *2-Amino-pyridin* in 100 ccm absol. Benzol nach 5stdg. Reaktion bei 65–70°, Ausschütteln mit Chloroform und

12stdg. kontinuierlicher Ätherextraktion; nach Abdestillieren der Lösungsmittel Gesamtrückstand 13 g, der 2½ Stdn. mit 35 ccm konz. Schwefelsäure bei 100° unter Rückfluß erhitzt wird. Das Gemisch wird auf Eis gegossen, alkalisch gemacht, mit Chloroform ausgeschüttelt, über Nacht mit Äther extrahiert, der Äther abdestilliert und der Rückstand i. Vak. (Ölpumpe) destilliert. 1. Frakt.: Sdp._{0.15} 44–60°, Ausb. 2.1 g (hauptsächlich I). 2. Frakt.: Sdp._{0.15} 60–80°, Ausb. 3.7 g (es kristallisiert teilweise 2-Amino-pyridin aus, der flüssige Anteil besteht aus einem Gemisch aus 2-Amino-pyridin und *N,N*-Dimethyl-acetyl-acetamidin). 3. Frakt.: Sdp._{0.6} 80–130°, die im Kühler zu langen spießförmigen Kristallen erstarrt. Ausb. 1.7 g (5% d. Th.), nach Umkristallisieren aus Ligroin Schmp. und Misch-Schmp. 119–121.5°, Lit.⁶⁾: 124–125°.

Pikrat: Schmp. 181° (Zers.), Lit.⁶⁾: 184°.

6-Chlor-2-dimethylamino-4.5(CO)-benzoylen-chinolin (XV): Aus 11.7 g *N,N*-Dimethyl-acetamid in 25 ccm absol. Benzol, 10.4 g *Phosphoroxychlorid* in 20 ccm absol. Benzol und 15.0 g *4-Chlor-1-amino-anthrachinon* in 100 ccm absol. Benzol. Nach 5stdg. Reaktion bei 60–65°, Absaugen der Reaktionsmischung, Aufschlänmen der abgesaugten gelben Kristalle mit ca. 70° heißem Wasser und Alkalischemachen erhält man einen roten Niederschlag, der abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert wird. Ausb. 16 g (85% d. Th.) *N,N*-Dimethyl-*N'*-[4-chlor-anthrachinonyl-(1)]-acetamidin (XIV), leuchtend rote Blättchen, nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 160° leichte Zers., Schmp. 235–238°.

C₁₈H₁₃ClN₂O₂ (326.8) Ber. C 66.15 H 4.61 Cl 10.85 N 8.58
Gef. C 66.32 H 4.60 Cl 10.86 N 8.94

4 g XIV werden in 60 g Nitrobenzol gelöst, mit 10 g wasserfreiem Natriumacetat unter Rühren 6–7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, nach Erkalten abgesaugt; der Rückstand wird mit Wasser gewaschen, mit Äthanol ausgekocht und aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 2.9 g XV (77% d. Th.), orangefarbene Nadeln vom Schmp. 250–252°.

C₁₈H₁₃ClN₂O (308.7) Ber. C 70.02 H 4.24 Cl 11.48 N 9.08
Gef. C 70.23 H 4.30 Cl 11.09 N 9.14

Trimethyl-[4-methyl-chinolyl-(2)]-ammoniumjodid (XVI): 1.3 g IV werden mit überschüss. *Methyljodid* 48 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, abgekühlt und abgesaugt. Ausb. 1.9 g (82.5% d. Th.), Schmp. 135–140°, nach Umkristallisieren aus wenig Äthanol Schmp. 152–153°, gelbe Kristalle.

C₁₃H₁₇N₂J (328.2) Ber. C 47.57 H 5.22 N 8.54 J 38.67
Gef. C 47.74 H 5.42 N 8.63 J 39.11

1-Methyl-2-dimethylamino-lepidiniumjodid (XVII): a) 4 g IV werden mit 9 g *Methyljodid* 24 Stdn. im Bombenrohr auf 100° erhitzt, abgekühlt und abgesaugt. Der Rückstand wird mit Äther gewaschen und aus wenig Äthanol umkristallisiert. Ausb. 5.9 g (84% d. Th.), Schmp. 178° (Zers.).

b) 1.5 g XVI werden mit einigen ccm *Methyljodid* im Bombenrohr 24 Stdn. auf 100° erhitzt und wie vorstehend aufgearbeitet. Ausb. 1.0 g (66% d. Th.), Schmp. 178° (Zers.).

C₁₃H₁₇N₂J (328.2) Ber. C 47.57 H 5.22 N 8.54 J 38.67
Gef. C 47.67 H 5.29 N 8.75 J 38.58

Lepidon (XVIII): 1 g XVI wird in 20 ccm heißem Wasser gelöst, mit 5 ccm 2n NaOH 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, abgekühlt, mit Eisessig unter Aufkochen neutralisiert, ab-

⁶⁾ H. ANTAKI und V. PETROW, J. chem. Soc. [London] 1951, 551.

gekühlt, abgesaugt und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.4 g (78% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 223°, Lit.⁷⁾: 222°.

N-Methyl-lepidon (XIX): 1 g XVII wird mit 2 ccm Wasser in der Hitze gelöst, mit 5 ccm 2*n* NaOH 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, abgekühlt und abgesaugt. Der weiße Rückstand wird mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.5 g (95% d. Th.), Schmp. 129.5–132°, Lit.⁸⁾: 130–132°.

7) L. KNORR, Liebigs Ann. Chem. 236, 83 [1886].

8) L. KNORR, Liebigs Ann. Chem. 236, 107 [1886].

HORST ELIAS und KARL HEINRICH LIESER

Kinetik des Isotopenaustausches zwischen Cyclohexylchlorid und Chlorid-Ionen

Aus dem Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 17. Mai 1961)

Die Kinetik des homogenen Isotopenaustausches zwischen Cyclohexylchlorid und ³⁶Cl-markiertem Lithiumchlorid wurde in wasserfreiem Dimethylsulfoxyd bei 110–140° untersucht. — Die Austauschreaktion verläuft bimolekular (S_N2-Reaktion). Nach ARRHENIUS ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_2 der Ausdruck

$$k_2 = 3.2 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-27.2 \cdot 10^3 / 1.9867 \cdot T) \text{ [l/Mol} \cdot \text{sec]}$$

Der relativ große Wert für die Aktivierungsenergie ($E = 27.2 \pm 0.9$ [kcal/Moll]) läßt sich auf die Ringstruktur des Cyclohexylchlorids zurückführen.

Die Untersuchung des homogenen Halogenaustausches zwischen Alkylhalogeniden und Halogenid-Ionen (FINKELSTEIN-Reaktionen) hat — besonders durch die Arbeiten von C. K. INGOLD und E. D. HUGHES — zu grundlegenden Aussagen über den Verlauf von Substitutionsreaktionen geführt. Derartige Austauschreaktionen werden im Falle des Isotopenaustausches gemäß dem Schema



besonders einfach; Hin- und Rückreaktion haben praktisch gleiche Geschwindigkeitskonstanten.

Entsprechend der unterschiedlichen Stärke der Kohlenstoff-Halogen-Bindung verläuft der Isotopenaustausch nach Gl. (1) bei Alkyljodiden im allgemeinen rascher als bei Alkylbromiden, bei diesen im allgemeinen wesentlich rascher als bei Alkylchloriden. Beispielsweise verhalten sich die Geschwindigkeitskonstanten des bimolekularen Isotopenaustausches zwischen den Äthylhalogeniden und den entsprechenden Halogenid-Ionen in Aceton bei 25° wie $k_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}} : k_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} : k_{\text{C}_2\text{H}_5\text{J}} = 1 : 3090 : 109000$ ¹⁾. Wegen der kleinen Austausch-

1) P. B. D. DE LA MARE, L. FOWDEN, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD und J. D. H. MACKIE, J. chem. Soc. [London] 1955, 3169.