

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode beschrieben, die es erlaubt, α -Ketomono-bromide in Gegenwart von Natrium mit Acetaminomalonestern zu kondensieren. Die Methode hat sich gut bewährt zur Darstellung von Phenacylacetaminomalonestern, von Acetylacetaminomalonestern und, bei geringerer Ausbeute, von *o*-Nitrophenacylacetaminomalonestern. Durch Verseifung und Decarboxylierung dieser Ester wurden die entsprechenden α -Amino- γ -ketocarbonsäuren in guten Ausbeuten gewonnen.

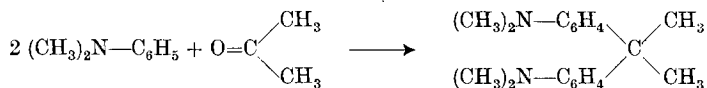
Physiol.-Chem. Institut der Universität Basel.

52. Zur Kenntnis der Reaktionsfähigkeit der polarisierten einfachen Bindung

von R. Wizinger und R. Gross.

(24. XII. 51.)

A. W. Hofmann & C. A. Martius¹⁾ stellten 1871 fest, dass sich bei der Fabrikation von Dimethylanilin bisweilen in geringer Menge eine Base der Zusammensetzung $C_{19}H_{26}N_2$ bildete, welche mit Säure und Braunstein eine unbeständige blaue, mit Jod in Alkohol oder Nitrobenzol aber eine smaragdgrüne Farbreaktion liefert. C. Doebner²⁾ klärte 1879 ihre Konstitution auf; er erhielt die gleiche Verbindung durch Kondensation von 2 Mol Dimethylanilin und 1 Mol Aceton mit Chlorzink bei 150°.



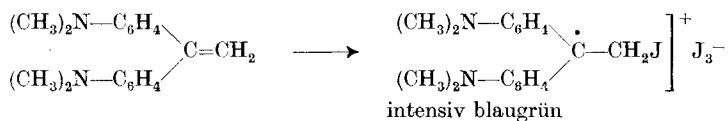
Die Bildung dieses β, β -Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-propans bei der Dimethylanilinherstellung war demnach auf die Verwendung von acetonhaltigem Methylalkohol zurückzuführen. Doebner bestätigte das Auftreten der Farbreaktionen bei der Oxydation in saurer Lösung und mit Jod.

Im Rahmen einer Untersuchung über den Mechanismus der Halogensubstitution haben wir uns mit der Ursache dieser Farbreaktion mit Jod beschäftigt, und es gelang uns auf Grund folgender Überlegungen die Aufklärung.

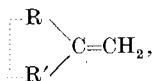
¹⁾ A. W. Hofmann & C. A. Martius, B. 4, 742 (1871).

²⁾ C. Doebner, B. 12, 810 (1879).

α, α -Bis-[4-dimethylaminophenyl]-äthylen reagiert mit Jod im Sinne des Formelbildes¹⁾:

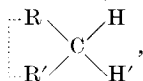


Mit Brom entsteht ein völlig analog zusammengesetztes tiefblaues Farbsalz. Wie schon an anderer Stelle²⁾ ausführlich dargelegt wurde, sind derartige nichtionoid-ionoide Additionsprodukte grundsätzlich möglich bei allen Äthylenen des Typs

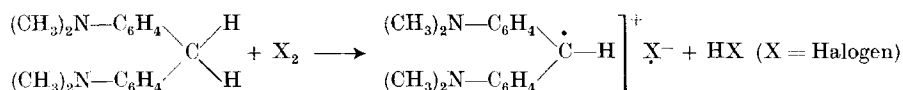


wenn R und R' basizitätsverstärkende Gruppen sind; dieselben können isoliert stehen oder zu einem Ringsystem verknüpft sein. Ist die basizitätsverstärkende Wirkung nur schwach, so werden nur Chlor oder Brom in der angedeuteten Weise angelagert, ist sie stärker ausgeprägt auch Jod. Beim Additionsvorgang wird J^+ von der doppel gebundenen Gruppe $=\text{CH}_2$ gebunden, während gleichzeitig J^- entsteht, das mit einer weiteren Jodmolekel das Anion J_3^- bildet. Die Doppelbindung wird dabei gelöst und geht in eine einfache über.

Den gleichen Reaktionsmechanismus zeigen aber nicht nur Äthylene des angegebenen Typs, sondern auch Methanderivate



vorausgesetzt, dass die basizitätsverstärkende Wirkung von R und R' einigermaßen ausgeprägt ist. Hierher gehört z. B. der Umsatz von Tetramethyldiaminodiphenylmethan mit Halogenen, bei dem sich die tiefblauen Salze des *Michler'schen* Hydrols bilden:



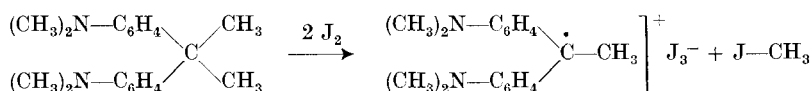
Auch hier bildet sich ein Halogenanion X^- , d. h. von der Halogenmolekel addiert sich X^+ an das eine H, wobei die eine C—H-Bindung gelöst wird genau wie beim Äthylenderivat die eine C—C-Bindung der Doppelbindung.

¹⁾ R. Wizinger, Habilitationsschrift, Bonn 1927; ders. & J. Fontaine, B. **60**, 1377 (1927). P. Pfeiffer & R. Wizinger, A. **461**, 132 (1928).

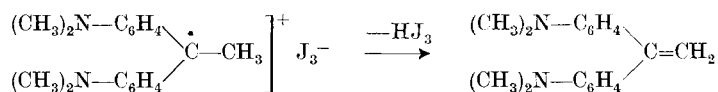
²⁾ R. Wizinger, J. pr. **154**, 1 (1939).

Beim Äthylenderivat bleibt nach der Addition die Gruppe $-\text{CH}_2-$ Halogen mit dem α -C-Atom verknüpft, während beim Methanderivat durch Lösen der einfachen Bindung HX als selbständige Partikel abgespalten wird. Dies ist nicht der einzige, aber der Hauptunterschied zwischen den beiden Mechanismen. Das Wesentliche ist, dass es sich in beiden Fällen um eine nichtionoid-ionoide Addition handelt, die begünstigt ist durch die Polarisierung der Bindung durch die basizitätsverstärkenden Gruppen.

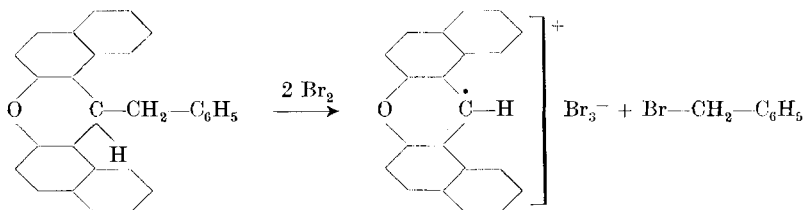
Es erschien nun möglich, dass auch andere Systeme mit einfacher Bindung analog reagieren könnten und dass insbesondere die Farbreaktion des 2,2-Bis-[4-dimethylaminophenyl]-propans mit Jod ihre Erklärung in folgender Umsetzung finden könnte:



Der Versuch brachte die Bestätigung dieser Hypothese. Versetzt man eine benzolische Lösung des Propans mit 2 Mol Jod, so scheidet sich tatsächlich Bis-[4-dimethylaminophenyl]-methyl-carbenium-trijodid aus. Es bildet fast schwarze Kristalle, die sich in Alkohol und Nitrobenzol mit intensiv blaugrüner Farbe lösen. Durch Abspaltung von Jodjodwasserstoff mit Pyridin und Alkali entsteht daraus α, α -Tetramethyldiaminodiphenyl-äthylen:

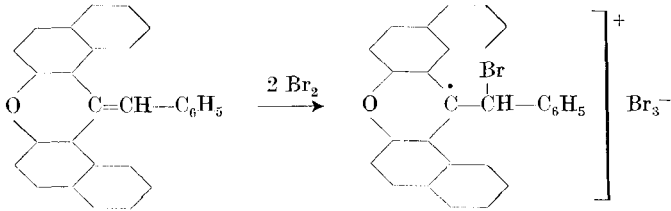


In der Literatur verstreut finden sich eine Anzahl Farbreaktionen beschrieben, die sehr wahrscheinlich die analoge Ursache haben. In diesen Rahmen gehört auch die Beobachtung von *W. Dillthey & H. Giebert*¹⁾, dass bei der Einwirkung von Brom auf Benzyl-dibenzoxanthen Dibenzoxanthyliumperbromid entsteht unter Abspaltung von Benzylbromid.



¹⁾ *W. Dillthey & H. Giebert*, B. **76**, 1084 (1943).

Dem entspricht die Äthylenreaktion



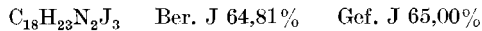
Sie wurde ebenfalls von den genannten Autoren festgestellt, ohne dass aber besondere Schlussfolgerungen daran geknüpft wurden.

In Wirklichkeit sind solche Additionsreaktionen der polarisierten einfachen Bindung sehr verbreitet; hierhin gehören z. B. die „Oxydationen“ von Leukobasen in saurer Lösung. Diese Auffassung eröffnet recht weite Perspektiven.

Experimenteller Teil.

Bis-[4-dimethylaminophenyl]-methyl-carbenium-trijodid. 5 g β, β -Bis-[4-dimethylaminophenyl]-propan¹⁾ wurden in 100 cm³ trockenem Benzol gelöst und unter gelinder Kühlung mit einer Lösung von 10 g Jod (4 Atome) in 100 cm³ des gleichen Lösungsmittels versetzt. Nach etwa einer halben Min. begann sich ein schwarzer Niederschlag abzusecheiden. Nach längerem Stehen in der Kälte wurde abgesaugt und vorsichtig dreimal aus Eisessig umkristallisiert.

Schwarzbraune Kristalle. Smp. 155—156° (bei 151° beginnendes Sintern). Mässig löslich in Alkohol, Nitrobenzol, Alkohol, besser in heissem Eisessig, Pyridin und in Aceton mit intensiver blaugrüner Farbe.



α, α -Bis-[4-dimethylaminophenyl]-äthylen. 5 g Bis-[4-dimethylaminophenyl]-methyl-carbenium-trijodid wurden in 50 cm³ Pyridin gelöst und in der Kälte mit 10 cm³ 2-n. Natronlauge gut durchgeschüttelt. Durch Verdünnen mit Wasser wurde das Säureabspaltungsprodukt ausgefällt.

Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von wenig Ammoniak fast farblose Blättchen vom Smp. 122,5—123,5°. Mit dem Äthylenderivat aus Michler's Keton und Methylmagnesiumbromid keine Schmelzpunktserniedrigung.

Zusammenfassung.

Bei der Einwirkung von Jod auf 2,2-Bis-[4-dimethylaminophenyl]-propan entsteht Bis-[4-dimethylaminophenyl]-methyl-carbenium-trijodid, während eine Methylgruppe als Jodmethyl abgespalten wird. Die theoretische Bedeutung dieser Reaktion wird aufgewiesen.

Universität Basel, Institut für Farbenchemie.

¹⁾ O. Doebner, B. 12, 813 (1879).