

Synthesen von Heterocyclen, 35. Mitt.:

Über basische Äther von cyclischen Malonylverbindungen

Von

E. Ziegler*, **U. Roßmann**, **F. Litvan†** und **H. Meier**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz und aus der Pharmazeutischen Forschungsabteilung der I. R. Geigy A. G., Basel

(Eingegangen am 8. November 1961)

Es werden Synthesen basischer Äther** von cyclischen Malonylverbindungen des Phenothiazins, Carbazols, Dihydroacridins und Iminodibenzyls beschrieben.

D. Bovet und *A. M. Staub*^{1,2} haben an verschiedenen Diäthylamino-äthyläthern bzw. analog gebauten Äthylendiamin-Abkömmlingen die Antihistamin-Wirkung entdeckt. Die erste klinisch brauchbare Verbindung dieser Art, das „Antergan“, ist dann 1942 von *B. N. Halpern*³ entwickelt worden. Von den vielen Verbindungen, die einen spezifischen Antagonismus gegen Histamin entfalten, sind speziell diejenigen interessant, die sich von N-Heterocyclen wie Phenothiazin, Iminodibenzyl u. a. m. ableiten lassen.

In dieser Mitteilung werden einige basische Äther von cyclischen Malonylverbindungen verschiedener N-Heterocyclen beschrieben, die (z. B. I) nach *E. Ziegler* und Mitarbeitern^{4,5} relativ leicht zugänglich sind.

Die Möglichkeit einer Verätherung des enolischen Hydroxyls wurde vorerst am 1-Oxo-3-hydroxy-1 *H*-pyrido[3,2,1-*kl*]phenothiazin I eingehend studiert.

* Herrn Prof. Dr. *A. Zinke* in Freundschaft und Verehrung zum 70. Geburtstag gewidmet.

** Schweizer Priorität vom 9. Juni 1959.

¹ *D. Bovet* und *A. M. Staub*, *Compt. rend. soc. biol.* **124**, 547 (1937).

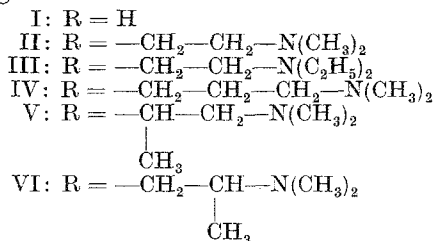
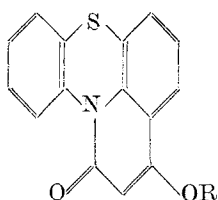
² *A. M. Staub*, *Ann. inst. Pasteur* **63**, 485 (1939).

³ *B. N. Halpern*, *Arch. intern. pharmacodyn.* **68**, 339 (1942).

⁴ *E. Ziegler*, *H. Junek* und *U. Roßmann*, *Mh. Chem.* **92**, 809 (1961).

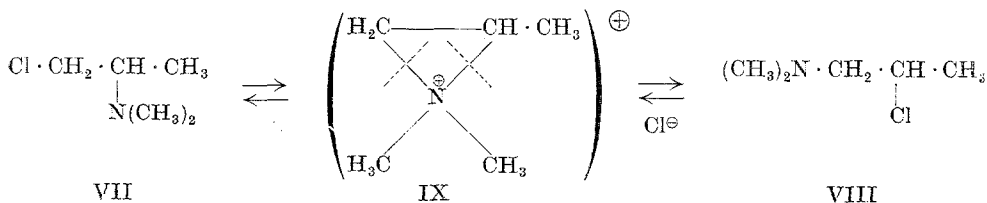
⁵ *E. Ziegler*, *H. Junek*, *E. Nölken*, *K. Gelfert* und *R. Salvador*, *Mh. Chem.* **92**, 814 (1961).

Die ersten abtastenden Versuche, die mit I in Toluol unter Verwendung von NaH durchgeführt worden sind, verliefen nicht sehr befriedigend. Die Bildung des Na-Salzes von I konnte erst nach Zugabe von etwas Äthanol festgestellt werden, was an der Umsetzung der Suspension mit Dimethylamino-äthylchlorid zu II zu ersehen war. Die Ausbeuten an Äther II bewegten sich in diesem Falle aber nur in bescheidenen Grenzen (ca. 15% d. Th.). Die weiteren Versuche waren dahin gerichtet, das Na-Salz von I in Substanz zu erhalten, um die Voraussetzung für eine glattere Umsetzung zu schaffen. Dies gelang durch Behandeln von I mit 2 n alkohol. Na-Lösung und nachträgliches Versetzen mit Äther. Das so gewonnene Na-Salz (90% d. Th.) ließ sich in Xylol mit der bas. Komponente bei 135–140° nach einer Reaktionszeit von rund 6 Stdn. bedeutend besser (45% d. Th.) zu II umsetzen. Um einer Zersetzung des Na-Salzes vorzubeugen, wurde in N₂-Atmosphäre gearbeitet und anschließend die Rohbase über ihr Hydrochlorid gereinigt. Die an diesem Beispiel gesammelten Erfahrungen wurden bei der Synthese der noch zu besprechenden bas. Äther weitgehend berücksichtigt.



Analog können die entsprechenden Diäthylamino-äthyl-(III) und Dimethylamino-propyläther IV aufgebaut werden (50 bzw. 44% d. Th.).

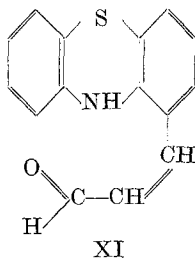
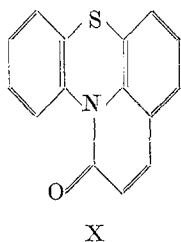
Komplizierter verläuft dagegen die Umsetzung des Na-Salzes von I mit Dimethylamino-isopropylchlorid. In diesem Falle bildet sich ein Gemisch zweier Verbindungen (V und VI, 36 bzw. 4% d. Th.), deren Feinstruktur nicht sichergestellt worden ist. Eine Erklärung für diese Erscheinung findet sich in der Feststellung von *E. M. Schultz* und *J. M. Sprague*⁶ bzw. *M. Bockmühl* und *G. Erhart*⁷, wonach 2-Dimethylamino-1-chlorpropan VII in der Hitze oder auch in Gegenwart starker Alkalien in das stabilere 1-Dimethylamino-2-chlorpropan VIII umgelagert wird:



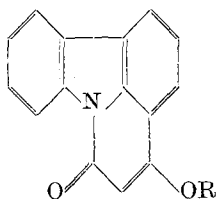
⁶ *E. M. Schultz* und *J. M. Sprague*, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 48 (1948).

⁷ *M. Bockmühl* und *G. Erhart*, *Ann. Chem.* **561**, 52 (1949).

Einen besonders interessanten Fall einer solchen „Cyclammonium-Umlagerung“ haben vor kurzem *H. Henecka, U. Hörlein* und *K. H. Risse*⁸ bei der N-Alkylierung des Phenothiazins mit 4-Chlormethyl-N-methylpiperidin beobachtet.

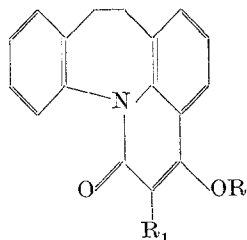
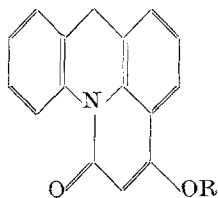


Auffallend ist das Verhalten der bas. Äther gegenüber LiAlH_4 . So reagiert dieses Reagens mit dem Äther III bei 0° in äther. Suspension



- XII: $\text{R} = \text{Na}$
 XIII: $\text{R} = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
 XIV: $\text{R} = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
 XV: $\text{R} = -\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
 XVI: $\text{R} = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$ (with a piperidine ring attached to the nitrogen)
 XVII: $\text{R} = -\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$

zum 1-Oxo-1-H-pyrido[3,2,1-*kl*]phenothiazin X, während er bei 20° unter Spaltung der Säureamid-Bindung bis zum Phenothiazinyl-(1)-acrolein-(3)



- XIX: $\text{R} = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
 XIXa: $\text{R} = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
 XX: $\text{R} = -\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
 XXI — XXV
 XXI: $\text{R} = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{R}_1 = \text{H}$
 XXII: $\text{R} = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{R}_1 = \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
 XXIII: $\text{R} = -\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{R}_1 = \text{H}$
 XXIV: $\text{R} = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{R}_1 = \text{H}$
 XXV: $\text{R} = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{R}_1 = \text{H}$

⁸ *H. Henecka, U. Hörlein* und *K. H. Risse*, *Angew. Chem.* **72**, 960 (1960).

XI abgebaut wird. Diese Beobachtung stimmt mit den Aussagen von *F. Weygand* und Mitarb.⁹ überein, wonach für die Reduktion stark gehinderter Carbonsäureamide erhöhte Temperaturen vorteilhaft sind.

Im Prinzip gleichartig verläuft die Herstellung der bas. Äther XIII bis XVI aus dem Na-Salz des Malonyl-carbazols XII.

Der Diäthylaminoäthyläther XIV kann auch über den Bromäthyläther XVII mit Diäthylamin aufgebaut werden. Die Reduktion von XIV mit Lithiumalanat führt ausschließlich zum Carbazolyl-acrolein.

Umsetzungen gelingen ferner mit den Na-Salzen des 1,3-Dioxo-2,3-dihydro-1 *H*,7 *H*-pyrido[3,2,1-*de*]acridins und von Malonylderivaten des 10,11-Dihydro-5 *H*-dibenzo[*bf*]azepins (XIX bis XX bzw. XXI bis XXV).

Diese neuen bas. Äther zeigen z. T. interessante pharmakologische Wirkungen, worüber von berufener Seite noch zu berichten sein wird.

Experimenteller Teil

1. Dimethylaminoäthyläther des Malonyl-phenothiazins (II)

a) 4 g Malonyl-phenothiazin (I) und 0,36 g NaH werden in 100 ml absol. Toluol fein verteilt und diese Suspension 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Erst nach Zugabe von absol. Äthanol bei ca. 50—60° tritt Reaktion ein. Man kühlt nach Abdestillieren des Äthanol auf 0° ab und tropft unter Rühren eine Lösung von 2 g Dimethylaminoäthylehlorid in wenig Toluol zu. Dann hält man das Gemisch etwa 10 bis 12 Stdn. am Sieden. Das nach Zersetzung mit H₂O entstehende Rohprodukt wird in äther. Lösung mit alkohol. HCl in das *Hydrochlorid* verwandelt. Ausb. 1,4 g, Kristalle aus Isopropylalkohol vom Schmp. 230—232°.

Daraus kann bei 0° mit Ammoniak die *freie Base* II erhalten werden. Aus Benzin Plattchen vom Schmp. 108—110°, Ausb. 0,9 g.

C₁₉H₁₈N₂O₂S. Ber. C 67,45, H 5,32, N 8,28, S 9,47.

Gef. C 67,38, H 5,31, N 8,13, S 9,45.

b) 5,8 g Na-Salz des Malonylphenothiazins werden in 800 ml absol. Xylol feinst verteilt und die Suspension auf 135—140° erhitzt. Dann werden 15 ml einer Lösung von 7,7 g Dimethylaminoäthylehlorid in 30 ml Xylol hinzugegeben. Der Rest wird in Anteilen zu je 5 ml in einem Zeitintervall von je einer Stde. zugefügt. Nach einer Reaktionszeit von insgesamt 6 Stdn. wird nach Abtrennen des NaCl das Lösungsmittel bei 50° im Vak. abdestilliert. Der verbleibende, zähe Rückstand wird mit 40 ml Petroläther angerieben, wobei er erstarrt; Rohausb. 4,5 g. Aus Cyclohexan, Benzin oder verd. Äthanol Plattchen vom Schmp. 108—110°. Reinausb. 3 g II (45% d. Th.).

Gef. C 67,70, H 5,38, N 8,53, S 9,57.

c) Das als Ausgangsmaterial notwendige Na-Salz wird, wie folgt, dargestellt: 15,8 g 1-Oxo-3-hydroxy-1*H*-pyrido[3,2,1-*kl*]phenothiazin (I) werden

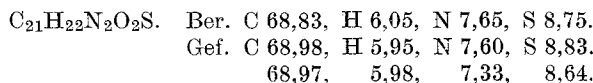
⁹ *F. Weygand, G. Eberhardt, H. Linden, F. Schäfer* und *J. Eigen*, *Angew. Chem.* **65**, 525 (1953).

in 32,7 ml 2n alkohol. NaOC_2H_5 -Lösung (10% Überschuß) gelöst und dann mit 250 ml Äther versetzt. Nach längerem Stehen wird das abgeschiedene Na-Salz abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vak. getrocknet. Ausb. 15,5 g (90,7% d. Th.).

2. Diäthylaminoäthyläther des Malonylphenothiazins (III)

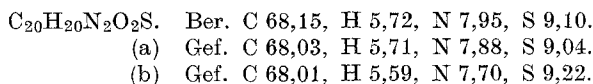
15,5 g des Na-Salzes von I werden in 150 ml Xylol aufgeschlämmt und unter Einleiten von N_2 und Rühren mit folgender Lösung versetzt: 13,9 g (1,5 Mol) Diäthylaminoäthylchlorid-HCl werden mit 48,5 ml 2n NaOH zusammengebracht, die Base mit zweimal 25 ml Xylol ausgeschüttelt und die Auszüge mit Na_2SO_4 getrocknet. Diese Lösung wird in 2 Portionen zur Suspension des Na-Salzes zugefügt und insgesamt 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende honigartige Rückstand wird in 50 ml Dioxan gelöst und durch Zugabe von methanol. HCl in das kristalline *Hydrochlorid*, das aus 120 ml H_2O umkristallisiert werden kann, verwandelt.

Die *Base* wird durch konz. Ammoniak in Freiheit gesetzt; Rohausb. 11,3 g. Aus Cyclohexan Tafeln vom Schmp. 99—100,5°. Ausb. 9,8 g (49,7% d. Th.).



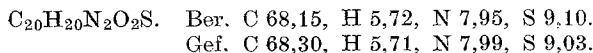
3. Dimethylaminopropyläther des Malonyl-phenothiazins (IV)

Aus 10 g des Na-Salzes von I und 12 g γ -Dimethylamino-n-propylchlorid entstehen nach etwa 4 Stdn. Reaktionszeit 5,4 g (44,3% d. Th.) an IV. Nach Abdampfen des Xylols im Vak. bei 50° erstarrt der bas. Äther IV kristallin. Aus Cyclohexan gelbliche Platten vom Schmp. 81° (a) bzw. kleine Kristalle vom Schmp. 92° (b). Die beiden Modifikationen sind ineinander umwandelbar.

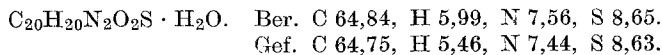


4. 1-Dimethylaminoisopropyläther (V?) und 2-Dimethylaminoisopropyläther (VI?) des Malonyl-phenothiazins

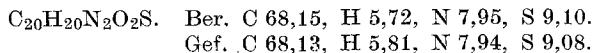
11,6 g des Na-Salzes von I werden in 150 ml Xylol suspendiert, 14,7 g Dimethylaminoisopropylchlorid zugegeben und 3 Stdn. auf 135° erhitzt. Nach der Aufarbeitung verbleibt ein zäher Rückstand, der nach Animpfen bald kristallisiert. Aus Cyclohexan gelbe Platten vom Schmp. 118 bis 120°C Ausb. 5 g VI (35,7%).



Wird VI aus verd. Äthanol kristallisiert, so resultieren schillernde Plättchen vom Schmp. 63°.



Nach Einengen des Cyclohexans fallen gelbe Prismen vom Schmp. 93° an (V). Ausb. 0,5 g (3,5% d. Th.).



5. *1-Oxo-1H-pyrido[3,2,1-kl]phenothiazin X*

3,6 g bas. Äther III werden in 200 ml Äther gelöst und zu einer Suspension von 0,7 g LiAlH_4 in 50 ml Äther bei 0° unter gutem Rühren innerhalb 15 bis 30 Min. zugetropft. Nach einer Stde. zersetzt man mit H_2O , engt die äther. Lösung im Vak. ein und reibt den Rückstand mit Cyclohexan an. Aus verd. Essigsäure Plättchen, aus verd. Äthanol lange Nadeln vom Schmp. 204° . Ausb. 0,8 g (32% d. Th.).

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{NOS}$. Ber. C 71,69, H 3,61, N 5,57, S 12,76.

Gef. C 71,77, H 3,72, N 5,62, S 12,69.

6. *Phenothiazinyl-(1)-acrolein-(3) XI*

Führt man die Reduktion des bas. Äthers III (5,4 g) mit LiAlH_4 (1,1 g) unter analogen Bedingungen bei 20° durch, so erhält man 3 g XI (80% d. Th.). Das anfallende Rohprodukt wird vorerst mit methanol. HCl versetzt, um die bas. Bestandteile zu entfernen. Aus Cyclohexan lange, zitronengelbe Spieße vom Schmp. $109-110^\circ$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NOS}$. Ber. C 71,12, H 4,38, N 5,53, S 12,66.

Gef. C 71,06, H 4,38, N 5,60, S 12,54.

Dieser Aldehyd kann auch aus X durch nachträgliche Behandlung mit LiAlH_4 bei 20° erhalten werden. Er gibt mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Äthanol im Beisein von konz. H_2SO_4 ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon. Aus Cyclohexanacetat rote Plättchen, aus Amylacetat feine Nadeln vom Schmp. $248-249^\circ$.

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}$. Ber. C 58,19, H 3,49, N 16,15, S 7,40.

Gef. C 58,34, H 3,54, N 15,73, S 7,36.

7. *Dimethylaminoäthyläther des Malonylcarbazols (XIII)*

20,6 g Na-Salz des Malonyl-carbazols XII (dargestellt analog Versuch 1c bzw. aus Malonylcarbazol in n-Butanol mit metall. Na) werden in 330 ml Xylol mit 17,3 g Dimethylamino-äthylchlorid bei 150° durch 4 Stdn. umgesetzt. Die Isolierung von XIII erfolgt über das *Hydrochlorid*; Ausb. 10 g (65% d. Th.).

Die freie Base kristallisiert aus Cyclohexan in farblosen Nadeln. Schmp. $136,5-137^\circ$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 74,49, H 5,92, N 9,15. Gef. C 74,53, H 5,83, N 9,25.

8. *Diäthylaminoäthyläther des Malonylcarbazols (XIV)*

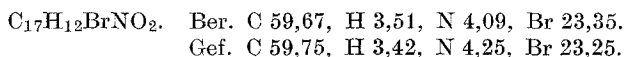
Aus 17 g Na-Salz XII und 9 g Diäthylaminoäthylchlorid entstehen im Laufe einer Stde. bei 150° 10,5 g (46,8% d. Th.) der Base XIV. Der nach Entfernen des Xylols verbleibende Rückstand wird mit 60 ml Äthanol versetzt, bis 0° abgekühlt und die sich kristallin abscheidende Base isoliert. Aus Aceton bzw. Essigester Nadeln vom Schmp. $146-147^\circ$.

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 75,42, H 6,63, N 8,38. Gef. C 75,31, H 6,65, N 8,65.

9. *Bromäthyläther des Malonyl-carbazols (XVII)*

2,6 g des Na-Salzes XII und 37,6 g Äthylbromid werden 24 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Einengen des Filtrates verbleiben Kristalle. Aus Tri-

chloräthylen farblose Nadeln (XVII) vom Schmp. 206—207°. Ausb. ca. 10% d. Th.



Erhitzt man XVII in benzol. Lösung durch 48 Stdn. mit Diäthylamin und fällt den Abdampfrückstand aus HCl—NaOH um, so verbleiben Nadeln vom Schmp. 146—147°; sie sind mit XIV identisch.

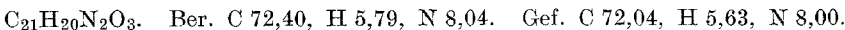
10. Dimethylaminoisopropyläther des Malonyl-carbazols (XV)

Eine Aufschlammung von 13 g Na-Salz XII in 150 ml Xylol wird nach portionsweiser Zugabe von 20,1 g Dimethylaminoisopropylchlorid durch 3½ Stdn. auf 140° erhitzt. Das Rohprodukt kristallisiert nach Anreiben mit Äther. Rohausb. 7,5 g (46,8% d. Th.). Aus Cyclohexan gelbliche Prismen vom Schmp. 124—125°.



11. Morpholinoäthyläther des Malonyl-carbazols (XVI)

Aus 7 g XII und 17 g N-2'-Chloräthylmorpholin in 100 ml Xylol entstehen nach 2 Stdn. 5 g (63,2% d. Th.) an XVI. Aus CCl₄ Nadeln vom Schmp. 172°.



12. Carbazolyl-(1)-acrolein (XVIII)

Zu einer Suspension von 0,76 g LiAlH₄ in 50 ml Äther wird innerhalb 30 Min. eine Lösung von XIV in 300 ml Äther zugegeben und bei 0° 1 Stde. reagieren gelassen. Das anfallende Öl erstarrt nach Anreiben mit verd. HCl kristallin. Aus Cyclohexan gelbe Spieße vom Schmp. 95°. Ausb. 0,6 g (27% d. Th.).



Die Verbindung XVIII gibt ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 284° (u. Zers.). Aus Phenylacetat orangefarbene Spieße.



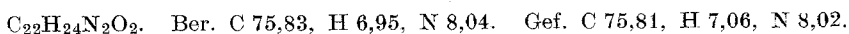
13. Dimethylaminoäthyläther des Malonyl-dihydroacridins (XIX)

Aus 3 g Na-Salz des Malonyldihydroacridins und 7,1 g Dimethylaminoäthylchlorid in insgesamt 65 ml Xylol erhält man nach 2 Stdn. bei 140° ein Rohprodukt, das mit Benzin oder Cyclohexan angerieben werden soll. Aus Isopropyläther Kristalle vom Schmp. 110°. Ausb. 1,2 g (34,3% d. Th.).



14. Diäthylaminoäthyläther des Malonyl-dihydroacridins (XIXa)

Aus 2 g Na-Salz des Malonyldihydroacridins und 2 g Diäthylaminoäthylchlorid in 50 ml Xylol entstehen nach 1 Stde. bei 140° etwa 2 g rohes XIXa. Aus Hexan, Petroläther oder Isopropyläther feine Nadeln vom Schmp. 87—88°. Ausb. 1,6 g (62% d. Th.).



15. *Dimethylaminoisopropyläther des Malonyl-dihydroacridins (XX)*

Dieser Äther kann analog synthetisiert werden. Das Rohprodukt fällt kristallin an und soll mit Cyclohexan—Benzol angerieben werden. Aus Isopropyläther Kristalle vom Schmp. 126°. Ausb. (ausgehend von 9,5 g Na-Salz und 10,5 g Dimethylaminoisopropylchlorid) 3,9 g (34,5% d. Th.).

$C_{21}H_{22}N_2O_2$. Ber. C 75,42, H 6,63, N 8,38. Gef. C 75,10, H 6,76, N 8,26.

16. *Diäthylaminoäthyläther des Malonyl-iminodibenzyls (XXI)*

Aus dem Na-Salz des Malonyliminodibenzyls und Diäthylaminoäthylchlorid (1,6 Mol) bildet sich nach etwa $4\frac{1}{2}$ Stdn. bei 150° der bas. Äther XXI (Ausb. 51% d. Th.). Das Rohprodukt wird vorerst mit Aceton behandelt und dann aus Cyclohexan kristallisiert. Feine Kristalle vom Schmp. 119°.

$C_{23}H_{26}N_2O_2$. Ber. C 76,21, H 7,23, N 7,73. Gef. C 76,46, H 7,18, N 7,68.

17. *Diäthylaminoäthyläther des Benzylmalonyl-iminodibenzyls (XXII)*

Aus 15,9 g Na-Salz des Benzylmalonyliminodibenzyls erhält man nach Umsatz mit Diäthylaminoäthylchlorid ($2\frac{1}{2}$ Stdn. bei 140°) 9,3 g kristallines Rohprodukt. Nach Anreiben mit Petroläther und Reinigen aus Aceton (Nadeln) bzw. Essigester (Spieße) verbleiben 7,6 g (37,8 d. Th.) an XXII. Schmp. 132—132,5°.

$C_{30}H_{32}N_2O_2$. Ber. C 79,61, H 7,13, N 6,19. Gef. C 79,20, H 7,13, N 6,29.

18. *Dimethylaminoisopropyläther des Malonyl-iminodibenzyls (XXIII)*

Dieser bas. Äther kann nach der üblichen Methode in 39% Ausbeute erhalten werden. In diesem Falle ist eine Reaktionszeit von 7 Stdn. nötig. Das ölige Rohprodukt wird durch Anreiben mit Äther zur Kristallisation gebracht. Aus Cyclohexan Spieße vom Schmp. 137—138°.

$C_{22}H_{24}N_2O_2$. Ber. C 75,83, H 6,95, N 8,04. Gef. C 75,71, H 7,12, N 8,12.

19. *Dimethylaminopropyläther des Malonyl-iminodibenzyls (XXIV)*

Aus 5 g Na-Salz des Malonyliminodibenzyls und 4,5 g Dimethylaminopropylchlorid erhält man nach 4 Stdn. bei 135° 3 g (40% d. Th.) an XXIV. Das Rohprodukt wird mit einem Gemisch von Benzol—Cyclohexan (1:2) angerieben, aus welchem (1:10) es sich auch kristallisieren (Plättchen) läßt. Die weitere Reinigung erfolgt aus Petroläther (Nadeln). Schmp. 65°.

$C_{22}H_{24}N_2O_2$. Ber. C 75,83, H 6,94, N 8,04. Gef. C 75,60, H 6,77, N 7,98.

In Aceton gelöst, gibt XXIV mit Methyljodid ein *Jodmethylat* vom Schmp. um 200° (u. Zers.).

$C_{23}H_{27}JN_2O_2$. Ber. J 25,88. Gef. J 24,90.

20. *Dimethylaminoäthyläther des Malonyl-iminodibenzyls (XXV)*

Dieser bas. Äther ist in geringer Menge nach der NaH-Methode [analog Versuch 1a)] hergestellt worden. Aus Benzin Kristalle vom Schmp. 129°.

$C_{21}H_{22}N_2O_2$. Ber. C 75,46, H 6,59, N 8,38. Gef. C 75,10, H 6,87, N 8,20.