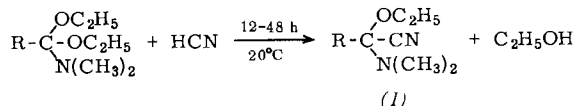


Synthesen von O.N- und N.N-Acetalen der α -Ketocarbonsäurenitrile

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

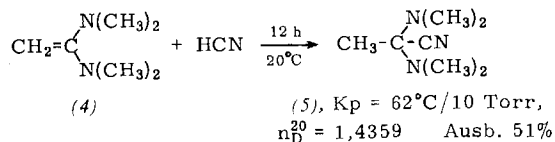
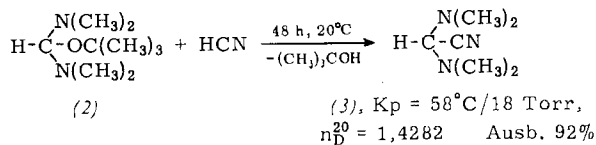
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Stuttgart

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-Acetale von α -Ketocarbonsäurenitrilen (1).



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

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



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

[1] H. Brederick, F. Effenberger u. H. Botsch, Chem. Ber. 97, 3397 (1964).

[2] P. Horn, Diplomarbeit, Technische Hochschule Stuttgart, 1965.

[3] Unveröffentlichte Versuche.

[4] H. Brederick, F. Effenberger u. H. P. Beyerlin, Chem. Ber. 97, 3081 (1964).

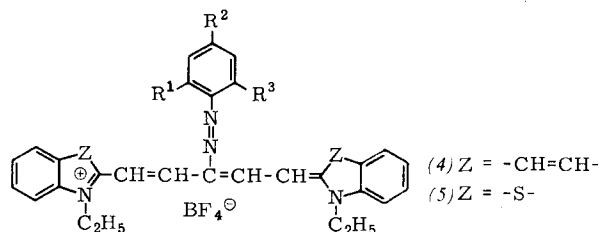
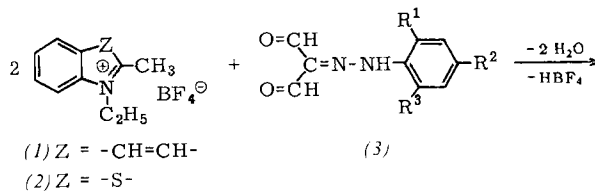
Synthese von γ -Phenylazo-pentamethincyanin-Farbstoffen [1]

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 γ -Phenylazo-pentamethincyanine (4). Analog mit (2), aber ohne Piperidinzusatz, entstanden die Farbstoffe (5).



	R ¹	R ²	R ³	Fp [°C]	Ausb. [%]	CH ₃ OH λ_{max} [m μ]	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 ₂	H	307–308	88	660	5,08
(4d)	NO ₂	NO ₂	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 ₂	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 ($\lambda = 708$ bzw. 650 m μ) 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 NO₂-Gruppen vergrößert die hypsochrome Verschiebung (siehe Tabelle).

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 Phenylhydrazon-Form vgl. H. C. Yao, J. org. Chemistry 29, 2959 (1964).