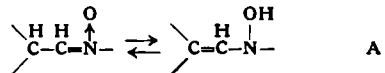


## Nitron-Enhydroxylamin-Tautomerie beim Malondialdehyd-bis-phenylnitron<sup>1)</sup>

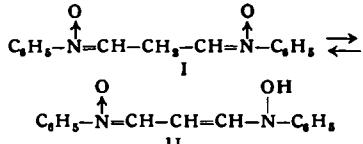
Von Doz. Dr. JAN THESING und GERD MICHEL

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule  
Darmstadt

Zur Erklärung der schweren Verseifbarkeit von  $\beta$ -Ketonitronen mit Säuren und mit Alkalien hatten wir kürzlich diskutiert, daß diese Nitrone im Sinne Gl. A „enolisieren“<sup>1)</sup>. 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 Darstellung<sup>2)</sup> der Salze von Malondialdehyd-dianilen<sup>3)</sup> aus 1 Mol Malondialdehyd-methyl-triäthyl-acetal<sup>4)</sup>, 2 Mol Phenylhydroxylamin und 1 Mol 2n HCl durch kurzes Erwärmen in alkoholischer Lösung auf etwa 80 °C in 76 proz. 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 amphoteric; es löst sich sowohl in 2n Natronlauge und Natriumcarbonat-Lösung (nicht in NaHCO<sub>3</sub>) als auch in 2n HCl mit gelber Farbe.



Das in methanolischer Lösung aufgenommene UV-Spektrum<sup>5)</sup> des Hydrochlorids vom Fp 184 °C (Bild 1, Kurve 4) zeigt, daß diese Verbindung fast genau den gleichen Chromophor wie das

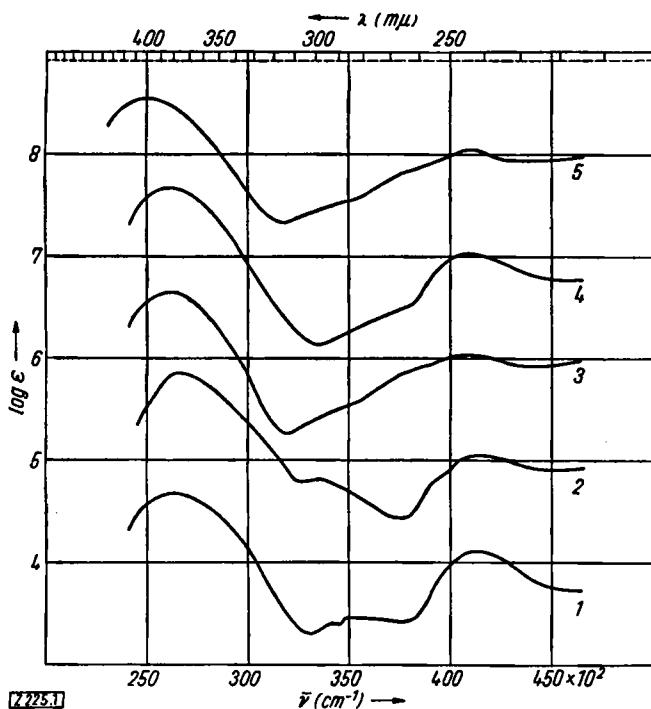


Bild 1

UV-Spektren<sup>5)</sup> 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

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

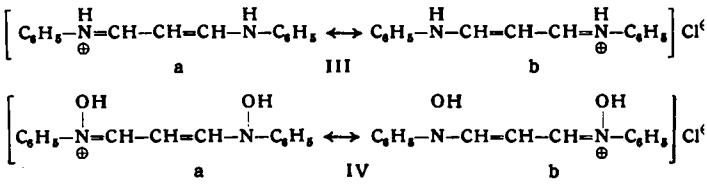
<sup>2)</sup> A. P. 2549097 v. 1. 12. 1948 (Chem. Zbl. 1952, 7889).

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

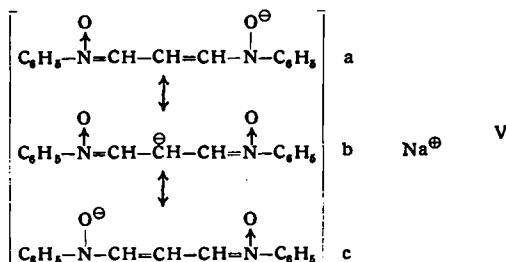
<sup>4)</sup> DBP. 821201 v. 1. 1. 1949 (Chem. Zbl. 1952, 3733).

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

entspr. Malondialdehyd-dianil-hydrochlorid<sup>6)</sup> (Kurve 1) entfällt, dem bekanntlich als vinylogen Amidinium-Salz ein mesomeres Kation der Formel IIIa  $\rightleftharpoons$  b zugrunde liegt<sup>6)</sup>. Demnach muß dem Hydrochlorid des Malondialdehyd-bis-phenylnitrons die IIIa  $\rightleftharpoons$  b analoge Struktur IVa  $\rightleftharpoons$  b zukommen, d. h. das Bis-phenylnitron muß in methanolischer Lösung zumindest teilweise „enolisieren“. Da das UV-Spektrum des freien Bis-phenylnitrons (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  $\rightleftharpoons$  b  $\rightleftharpoons$  c vor.



Das Malondialdehyd-bis-phenylnitron verkörpert einen neuen Typ von amphoteren Polymethin-Farbstoffen, die sich von N,N'-Dioxy-aminiden<sup>7)</sup> ableiten. Wir sind mit der weiteren Untersuchung analoger Nitrone 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 Acetylencarbonsäuren IV<sup>8)</sup>)

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

Aus der Technologischen Abteilung des Pharmazeutischen Instituts  
der Freien Universität Berlin

M. Gaudemar<sup>9)</sup> 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) beschrieben<sup>9)</sup>. In beiden Fällen wurde beobachtet, daß die Decarboxylierung der Mono- und Dipropargylmalonsäure nicht immer zur Mono- bzw. Dipropargylessigsäure führt. Wir haben diese Reaktion nun näher untersucht:

Erhitzt man Mono-propargylmalonsäure in N<sub>2</sub>-Atmosphäre langsam bis zur CO<sub>2</sub>-Abspaltung (ca. 160–180 °C) und hält das Reaktionsgemisch bis zur eben beendeten CO<sub>2</sub>-Abgabe bei dieser Temperatur, so erhält man fast quantitativ Pentin-(4)-säure. Decarboxyliert man jedoch rasch bei 250 °C in N<sub>2</sub>-Atmosphäre und hält das Reaktionsgemisch längere Zeit bei dieser Temperatur, so wird neben wenig Pentin-(4)-säure in 72 proz. Ausbeute ein Lacton erhalten, das sich mit dem von J. Thiele, R. Tischbein

<sup>8)</sup> Vgl. B. Eistert, F. Arnemann u. F. Haupt, Chem. Ber. 88, 939 [1955], dort weitere Literatur. Prof. B. Eistert danken wir für die Überlassung des Manuskriptes und für sein freundliches Interesse.

<sup>9)</sup> Der Grundkörper dieser Substanzen ist eine tautomere Form

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{HN}=\text{CH}-\text{NH} \end{array}$  des von H. Wieland u. H. Hess (Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 4175 [1909]) dargestellten, wegen seiner Zersetzungskontinuität nur in Lösung erhältlichen Form-oxyamidoxims.

<sup>10)</sup> I. Mittig.: Chem. Ber. 86, 777 [1953]. II. Mittig.: ebenda 87, 964 [1954]. III. Mittig.: Arch. Pharmaz. Ber. d. dtsch. pharmaz. Ges. 287, 495 [1954].

<sup>11)</sup> C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 237, 71 [1953].

<sup>12)</sup> K. E. Schulte u. K. Ph. Reiss, Chem. Ber. 87, 964 [1954].