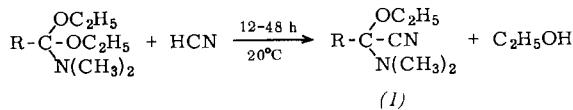


## Synthesen von O.N- und N.N-Acetalen der $\alpha$ -Ketocarbonsäurenitrile

Von Prof. Dr. H. Bredereck, Dr. G. Simchen und Dipl.-Chem. P. Horn

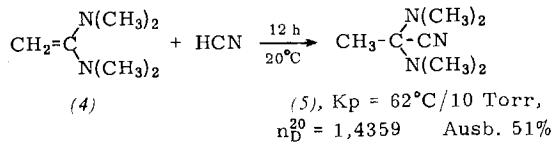
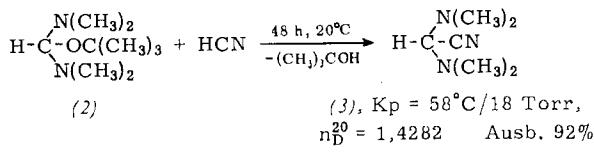
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Reaktionen von Carbonsäureamidacetalen mit CH-aciden Verbindungen [1, 2] setzten wir Amidacetale mit Blausäure (Molverhältnis 1:1) bei Raumtemperatur um und erhielten in guten Ausbeuten O.N-Acetalen von  $\alpha$ -Ketocarbonsäurenitrilen (1).



(1), R	Kp [°C/Torr]	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Ausb. [%]
H	64–66/16	1,4143	87
CH <sub>3</sub>	57/10	1,4200	73
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	78–80/10	1,4305	67

Zu N.N-Acetalen der  $\alpha$ -Ketocarbonsäurenitrile (3), (5) gelangten wir durch Umsetzung von Bis-(dimethylamino)-tert.butoxymethan (2) [3] oder 1.1-Bis-(dimethylamino)-äthylen (4) [4].



Ein eingegangen am 22. Januar 1965, ergänzt am 13. April 1965 [Z 966]

- [1] H. Bredereck, F. Effenberger u. H. Botsch, Chem. Ber. 97, 3397 (1964).  
[2] P. Horn, Diplomarbeit, Technische Hochschule Stuttgart, 1965.  
[3] Unveröffentlichte Versuche.  
[4] H. Bredereck, F. Effenberger u. H. P. Beyerlin, Chem. Ber. 97, 3081 (1964).

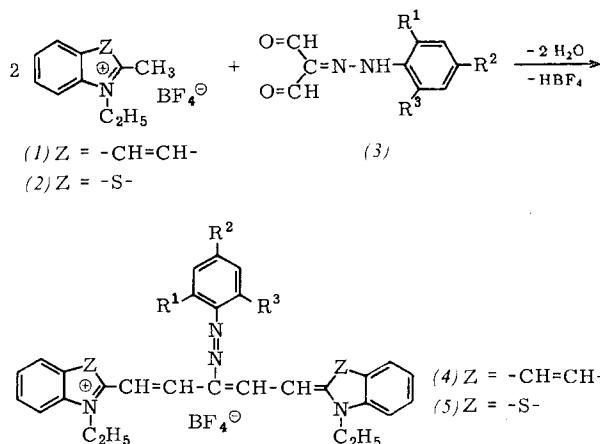
## Synthese von $\gamma$ -Phenylazo-pentamethincyanin-Farbstoffen [1]

Von Dr. C. Reichardt

Chemisches Institut der Universität Marburg

Durch Kondensation von Phenylazo-malondialdehyden mit heterocyclischen Quartärsalzen wurden Verbindungen erhalten, die eine Stellung zwischen Cyanin- und Azofarbstoffen einnehmen („Azocyanine“ [2]). Erhitzt man eine Lö-

sung von 10 mMol 1-Äthyl-2-methylchinolinium-fluoroborat (1) mit 5 mMol Phenylazo-malondialdehyd (3) [3] (oder einem Derivat dieser Verbindung [4]) in 25 ml Pyridin/0,5 ml Piperidin 2 Std. auf 100 °C, so bilden sich in meist guten Ausbeuten die  $\gamma$ -Phenylazo-pentamethincyanine (4). Analog mit (2), aber ohne Piperidinzusatz, entstanden die Farbstoffe (5).



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Fp [°C]	Ausb. [%]	CH <sub>3</sub> OH λ <sub>max</sub> [mμ]	log ε
(4a)	H	H	H	240–241	71	688	5,10
(4b)	Cl	Cl	Cl	255–256	74	656	5,15
(4c)	H	NO <sub>2</sub>	H	307–308	88	660	5,08
(4d)	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	259–260	35	622	4,94
(5a)	H	H	H	257–259	19	645	4,88
(5b)	Cl	Cl	Cl	244–245	76	615	5,15
(5c)	H	NO <sub>2</sub>	H	255–256	18	617	5,00

Die Struktur der Verbindungen (4) und (5) wird gestützt durch die Übereinstimmung der UV-Spektren mit denen der unsubstituierten Pentamethincyanine. Durch Einführung der Phenylazogruppe (Substituent mit (-I)- und (-M)-Effekt) wird die langwellige Bande im Vergleich zum unsubstituierten Cyanin ( $λ = 708$  bzw. 650 mμ) hypsochrom verschoben. Diese Verschiebung ist analog derjenigen, die beim Ersatz der mittleren Methingruppe einer symmetrischen Polymethinkette durch ein N-Atom erhalten wird (Azastörung). Verstärkung der elektronen-ziehenden Wirkung der Phenylazogruppe durch Einführung von Cl oder NO<sub>2</sub>-Gruppen vergrößert die hypsochrome Verschiebung (siehe Tabelle).

Ein eingegangen am 15. April 1965 [Z 967]

- [1] 2. Mitteilung über Synthesen mit substituierten Malondialdehyden. – 1. Mitteilung: C. Reichardt, Tetrahedron Letters 1965, 429.  
[2] A. Treibs u. R. Zimmer-Galler, Liebigs Ann. Chem. 627, 166 (1959).  
[3] L. Claisen, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 3664 (1903).  
[4] F. Mashio u. Y. Kimura, Nippon Kagaku Zasshi 83, 303 (1962); Chem. Abstr. 59, 3841 (1963); H. R. Hensel, Chem. Ber. 97, 96 (1964). Zur Formulierung von (3) in der Phenylhydrazone-Form vgl. H. C. Yao, J. org. Chemistry 29, 2959 (1964).