

### 13. Über Kondensationen des Diacetyls mit aromatischen Aminen

von H. Erlenmeyer und H. Lehr.

(14. XII. 45.)

In einer früheren, gemeinsam mit *H. Bloch* durchgeführten Untersuchung<sup>1)</sup> wurde eine Reihe von Kondensationsprodukten aus aliphatischen und aromatischen Diketonen mit aromatischen Aminen auf ihre wachstumshemmenden Eigenschaften gegenüber Tuberkelbazillen geprüft. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Darstellung der verwendeten Reaktionsprodukte, die aus Diacetyl und verschiedenen substituierten Anilinen sowie mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin erhalten wurden.

Die Kondensationen wurden durch Zusammenbringen der Komponenten für sich allein oder in Gegenwart von Alkohol als Kondensationsmittel durchgeführt<sup>2)</sup>. Unter diesen Bedingungen reagiert 1 Mol Diacetyl mit 2 Mol Amin nach der Gleichung:



#### Diacetyl und p-Toluidin.

1 Mol Diacetyl und 2 Mol p-Toluidin werden in alkoholischer Lösung 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten scheidet die tiefdunkle Lösung allmählich das Diacetyl-di-p-tolil als gelbe Krystallmasse aus. Zur Reinigung wird aus Alkohol oder Ligroin umkrystallisiert. Die langen, gelben Nadeln zeigen einen Smp. von 112°.

4,663 mg Subst. gaben 0,439 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14,5°, 738,5 mm)

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 10,60 Gef. N 10,85%

#### Diacetyl und o-Toluidin.

1 Mol Diacetyl und 2 Mol o-Toluidin werden vermischt. Schon nach kurzer Zeit trübt sich die Mischung. Nach 24 Stunden wird in 2-n. Essigsäure eingegossen, wobei das flüssige Reaktionsprodukt allmählich erstarrt. Man trocknet durch Abpressen auf Ton und erhält sodann aus Alkohol das Diacetyl-di-o-tolil in hellgelben Blättchen vom Smp. 76—77°.

3,461 mg Subst. gaben 0,315 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14,5°, 736 mm)

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 10,60 Gef. N 10,47%

#### Diacetyl und m-Toluidin.

Das Diacetyl-di-m-tolil wird in gleicher Weise dargestellt, wie die entsprechende Verbindung aus Diacetyl und o-Toluidin. Nach dem Eingiessen in 2-n. Essigsäure erstarrt das flüssige Reaktionsprodukt sehr langsam. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigt die Verbindung einen Smp. von 68—69°.

5,435 mg Subst. gaben 0,495 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14,5°, 740 mm)

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 10,60 Gef. N 10,53%

<sup>1)</sup> *H. Erlenmeyer, H. Lehr und Hubert Bloch, Helv. 28, 1413 (1945).*

<sup>2)</sup> Über entsprechende Verbindungen mit Anilin bzw. mit p-Anisidin und p-Phenetidin siehe: *H. v. Pechmann, B. 21, 1412 (1888); D. Vorländer, W. Zeh und H. Enderlein, B. 60, 849 (1927).*

## Diacetyl und p-Chloranilin.

Nach 2-stündigem Erwärmen von 1 Mol Diacetyl und 2 Mol p-Chloranilin in Alkohol erhält man nach 12 Stunden nadelförmige Krystalle. Diacetyl-di-p-chloranil krystallisiert aus Ligroin in gelben Spiessen vom Smp. 175°.

4,702 mg Subst. gaben 0,388 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14,5°, 739 mm)  
C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Ber. N 9,34 Gef. N 9,54%

## Diacetyl und p-Bromanilin.

1 Mol Diacetyl und 2 Mol p-Bromanilin werden in Alkohol 1½—2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten setzt langsam Krystallisation ein. Nach 24 Stunden wird abgesaugt und aus Alkohol oder Ligroin umkrystallisiert. Diacetyl-di-p-bromanil krystallisiert in grossen, gelben Schuppen und zeigt einen Smp. von 182—183°.

4,062 mg Subst. gaben 0,262 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 744 mm)  
C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> Ber. N 7,11 Gef. N 7,28%

## Diacetyl und p-Dimethylamino-anilin.

1 Mol Diacetyl und 2 Mol p-Dimethylamino-anilin werden vereinigt, wobei sich ein braunrotes Kondensationsprodukt ausscheidet. Man versetzt mit wenig Alkohol und erwärmt unter Umschütteln 10 Minuten auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mehrmals aus Ligroin umkrystallisiert. Diacetyl-di-p-dimethylamino-anil wird in Form von braunen Nadeln erhalten, die einen Smp. von 173° zeigen.

2,576 mg Subst. gaben 0,388 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19,5°, 745 mm)  
C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub> Ber. N 17,38 Gef. N 17,23%

## Diacetyl und p-Amino-diphenylamin.

1 Mol Diacetyl werden mit 2 Mol-p-Amino-diphenylamin in alkoholischer Lösung ½ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Diacetyl-di-p-phenylamino-anil aus. Man erhält die Verbindung aus Amylalkohol in gelben Blättchen vom Smp. 220°.

2,566 mg Subst. gaben 0,307 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 737 mm)  
C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub> Ber. N 13,40 Gef. N 13,66%

## Diacetyl und Xylidin-1,2,4.

1 Mol Diacetyl und 2 Mol Xylidin-1,2,4 werden in wenig Alkohol 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das nach dem Erkalten ausgefallene Diacetyl-di-3,4-dimethylanil krystallisiert aus Ligroin in hellbraunen, kleinen Platten vom Smp. 155—156°.

4,231 mg Subst. gaben 0,358 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 738 mm)  
C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 9,58 Gef. N 9,77%

## Diacetyl und Xylidin-1,3,4.

Werden 1 Mol Diacetyl und 2 Mol Xylidin-1,3,4 vermischt und 12 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, so erhält man eine gelbe Krystallmasse. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet Diacetyl-di-2,4-dimethylanil gelbe Prismen vom Smp. 131—132°.

4,583 mg Subst. gaben 0,382 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (13,5°, 738 mm)  
C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 9,58 Gef. N 9,64%

## Diacetyl und Xylidin-1,4,5.

1 Mol Diacetyl und 2 Mol Xylidin-1,4,5 werden in Alkohol 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 2—3 Tagen werden die abgeschiedenen Krystalle abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Diacetyl-di-2,5-dimethylanil krystallisiert in gelben Prismen vom Smp. 126—127°.

3,316 mg Subst. gaben 0,284 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 741 mm)  
C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 9,58 Gef. N 9,66%

Diacetyl und  $\alpha$ -Naphthylamin.

1 Mol Diacetyl und 2 Mol  $\alpha$ -Naphthylamin werden mit wenig Alkohol 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 12 Stunden wird das Kondensationsprodukt abgesaugt. Diacetyl-di- $\alpha$ -naphthil krystallisiert aus Alkohol in hellgelben, glänzenden Blättchen vom Smp. 154—155°.

5,557 mg Subst. gaben 0,406 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 745 mm)

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 8,33 Gef. N 8,37%

Diacetyl und  $\beta$ -Naphthylamin.

Beim Erwärmen von 1 Mol Diacetyl mit 2 Mol  $\beta$ -Naphthylamin in alkoholischer Lösung scheidet sich das Diacetyl-di- $\beta$ -naphthil in der Hitze aus. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert. Gelbe Platten vom Smp. 225—226°.

3,869 mg Subst. gaben 0,289 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 739 mm)

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 8,33 Gef. N 8,43%

Die Analysen wurden in unserem Laboratorium durch Frl. E. Beck ausgeführt.

Wir möchten auch an dieser Stelle den Kuratorien der Ciba-Stiftung und der J. Brodbeck-Sandreuter-Stiftung für die Unterstützung der Untersuchungen unsern verbindlichsten Dank sagen.

Universität Basel, Anstalt für Anorganische Chemie

#### 14. Bedeutung beschränkt freier Drehbarkeit für die Viskosität und Strömungsdoppelbrechung von Fadenmolekellösungen II

von Werner Kuhn und Hans Kuhn.

(14. XII. 45.)

In Teil I der vorliegenden Arbeit<sup>1)</sup> haben wir festgestellt, dass es Fadenmolekel geben kann, die, auch wenn sie gelöst sind, ihre Gestalt nicht beliebig rasch ändern und die daher einer Gestaltänderung z. B. in strömenden Lösungen einen besondern Widerstand, eine innere Viskosität entgegensetzen. Die innere Viskosität hängt mit einer beschränkt freien Drehbarkeit zwischen den die Fadenmolekel aufbauenden Kettengliedern zusammen.

In Teil I haben wir den Einfluss der inneren Viskosität von Fadenmolekeln auf die in strömender Lösung erfolgende Orientierung und teilweise Entknäuelung von Fadenmolekeln festgestellt (Bestimmung der Verteilungsfunktion der Fadenendpunkte relativ zum Fadenmittelpunkt hinsichtlich Betrag des Abstandes und Orientierung in der Lösung; Gleichungen 3,50 und 3,51). Wir haben festgestellt, dass diese Verteilungsfunktion bei mittlerem und grossem Strömungsfälle von der inneren Viskosität der Fäden abhängt. Als Folge hiervon fanden wir, dass die Zähigkeit einer Suspension bei mittlerem und grossem Strömungsfälle ebenfalls von der inneren Viskosität der Fäden abhängt (Auftreten einer Abhängigkeit der Zähigkeit

<sup>1)</sup> W. Kuhn und H. Kuhn, Helv. **28**, 1533 (1945).