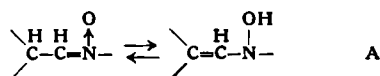


Nitron-Enhydroxylamin-Tautomerie beim Malondialdehyd-bis-phenylnitron¹⁾

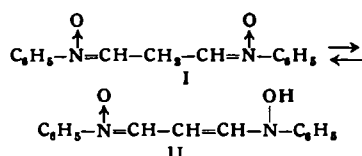
Von Doz. Dr. JAN THESING und GERD MICHEL

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule
Darmstadt

Zur Erklärung der schweren Verseifbarkeit von β -Ketonitronen mit Säuren und Alkalien hatten wir kürzlich diskutiert, daß diese Nitronen im Sinne Gl. A „enolisieren“²⁾. Wir konnten nun am Malondialdehyd-bis-phenylnitron (I oder II oder I \rightleftharpoons II) diese Tautomerie nachweisen.



Wir haben das Monohydrochlorid des Bis-phenylnitrons analog zur Darstellung³⁾ der Salze von Malondialdehyd-dianilen⁴⁾ aus 1 Mol Malondialdehyd-methyl-triäthyl-acetal⁵⁾, 2 Mol Phenylhydroxylamin und 1 Mol 2n HCl durch kurzes Erwärmen in alkoholischer Lösung auf etwa 80 °C in 76proz. Ausbeute gewonnen; die aus Alkohol in gelborangen Nadeln kristallisierende Substanz schmilzt bei 184 °C. Aus dem Hydrochlorid erhält man dann das freie Bis-phenylnitron (aus absol. Alkohol rotviolette Nadeln, Fp 144,5 °C) durch Neutralisieren mit genau der berechneten Menge 2n NaOH in methanolischer Lösung. Das Bis-phenylnitron ist amphoter; es löst sich sowohl in 2n Natronlauge und Natriumcarbonat-Lösung (nicht in NaHCO₃) als auch in 2n HCl mit gelber Farbe.



Das in methanolischer Lösung aufgenommene UV-Spektrum⁶⁾ des Hydrochlorids vom Fp 184 °C (Bild 1, Kurve 4) zeigt, daß diese Verbindung fast genau den gleichen Chromophor wie das

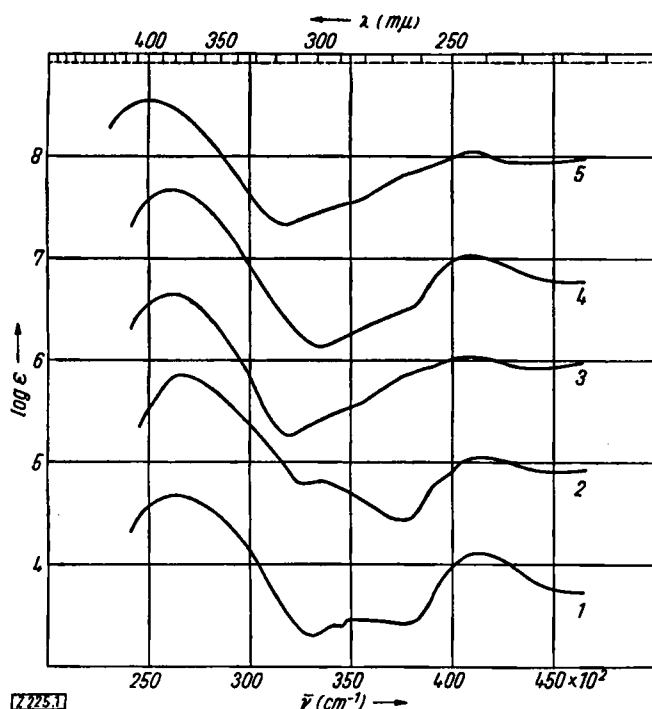


Bild 1

UV-Spektren⁶⁾ von (Kurve 1) Malondialdehyd-dianil-hydrochlorid, (Kurve 2) Malondialdehyd-dianil, (Kurve 3) Malondialdehyd-bis-phenylnitron, (Kurve 4) Malondialdehyd-bis-phenylnitron-hydrochlorid und (Kurve 5) Natriumsalz des Malondialdehyd-bis-phenylnitrons, sämtliche in Methanol. Kurve 1 ist die Bezugskurve; Kurve 2 ist um 1, Kurve 3 um 2, Kurve 4 um 3 und Kurve 5 um 4 Einheiten log ϵ nach oben verschoben

¹⁾ Über Hydrazin- und Hydroxylamin-Derivate, IV. Mittell.; III. Mittell.: J. Thesing, A. Müller u. G. Michel, Chem. Ber. 88, 1027 [1955].

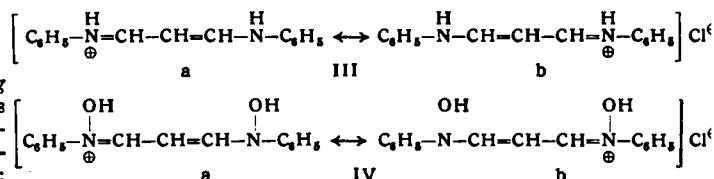
²⁾ A. P. 2549097 v. 1. 12. 1948 (Chem. Zbl. 1952, 7889).

³⁾ R. Hüttel, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 1825 [1941]. Vgl. a. Dissert. F. Arnemann, Darmstadt 1955, dort weitere Literatur.

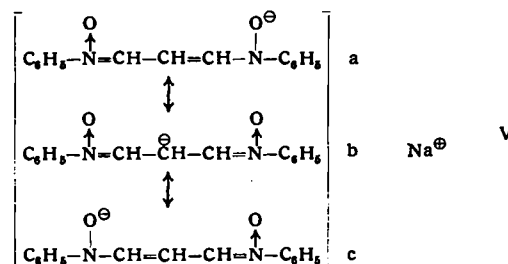
⁴⁾ DBP. 821201 v. 1. 1. 1949 (Chem. Zbl. 1952, 3733).

⁵⁾ Die UV-Spektren wurden mit einem UV-Spektrophotometer Typ Unicam SP 500 aufgenommen.

entspr. Malondialdehyd-dianil-hydrochlorid⁴⁾ (Kurve 1) enthält, dem bekanntlich als vinyloges Amidinium-Salz ein mesomeres Kation der Formel IIIa \leftrightarrow b zugrunde liegt⁶⁾. Demnach muß dem Hydrochlorid des Malondialdehyd-bis-phenylnitrons die IIIa \leftrightarrow b analoge Struktur IVa \leftrightarrow b zukommen, d. h. das Bis-phenylnitron muß in methanolischer Lösung zumindest teilweise „enolisieren“. Da das UV-Spektrum des freien Bis-nitrons (Kurve 3) sich kaum vom UV-Spektrum seines Hydrochlorids unterscheidet, muß auch diese Substanz in methanolischer Lösung, wenigstens zum Teil, in der I tautomeren Form II vorliegen. Wir schlagen für diese neue Tautomerie die Bezeichnung „Nitron-Enhydroxylamin“-Tautomerie vor.



Schließlich haben wir das UV-Spektrum des — bisher nur in Lösung dargestellten — Natriumsalzes des Malondialdehyd-bis-phenylnitrons (Kurve 5) aufgenommen, das sich ebenfalls nur gering von den anderen Spektren unterscheidet. In diesem Salz liegt sehr wahrscheinlich ein mesomeres Anion der Konstitution Va \leftrightarrow b \leftrightarrow c vor.



Das Malondialdehyd-bis-phenylnitron verkörpert einen neuen Typ von amphoteren Polymethin-Farbstoffen, die sich von N,N'-Dioxy-amidinen⁷⁾ ableiten. Wir sind mit der weiteren Untersuchung analoger Nitronen beschäftigt und werden demnächst ausführlich über diese Versuche berichten.

Eingeg. am 20. Juli 1955 [Z 225]

Lacton-Bildung durch Decarboxylierung propargyl-substituierter Malonsäuren

Zur Kenntnis der Acetylen-carbonsäuren IV*)

Von Prof. Dr. KARL ERNST SCHULTE
und Dr. KURT PHILIPP REISS

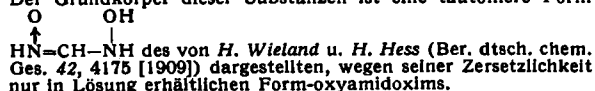
Aus der Technologischen Abteilung des Pharmazeutischen Institutes
der Freien Universität Berlin

M. Gaudemar⁸⁾ berichtete über die Darstellung der Dipropargyl-essigsäure mit Hilfe der Acetessigester-Synthese. Wir haben die Synthese der Heptadiin-(1,6)-carbonsäure-(4) durch Decarboxylierung von Dipropargylmalonsäure (70% Ausbeute) beschrieben⁹⁾. In beiden Fällen wurde beobachtet, daß die Decarboxylierung der Mono- und Dipropargylmalonsäure nicht immer zur Mono- bzw. Dipropargyl-essigsäure führt. Wir haben diese Reaktion nun näher untersucht:

Erhitzt man Mono-propargylmalonsäure in N₂-Atmosphäre langsam bis zur CO₂-Abspaltung (ca. 160–180 °C) und hält das Reaktionsgemisch bis zur eben beendeten CO₂-Abgabe bei dieser Temperatur, so erhält man fast quantitativ Pentin-(4)-säure. Decarboxyliert man jedoch rasch bei 250 °C in N₂-Atmosphäre und hält das Reaktionsgemisch längere Zeit bei dieser Temperatur, so wird neben wenig Pentin-(4)-säure in 72proz. Ausbeute ein Lacton erhalten, das sich mit dem von J. Thiele, R. Tischbein

^{*)} Vgl. B. Elstert, F. Arnemann u. F. Haupter, Chem. Ber. 88, 939 [1955], dort weitere Literatur. Prof. B. Elstert danken wir für die Überlassung des Manuskriptes und für sein freundliches Interesse.

⁷⁾ Der Grundkörper dieser Substanzen ist eine tautomere Form



⁸⁾ I. Mittell.: Chem. Ber. 86, 777 [1953]. II. Mittell.: ebenda 87, 964 [1954]. III. Mittell.: Arch. Pharmaz. Ber. d. dtsh. pharmaz. Ges. 287, 495 [1954].

⁹⁾ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 237, 71 [1953].

^{*)} K. E. Schulte u. K. Ph. Reiss, Chem. Ber. 87, 964 [1954].