

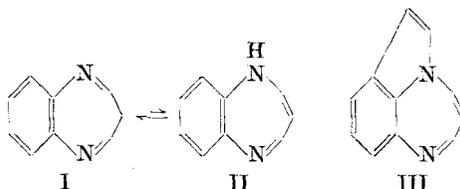
# Die Struktur der Benzo[b]-1,5-diazepine und ihrer Salze. II

VON WALTER RUSKE UND GISELA GRIMM

## Inhaltsübersicht

Ersetzt man *o*-Phenylendiamin durch sein *N*-Methylderivat, führt die Kondensation mit 1,3-Dicarbonylverbindungen in Gegenwart starker Säuren überwiegend zu Salzen des Benzimidazols neben Spuren der von II abgeleiteten Benzodiazepinsalze. Wird im schwach sauren bzw. neutralen Milieu kondensiert, entstehen lediglich Monokondensate. *N,N'*-Dimethyl-*o*-phenylendiamin liefert ausschließlich unter Ringverengung Benzimidazole. Diese Ergebnisse sind mit einer bei steigender Methylsubstitution verstärkzt zu erwartenden Hydrolyseempfindlichkeit des Siebenrings zu erklären, bei der das Molekül dazu parallel in das energetisch günstigere 6  $\pi$ -System des aromatischen Fünfrings ausweicht.

Wie in der vorstehenden Mitteilung<sup>1)</sup> ausgeführt wurde, liegen Benzo-*[b]*-1,5-diazepine in der Diiminostruktur I vor, während die dazu tautomere Form II nicht im Gleichgewicht vorhanden ist.



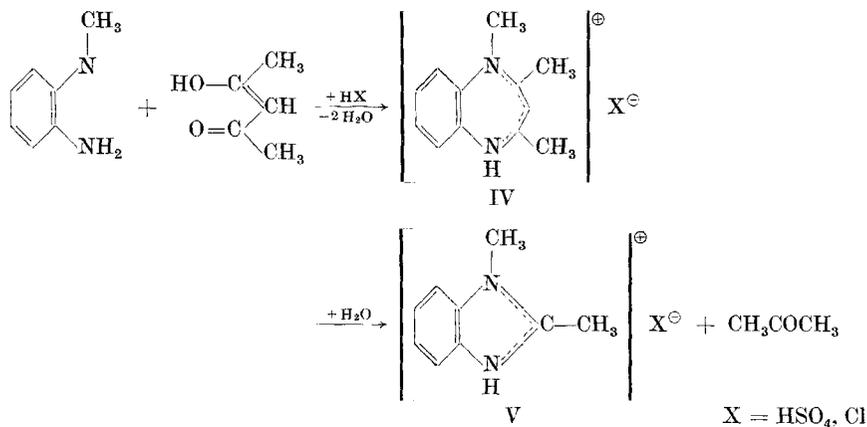
Lediglich an einer Stelle der Literatur<sup>2)</sup> ist bisher ein anneliertes Derivat von II beschrieben worden, das 1,4-Diazepino-[3,2,1:*h,i*]-indol (III). Es war daher von Interesse zu untersuchen, ob sich die Struktur II durch Methylierung eines Stickstoffatoms im Siebenring realisieren läßt, weil dadurch der Übergang in Struktur I unmöglich gemacht würde. Da die Methylierung des 2,4-Dimethylbenzodiazepins in flüssigem Ammoniak mit Methyljodid und Natriumamid zum 2,3,4-Trimethylderivat geführt hatte<sup>3)</sup>, erschien uns der Weg der direkten Methylierung wenig er-

<sup>1)</sup> W. RUSKE u. E. HÜFNER, *J. prakt. Chem.* [4] **18**, 146 (1962).

<sup>2)</sup> P. M. MAITLIS, *Proc. chem. Soc. London* **1957**, 354.

<sup>3)</sup> J. A. BARLTROP, C. G. RICHARDS, D. M. RUSSELL u. G. RYBACK, *J. chem. Soc. London* **1959**, 1132.

folgversprechend. Wir versuchten daher, durch Kondensation von N-Methyl-o-phenylendiamin mit Acetylaceton zum Ziel zu gelangen. Die Umsetzung dieser Komponenten in Alkohol-Eisessig und Fällen des Kondensationsproduktes mit Schwefelsäure lieferte jedoch 1,2-Dimethylbenzimidazolium-hydrogensulfat (V), das durch sehr geringe Mengen einer Begleitsubstanz schwach violett verfärbt war. Das Absorptionsspektrum der Reaktionslösung war sowohl hinsichtlich seines Bandenaufbaus wie auch der Lage des langwelligsten Absorptionsmaximums (495 nm) dem des 2,4-Dimethylbenzodiazepiniumhydrogensulfats vergleichbar, so daß diese Begleitsubstanz sicher als das gesuchte Kondensationsprodukt (IV) anzusprechen ist. Während bei den am Stickstoff nicht substituierten Benzodiazepinsalzen die Ringverengung erst beim Erhitzen ihrer wäßrigen Lösungen eintritt<sup>4)</sup>, erscheint sie hier bereits als Folgereaktion der Kondensation.

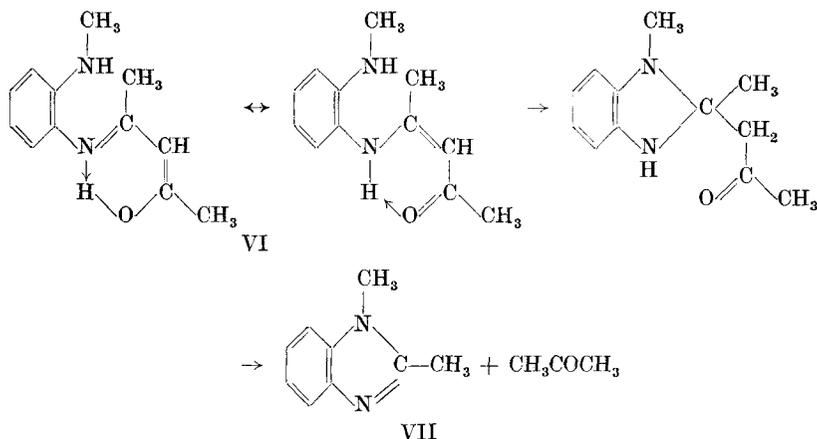


Das gleiche Ergebnis brachten auch Kondensationsversuche in einer absol.-alkoholischen Lösung von Chlorwasserstoff oder Perchlorsäure, die Umsetzung der 1,3-Dicarbonylverbindung mit dem Amin-hydrochlorid in Alkohol oder mit dem freien Amin in siedendem Xylol in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure. Die Vermutung, daß die bei diesen Ansätzen verwandte starke Säure die Ringverengungsreaktion beschleunigt, wurde dadurch bestätigt, daß sowohl die Umsetzung der Komponenten in Alkohol unter Eiskühlung als auch in Xylol ohne den Zusatz von p-Toluolsulfonsäure zu einem Monokondensat führt, dessen Stabilität die Möglichkeit zur Chelatringbildung (VI) erklären dürfte.

Das IR-Spektrum von VI in CCl<sub>4</sub> zeigt eine scharfe NH-Valenzschwingung bei 3437/cm, die der Absorption der sekundären Phenyl-methyl-

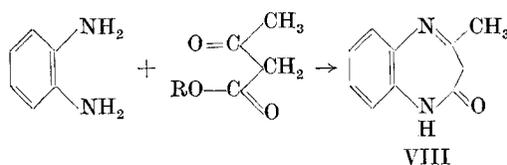
<sup>4)</sup> J. THIELE u. G. STEIMMIG, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 955 (1907).

aminogruppierung entsprechen dürfte, sowie eine breite Bande bei etwa 3330/cm, die der N—H ··· O-Chelatabsorption zugeordnet werden kann. Der Energiegewinn bei der Bildung des Chelats muß für das Molekül



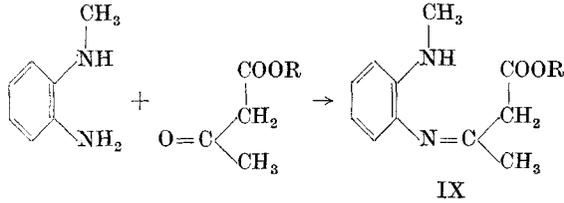
größer sein als der, der bei der Bildung des Siebenrings resultieren würde, denn Versuche, VI in den Siebenring zu überführen, lieferten auch hier nur das Benzimidazolderivat. Starke Säuren, die Chelatringer zu spalten vermögen, schieden hierbei aus den oben angeführten Gründen aus, führte doch bereits der Versuch, ein Dinitrophenylhydrazon oder Pikrat von VI herzustellen, zu einer Spaltung in VII und Aceton. Aber auch Erhitzen von VI in Xylol mit Piperidin-acetat oder in Pyridin mit Piperidin als Katalysator lieferten nur 1,2-Dimethylbenzimidazol und Aceton.

Die Bildung eines Monokondensats tritt auch mit Benzoylacetone als Dicarboxylkomponente allein beim schwachen Erwärmen der alkoholischen Lösung ein. Auch hier zeigt das IR-Spektrum in CCl<sub>4</sub> eine scharfe NH-Bande bei 3434/cm und die breite Chelatbande bei 3350/cm. Acetessigester, der mit *o*-Phenylendiamin in siedendem Xylol 4-Oxo-4,5-dihydro-2-methylbenzodiazepin (VIII) liefert<sup>5)</sup>, bildete mit dem N-Methyl-derivat desamins in Alkohol ebenfalls nur ein Monokondensat (IX), dessen IR-Spektrum in CCl<sub>4</sub> lediglich eine NH-Valenzschwingung bei 3428/cm zeigt, eine Chelatbande in dem beim Monokondensat mit Acetyl-

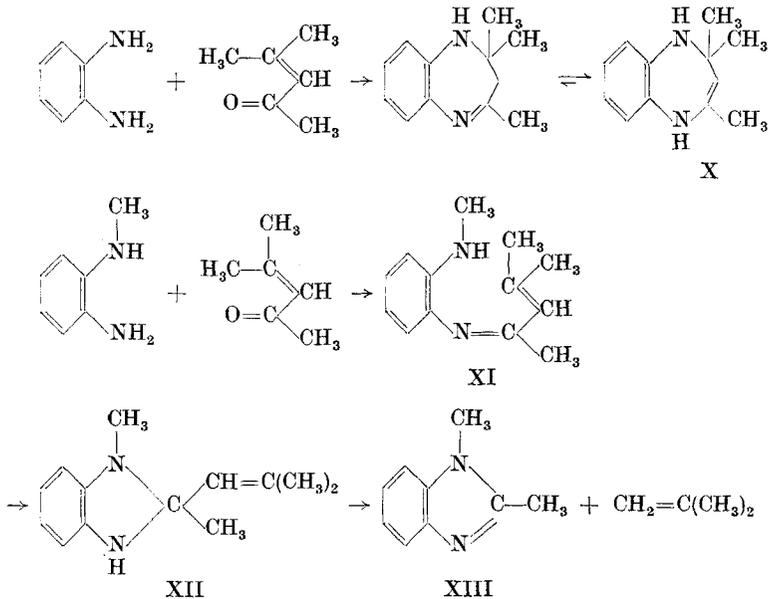


<sup>5)</sup> W. A. SEXTON, J. chem. Soc. London **1942**, 303; A. ROSSI, A. HUNGER, J. KEBRLE u. K. HOFFMANN, Helv. chim. Acta **43**, 1298 (1960).

oder Benzoylacetone beobachteten Bereich fehlt hier. Auch die wesentlich hellere Gelbfärbung von IX gegenüber VI dürfte auf die fehlende Möglichkeit zur Chelatringbildung zurückzuführen sein.



Mesityloxyd, das nach W. RIED und P. STAHLHOFEN<sup>6)</sup> mit o-Phenyldiamin einen Siebenring (X) bildet, gibt mit N-Methyl-o-phenyldiamin in Benzol nur 1,2-Dimethylbenzimidazol (XIII), das nach den Ergebnissen von O. HINSBERG und P. KOLLER<sup>7)</sup> wie aus VI auch hier über das aus dem Anil XI gebildete 1,2-Dihydrobenzimidazol (XII) entstanden sein dürfte.



Diese Versuche bestätigen die bereits in der vorstehenden Mitteilung<sup>1)</sup> gebrachte Ableitung, daß Struktur II als cyclisch konjugiertes System – wahrscheinlich bedingt durch die Heteroatome – nicht beständig ist. Während in am Stickstoff nicht substituierten Verbindungen Stabilisie-

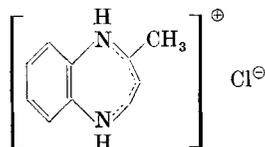
<sup>6)</sup> W. RIED u. P. STAHLHOFEN, Chem. Ber. **90**, 815 (1957).

<sup>7)</sup> O. HINSBERG u. P. KOLLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 1497 (1896).

rung durch Umlagerung in I eintreten kann<sup>8)</sup>, weicht hier durch das Vorliegen der N-Methylgruppe der Siebenring mit der Struktur II durch Ringverengung in das aromatische Benzimidazolsystem mit seinen 10  $\pi$ -Elektronen aus.

Wir versuchten nun, ob durch den Ersatz des Acetylacetons durch  $\beta$ -Chlorvinylmethylketon eventuell die Bildung eines der Struktur II entsprechenden Siebenrings zu erreichen ist. Während im allgemeinen ein an einer Doppelbindung stehendes Halogenatom wenig reaktionsfähig ist, läßt sich in diesem ungesättigten  $\beta$ -Chlorketon das Halogenatom sehr leicht durch die Aminofunktion austauschen<sup>9)</sup>. Selbst mit Pyridin erfolgt die Bildung von N-[Buten-(1)-on-(3)-yl-(1)]-pyridinium-chlorid, so daß diese Base als Lösungsmittel ausschied.

Die Umsetzung mit o-Phenylendiamin in absol.-alkoholischer Salzsäure führte erwartungsgemäß zum Hydrochlorid des 2-Methylbenzodiazepins (XIII;  $\lambda_{\text{max}}$  550 nm (Alkohol)), das sich vom Hydrochlorid des 2,4-Dimethylderivats hauptsächlich durch seine größere Wasserempfindlichkeit unterscheidet. Es besitzt ferner eine dem Acridin ähnliche Reizwirkung auf die Haut.



XIII

Die analoge Umsetzung mit N-Methyl-o-phenylendiamin gab jedoch auch in diesem Falle kein Diazepinsalz, sondern nur N-Methyl-benzimidazoliumchlorid. Umsetzung der Komponenten in Benzol führte ebenfalls nur zu dieser Verbindung und dem N-Methyl-o-phenylendiamin-hydrochlorid.

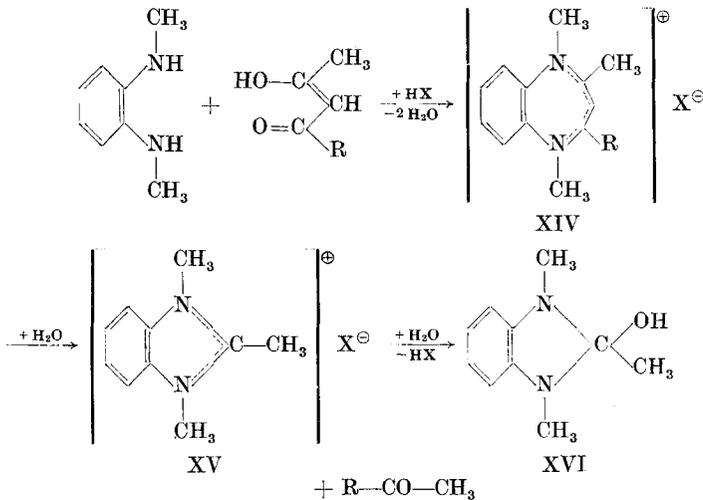
Während die eingangs erwähnte Umsetzung des N-Methyl-o-phenylendiamins wenigstens spurenweise zur Entstehung eines Siebenringes der Struktur II geführt hatte, resultierte aus der Umsetzung des N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamins mit Acetyl- oder Benzoylacetone in Gegenwart von Säuren nur das Benzimidazol-derivat (XV), ohne daß Hinweise auf die Bildung eines 1,2,4,5-tetrasubstituierten Benzodiazepiniumsalzes (XIV) gefunden wurden. Während B. EISTERT und F. HAUPTER<sup>10)</sup> aus Dianilinoäthan und Malondialdehyd-derivaten in perchlorsäurehaltigem

<sup>8)</sup> G. SCHWARZENBACH u. K. LUTZ, *Helv. chim. Acta* **23**, 1139 (1940).

<sup>9)</sup> N. V. de Bataafsche Petr. Mij., F. P. 840 107 (1938); *Chem. Zbl.* **1939**, II, 3193.

<sup>10)</sup> B. EISTERT u. F. HAUPTER, *Chem. Ber.* **93**, 264 (1960).

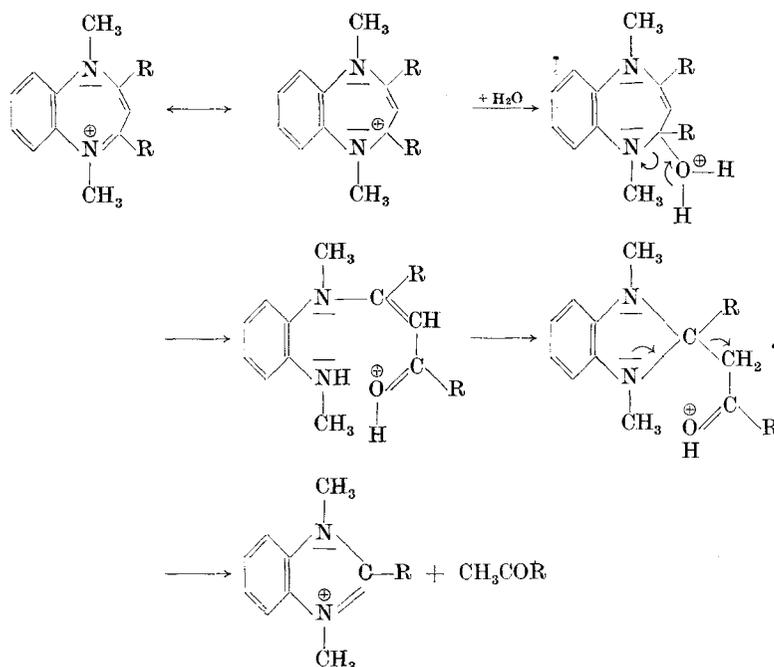
Methanol die Bildung eines Siebenringsalzes erreichen konnten, versagte auch diese Methode hier. In Methanol/Perchlorsäure bzw. Äthanol-Schwefelsäure entstanden neben Aceton bzw. Acetophenon die entsprechenden Salze des 1,2,3-Trimethylbenzimidazols (XV), die durch Behandlung mit verd. Natronlauge in 2-Hydroxy-1,2,3-trimethylbenzimidazolin (XVI) übergeführt wurden.



Negative Ergebnisse wurden hier auch bei der Umsetzung des Dianilinoäthans mit Acetylaceton in Gegenwart von Perchlorsäure oder Schwefelsäure mit Methanol, n-Amylalkohol bzw. Xylol als Lösungsmittel beobachtet. In allen Fällen entstand das Monosalz des Dianilinoäthans, während  $\beta$ -Chlorvinylmethylketon mit dem Amin in  $\text{CCl}_4$  unter Bildung des Dihydrochlorids des N,N'-Bis-[buten-(1)-on-(3)-yl-(1)]-N,N'-diphenyl-äthylendiamins reagierte. Die Salzbildung erfolgt hier also schneller als die Kondensation mit der Carbonylverbindung.

Die hier und in der vorstehenden Mitteilung angeführten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen. Benzo[b]-1,5-diazepine liegen ausschließlich in der im Siebenring nicht aromatischen, energetisch begünstigten Struktur I vor. Wird versucht, die im Siebenring cyclisch konjugierte Struktur II durch Methylierung am Stickstoff zu erzwingen, weicht die Reaktion auf das aromatische System des Benzimidazols aus. Diese Ringverengung wird durch Säuren begünstigt. Die Existenzfähigkeit von III dürfte sich daraus erklären, daß dem aromatischen Indol-system ein nicht aromatischer (nicht ebener) Siebenring anneliert ist. Die auf den ersten Blick unverständliche Instabilität der 1,5-Dimethylbenzodiazepinium-salze (XIV), in der ja Mesomerie wie in den Cyanin-

Farbsalzen möglich sein sollte, wird sich daraus erklären lassen, daß in einem N-heterocyclischen Salz eine N-ständige Methylgruppe den positiven Charakter des benachbarten Kohlenstoffatoms verstärkt und daher dem nukleophilen Angriff eines Wassermoleküls in einer Hydrolysereaktion besonders leicht zugänglich macht:



Die bei den am Stickstoff nicht alkylierten Benzodiazepinsalzen bereits beobachtete Tendenz zur Ringverengung zu Benzimidazolsalzen steigt demgemäß über das N-Methyl- zum N,N'-Dimethylderivat hin an.

Damit scheint auch die sehr reizvolle Verwendung derartiger dimethylierter Salze zum Aufbau von Cyaninfarbstoffen nicht möglich zu sein, obwohl die Voraussetzung, eine reaktionsfähige Methylgruppe in der 2-Stellung, gegeben ist<sup>3)</sup>.

## Beschreibung der Versuche

### 1. Umsetzungen des N-Methyl-o-phenylendiamins

N-Methyl-o-phenylendiamin (XVII; Kp. 134°/18 Torr) wurde nach dem Verfahren von E. H. USHERWOOD und M. A. WHITELEY<sup>11)</sup> durch Erhitzen von o-Nitranilin mit p-Toluolsulfochlorid in Pyridin, Methylierung des Monotosylderivats mit Dimethylsulfat in 10proz. NaOH, Abspaltung des Tosylrestes durch Erhitzen in einem Gemisch von Schwefelsäure und Eisessig und anschließende Reduktion der Nitrogruppe mit Zinn und Salzsäure hergestellt.

<sup>11)</sup> E. H. USHERWOOD u. M. A. WHITELEY, J. chem. Soc. London **123**, 1069 (1923).

a) mit Acetylaceton in Alkohol/Eisessig/ $H_2SO_4$ : In eine  $40^\circ$  warme Lösung von 1,3 g XVII in 7 ccm Äthanol und 3,3 ccm Eisessig wurden 2 ccm Acetylaceton eingetropt und die Mischung nach dem Kühlen auf  $-5^\circ$  mit konz.  $H_2SO_4$  versetzt. Dabei schieden sich 1,78 g (etwa 70%) schwach violett verfärbtes 1,2-Dimethylbenzimidazoliumhydrogensulfat (V;  $X = HSO_4$ ) aus, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Aktivkohle fast farblos wurde und bei  $205-207^\circ$  schmolz.

$C_9H_{12}N_2O_4S$ (244,28)	ber. C 44,25 H 4,95 N 11,47
	gef. C 44,49 H 4,97 N 11,27

b) mit Acetylaceton in Alkohol/HCl: 2,4 g XVII wurden in 25 ccm wasserfreier, 5proz. alkoholischer HCl gelöst und unter Eiskühlung mit 2 ccm Acetylaceton versetzt. Ausfrieren oder Einengen der Lösung gab ein schwach violettes Produkt, dessen Färbung (Gehalt an IV;  $X = Cl$ ) ohne Zusatz von Aktivkohle beim Umkristallisieren nicht verschwindet. Wie die Analyse des so umkristallisierten 1,2-Dimethylbenzimidazoliumchloridhydrats (V;  $X = Cl \cdot H_2O$ ) zeigt, kann IV nur in sehr geringer Menge gebildet worden sein.

$C_9H_{13}ClN_2O$ (200,68)	ber. C 53,88 H 6,53
	gef. C 54,32 H 6,36

c) mit Acetylaceton in Xylol/p-Toluolsulfonsäure: Äquimolare Mengen der Komponenten wurden mit einer katalytischen Menge der Säure mehrere Stunden in Xylol gekocht und die nach 24 Stunden Stehen bei  $-5^\circ$  abgeschiedenen Kristalle von 1,2-Dimethylbenzimidazol-trihydrat (F. etwa  $70^\circ$ ) isoliert. Nach längerem Stehen bei  $50^\circ$  und Umkristallisieren aus Benzin (Kp.  $70-80^\circ$ ) schmolz das wasserfreie 1,2-Dimethylbenzimidazol (VII) bei  $112^\circ$ .

$C_9H_{10}N_2$ (146,20)	ber. C 73,94 H 6,90 N 19,16
	gef. C 74,07 H 6,75 N 19,20

Pikrat, F.  $246^\circ$ .

$C_{15}H_{13}N_5O_7$ (375,31)	ber. N 18,66 gef. N 18,88
-------------------------------	---------------------------

d) mit Acetylaceton in Xylol: Eintragen des Diketons in die Lösung einer äquimolaren Menge XVII in Xylol gibt das Mono-o-methylaminoanil des Acetylacetons (VI), das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol in langen gelben, bei  $117$  bis  $118^\circ$  schmelzenden Nadeln anfällt.

$C_{12}H_{16}N_2O$ (204,27)	ber. C 70,56 H 7,90 N 13,71
	gef. C 70,30 H 7,59 N 13,75

Versuche, von diesem Monoanil ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon herzustellen, gaben das entsprechende Derivat des Acetons (F.  $126^\circ$ ). Auch mit Pikrinsäure entstand das Pikrat des 1,2-Dimethylbenzimidazols (F.  $246^\circ$ ).

e) mit Benzoylaceton in Alkohol: Vereinigen äquimolarer, möglichst konzentrierter Lösungen von XVII sowie Benzoylaceton in Alkohol, schwaches Erwärmen der Mischung und 24 Stunden Stehen bei  $-5^\circ$  gab das Mono-o-methylaminoanil des Benzoylacetons in Form tiefgelber Nadeln vom F.  $113-114^\circ$ .

$C_{17}H_{18}N_2O$ (266,35)	ber. C 76,66 H 6,81 N 10,52
	gef. C 76,46 H 6,50 N 10,74

f) mit Acetessigester in Alkohol: Die Umsetzung analog e) führte zu dem in Alkohol wesentlich leichter löslichen Monokondensat IX, das bei 70,5–71,5° schmilzt.

$C_{13}H_{18}N_2O$ (234,30)	ber. C 66,64 H 7,54 N 11,96
	gef. C 66,61 H 7,61 N 11,58

g) mit Mesityloxyd in Alkohol: 2 Stunden Kochen von 2,44 g XVII mit 2,5 g des ungesättigten Ketons unter Stickstoff und Köhlen der Reaktionsmischung auf  $-5^\circ$  gab einen gelben Kristallbrei, der nach dem Abpressen auf Ton und Trocknen bei  $50^\circ$  1,2-Dimethylbenzimidazol (XIII) vom F.  $112^\circ$  lieferte. Der Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Präparat zeigte keine Depression.

h) mit  $\beta$ -Chlorvinylmethylketon (XVIII) in Benzol. Dieses ungesättigte Keton wurde nach dem Verfahren von J. NELLES und O. BAYER<sup>12)</sup> durch Einleiten von Acetylen (gereinigt und getrocknet nach J. A. MATHEWS<sup>13)</sup>) in Acetylchlorid, Zugabe von  $AlCl_3$ , Eintragen des Reaktionsgemischs in Eiswasser, Ausäthern und Fraktionieren (Kp. 35 bis  $38^\circ/12$  Torr) dargestellt.

Mit Pyridin bildete es das sehr feuchtigkeitsempfindliche N-[Buten-(1)-on-(3)-yl-(1)]-pyridinium-chlorid, dessen Analyse auf Grund dieser Eigenschaft nur ungenaue Werte lieferte.

Lösen von 1 g XVIII in 10 ccm Benzol, Köhlen auf  $0^\circ$  und Zugabe von 1 ccm XVII im gleichen Lösungsmittel lieferte gelbe Kristalle, die nach sofortigem Absaugen und Umkristallisieren aus Chloroform/Äther als bei  $174^\circ$  schmelzende, farblose Blättchen erhalten werden, die sich als das Monohydrochlorid von XVII erwiesen.

$C_7H_{11}ClN_2$ (158,64)	ber. C 53,00 H 6,99 Cl 22,35 N 17,66
	gef. C 53,29 H 6,79 Cl 22,36 N 17,61

Wurde diese Verbindung nicht sofort abgesaugt oder die Reaktionsmischung nicht intensiv genug gekühlt, schied sich eine heidelbeerfarbene Substanz ab, die nach dem Abpressen auf Ton und Umfällen aus Dimethylformamid/Äther die bei  $225^\circ$  schmelzenden Kristalle des N-Methylbenzimidazolium-chlorids lieferte.

$C_8H_9ClN_2$ (168,63)	ber. C 56,98 H 5,38 Cl 21,03
	gef. C 56,96 H 5,25 Cl 21,14

Pikrat, F.  $244^\circ$ .

2. Umsetzung des o-Phenylendiamins: mit  $\beta$ -Chlorvinylmethylketon (XVIII) in Alkohol/HCl: 3 g o-Phenylendiamin wurden in 45 g wasserfreier, alkoholischer 5proz. HCl gelöst und die Lösung langsam und unter Umschütteln zu 3 g XVIII gegeben. Nach  $\frac{1}{4}$  Stunde wurde vom Phenylendiamin-hydrochlorid abgesaugt, das Filtrat längere Zeit auf  $-15^\circ$  gekühlt und das tief violette 2-Methylbenzo[b]-1,5-diazepinium-chlorid (XIII) abgetrennt, das sich bei  $145^\circ$  zersetzt.

$C_{10}H_{11}ClN_2$ (194,67)	ber. C 61,70 H 5,70 N 14,39
	gef. C 61,24 H 5,59 N 14,46

3. Umsetzungen des N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamins: N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamin (XIX) wurde nach den Angaben von O. FISCHER<sup>14)</sup> durch erschöpfende Methylierung von Benzimidazol<sup>15)</sup> im Bombenrohr bei  $150^\circ$ , Aufnehmen des Reak-

<sup>12)</sup> DRP 642147 (1937); Frdl. **23**, 87 (1940).

<sup>13)</sup> J. A. MATHEWS, J. Amer. chem. Soc. **22**, 106 (1900).

<sup>14)</sup> O. FISCHER, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 930 (1901).

<sup>15)</sup> E. C. WAGNER u. W. H. MILLETT, Org. Synth., Coll. Vol. II, 65 (1943).

tionsprodukts in verd. NaOH, Abtreiben durch Wasserdampfdestillation, Ausäthern und Fraktionieren (Kp. 245–255°) erhalten.

a) mit Acetylaceton in Methanol/HClO<sub>4</sub>: 0,7 g XIX wurden in 10 ccm Äthanol gelöst, 0,6 g Acetylaceton zugegeben und die Mischung langsam mit der Lösung von 0,6 g 70proz. HClO<sub>4</sub> in 5 ccm Methanol versetzt. Der abgeschiedene rosafarbene Niederschlag wurde aus Methanol zu weißen Nadeln des 1,2,3-Trimethylbenzimidazoliumperchlorats (XV; X = ClO<sub>4</sub>) umkristallisiert, die sich bei 214° zersetzen. Eintragen der heißen, wäßrigen Lösung dieses Salzes in heiße, halbkonz. NaOH führt nach dem Abkühlen der Mischung zur Abscheidung farbloser, bei 163° schmelzender Kristalle des 2-Hydroxy-1,2,3-trimethylbenzimidazolins (XVI).

b) mit Acetylaceton in Äthanol/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Bei der 1a) analogen Umsetzung der Komponenten entstand 1,2,3-Trimethylbenzimidazoliumhydrogensulfat (XV; X = HSO<sub>4</sub>), das neben dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 307° schmolz.

C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (258,30)	ber. C 46,50 H 5,46 N 10,85
	gef. C 46,28 H 5,38 N 10,80

c) mit Benzoylaceton in Äthanol/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Bei der 1a) analogen Umsetzung der Komponenten wurde ebenfalls XV (X = HSO<sub>4</sub>) erhalten. Das daneben gebildete Acetophenon wurde mit Äther aus der Reaktionslösung extrahiert, der Extrakt mit verd. NaOH ausgezogen, der Äther verdampft und der Rückstand in das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Acetophenons, F. 250°, übergeführt.

4. Umsetzungen mit Dianilinoäthan: Dieses Amin (XX) wurde nach L. GARZINO<sup>16)</sup> aus Äthylbromid und Anilin dargestellt und durch Umfällen aus Methanol/Wasser gereinigt; F. 63–65°.

a) mit Acetylaceton in Äthanol/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entstand das Monohydrogensulfat von XX, das sich zwischen 180 und 186° zersetzt.

C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (309,37)	ber. C 54,36 H 5,54
	gef. C 54,57 H 5,28

b) mit Acetylaceton in Methanol/HClO<sub>4</sub> entstand eine sich bei 178–179° zersetzende, in feinen Nadeln kristallisierende Verbindung, die das Monoperchlorat von XX darstellen dürfte.

c) mit β-Chlorvinylmethylketon entstand bei der Lösung der Komponenten in CCl<sub>4</sub> ein orangefarbenes, bald erstarrendes Öl, das zu fast farblosen, bei 236° schmelzenden Kristallen des Dihydrochlorides des N,N'-Bis-[buten-(1)-on-(3)-yl-(1)]-N,N'-diphenyl-äthylendiamins aus Methanol/Äther umgelöst wurde.

C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (421,38)	ber. C 62,71 H 6,22
	gef. C 63,29 H 5,92

Behandeln des Salzes in wäßriger Lösung mit verd. NaOH gab die freie Base, die nach dem Umfällen aus HCl/NaOH bei 61–62° schmolz. Der Mischschmelzpunkt mit Dianilinoäthan lag wesentlich tiefer.

C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (348,45)	ber. C 75,83 H 6,94
	gef. C 76,15 H 6,36

<sup>16)</sup> L. GARZINO, Gazz. chim. Ital **23**, I, 11 (1893).

Berlin, II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Februar 1962.