

# Darstellung, Struktur und Reaktionen der Halogenmalondialdehyde<sup>[1]</sup>

Von Christian Reichardt und Klaus Halbritter<sup>[\*]</sup>

Herrn Professor Karl Dimroth gewidmet

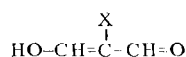
Neue synthetische  
Methoden (8)

In diesem Fortschrittsbericht wird ein Überblick über Synthese, Struktur und Reaktionen von Halogenmalondialdehyden einschließlich des „Cyanmalondialdehyds“ (Diformylacetonitrils) gegeben, der einzigen bisher bekannten Pseudohalogenverbindung dieser Reihe. Charakteristisch für die reaktiven und vielseitig verwendbaren Halogenmalondialdehyde sind vor allem ihre Cyclisierungsreaktionen mit bifunktionellen Verbindungen. Viele der hier besprochenen Reaktionen lassen sich auch auf andere substituierte Malondialdehyde übertragen.

## 1. Einführung

Während gesättigte aliphatische Dialdehyde der allgemeinen Formel  $\text{OCH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CHO}$  ( $n > 1$ ) im Vergleich zu einfachen Monoaldehyden in ihrem chemischen Verhalten nichts grundlegend Neues bieten und sich wie bifunktionelle Monoaldehyde verhalten, bilden Glyoxal ( $n = 0$ ) und Malondialdehyd ( $n = 1$ ), die ersten Glieder dieser homologen Reihe, eine Ausnahme, da bei ihnen die beiden Carbonylgruppen in konjugativer Wechselwirkung stehen bzw. die Bildung von Keto-Enol-Tautomeren möglich ist. Glyoxal und Malondialdehyd lassen sich als Anfangsglieder einer homologen Reihe ungesättigter Dialdehyde auffassen, wobei zweckmäßig zwischen solchen mit gerader und solchen mit ungerader Zahl der Kohlenstoffatome unterschieden wird. Ungesättigte aliphatische Dialdehyde mit gerader C-Zahl der allgemeinen Formel  $\text{OCH}-(\text{CH}=\text{CH})_m-\text{CHO}$  können als Vinyloge des Glyoxals zur Farbstoffklasse der Polyene gezählt werden. Ungesättigte Dialdehyde der allgemeinen Formel  $\text{OCH}-(\text{CH}=\text{CH})_{m-1}-\text{CH}_2-\text{CHO} \rightleftharpoons \text{OCH}-(\text{CH}=\text{CH})_m-\text{OH}$  sind enolisiert und damit Vinyloge der Ameisensäure. Die Anionen (und Kationen) dieser Dialdehyde gehören zur Farbstoffklasse der Polymethinoxonole<sup>[2]</sup>.

Der Malondialdehyd (1) als Grundkörper dieser homologen Reihe konnte wegen seiner geringen Stabilität erst 1941 von Hüttel<sup>[3]</sup> in kristalliner Form dargestellt werden, obwohl ihn Claisen<sup>[4]</sup> schon 1903 durch Hydrolyse von 3-Äthoxy-acrolein-diäthylacetal in wäßriger Lösung erhalten hatte<sup>[5]</sup>.



(1), X = H

(2), X = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, CHO, COR, CO<sub>2</sub>R, CN, NH<sub>2</sub>, NR<sub>2</sub>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, N=N-R, NO<sub>2</sub>, OH, OR, OCOR;

(2a), X = F; (2b), X = Cl; (2c), X = Br; (2d), X = J;

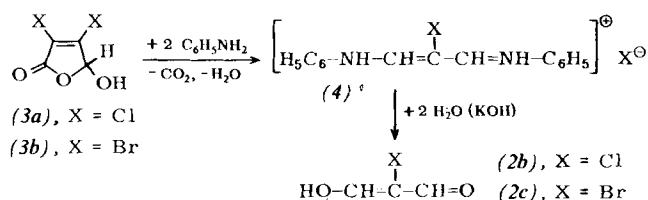
(2e), X = CN

Dagegen sind einige der substituierten Malondialdehyde (2), z. B. der Nitro-<sup>[6]</sup> und der Brommalondialdehyd (2c)<sup>[7, 8]</sup>, schon lange vorher dargestellt und genau untersucht worden. Aus der Vielzahl der zugänglichen substituierten Malondialdehyde werden hier als charakteristische Vertreter die Halogen- und Pseudohalogenmalondialdehyde (2a) bis (2e) eingehend behandelt.

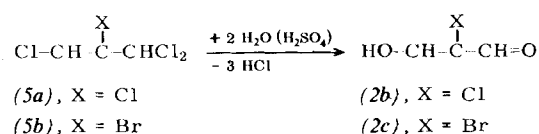
## 2. Darstellung von Monohalogenmalondialdehyden

### 2.1. Allgemeine Methoden

Mucochlor- (3a) und Mucobromsäure (3b) reagieren mit Anilin unter Decarboxylierung zu den Halogenmalondialde-



hyd-dianilhydrogenhalogeniden (4), aus denen durch alkalische Hydrolyse über das Monoanil und das Kaliumsalz die freien Halogenmalondialdehyde (2b) und (2c) dargestellt werden können<sup>[7, 9]</sup>. Auf diese Weise wurde der Chlormalondialdehyd (2b) erstmals erhalten<sup>[9]</sup>.



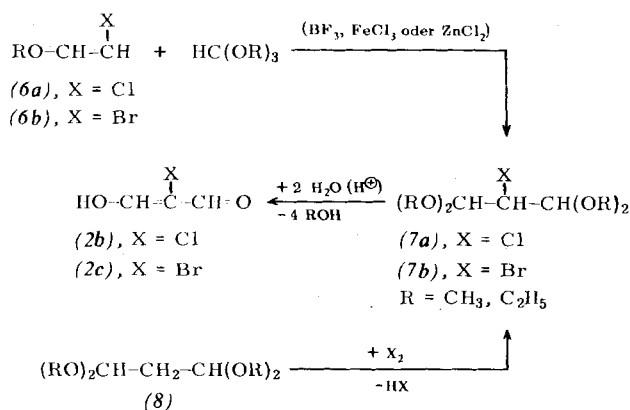
Die Hydrolyse der 1,2,3,3-Tetrahalogen-1-propene (5a) und (5b) mit konz. Schwefelsäure führt je nach Halogenatom an C<sup>2</sup> in guten Ausbeuten zum Chlor-<sup>[10-14]</sup> oder Brommalondialdehyd<sup>[11]</sup>. Die Verbindungen (5a) und (5b) sind durch AlCl<sub>3</sub>-katalysierte Addition von Chloroform an 1,2-Dihalo-ge-äthylen und anschließende Dehydrohalogenierung leicht zugänglich.

Von besonderer Bedeutung ist die zur Synthese vieler substituierten Malondialdehyde brauchbare elektrophile Addition von Orthoameisensäureestern an geeignet β-substituierte Enol-äther (6), die im Falle von (6a) und (6b) mit Ausbeuten von 70–80% zu den leicht hydrolysierbaren Tetraalkylacetalen (7a) und (7b) des Chlor-<sup>[15, 16]</sup> bzw. des Brommalondialdehyds<sup>[15-17]</sup> führen. Die Reaktion wird durch Lewis-Säuren katalysiert und schließt die Addition eines aus dem Orthoester gebildeten Dialkoxycarbeniumions an die Doppelbindung des Enoläthers ein<sup>[18, 19]</sup>.

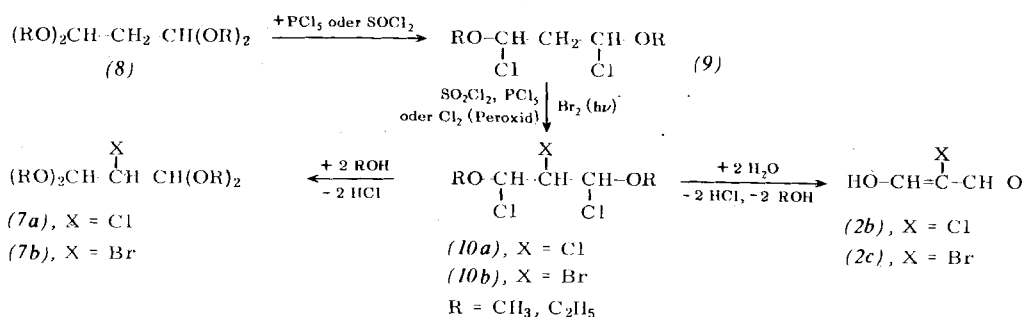
Die Tetraalkylacetale (7a) und (7b) sind auch durch vorsichtige direkte Halogenierung des Malondialdehydbisacetals (8) zugänglich<sup>[20-23, 23a]</sup>

Während das Malondialdehydbisacetal (8) von Halogenen direkt an C<sup>2</sup> substituiert wird, entsteht bei der Umsetzung

[\*] Prof. Dr. C. Reichardt und Doz. Dr. K. Halbritter  
Fachbereich Chemie der Universität  
355 Marburg, Lahnberger

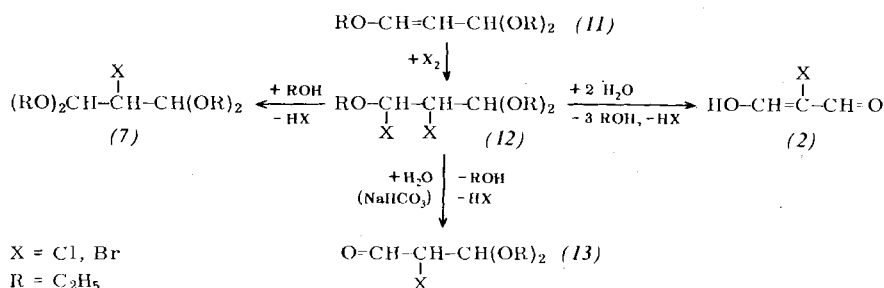


von (8) mit Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid zu nächst das 1,3-Dialkoxy-1,3-dichlor-propan (9), das ebenfalls an C<sup>2</sup> zu (10a) oder (10b) halogeniert werden kann<sup>[24]</sup>. Diese 1,2,3-Trihalogenverbindungen lassen sich mit Alkoholen zu den Bisacetalen (7a) bzw. (7b) und mit Wasser zum Chlor- (2b) bzw. Brommalondialdehyd (2c) umsetzen<sup>[24]</sup>.



ber ein (10a)-ähnliches Zwischenprodukt (X=Cl, R=COCH<sub>3</sub>), das aus Trimethyldiacetat durch photochemische Chlorierung hergestellt wird, kommt man ebenfalls zu (2b)<sup>[25]</sup>.

Aus den Produkten (12) der Addition von Chlor oder Brom an 3-thoxy-acroleindithylacetal (11), R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, lassen sich je nach Aufarbeitung die Halogenmalondialdehyde (2b) oder (2c), deren Tetraalkylacetale (7a) bzw. (7b) oder auch deren 1,1-Dialkylacetale (13) erhalten<sup>[9, 26-30]</sup>.

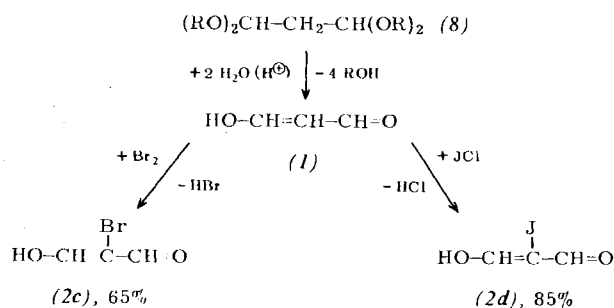


Auf prinzipiell ähnliche Weise kommt man durch Bromaddition an 1,3-Diäthoxy-3-chlor-1-propen zum Brommalondialdehyd (2c)<sup>[31]</sup>.

Ein weiterer Zugang zu Halogenmalondialdehyden besteht in der direkten Substitution des freien Malondialdehyds (1) [dargestellt durch säurekatalysierte Hydrolyse von Malondialdehyd-tetraalkylacetalen (8)] mit Brom oder mit Jod(i)-chlorid. Die erste Reaktion ist die einfachste Methode zur Darstel-

lung des Brommalondialdehyds (2c)<sup>[32]</sup> und die zweite der bisher einzige Weg zum Jodmalondialdehyd (2d)<sup>[33]</sup>.

Wichtige Derivate der Halogenmalondialdehyde sind die 3-Dimethylamino-2-halogen-acroleine (14a)<sup>[33-35]</sup>, (14b)<sup>[34]</sup> und (14c), R=R'=CH<sub>3</sub><sup>[36, 37]</sup>, die als vinyloge Formamide leicht zu den freien Halogenmalondialdehyden hydrolysiert werden können. (14a) und (14b) lassen sich nach einem von Arnold<sup>[34]</sup> ausgearbeiteten Verfahren, das auch zur Synthese an-

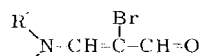
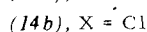
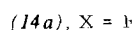
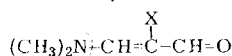
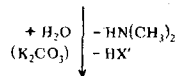
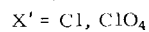
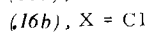
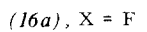
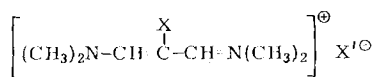
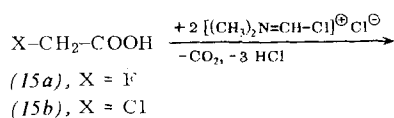


derer substituierter Malondialdehyde geeignet ist, durch Vilsmeier-Formylierung halogensubstituierter Essigsäuren (15) in befriedigenden Ausbeuten darstellen. Der Verlauf des ersten Reaktionsschrittes ist kompliziert und nicht genau bekannt<sup>[33, 34]</sup>.

Zur Synthese des erst seit kurzem bekannten Fluormalondialdehyds (2a) wurde das auf dem Weg (15a) → (14a) mit Ausbeuten von 37% zugängliche 3-Dimethylamino-2-fluor-acrolein (14a) mit Natronlauge zum Natriumsalz des Fluor-

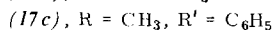
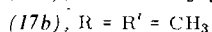
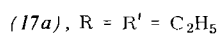
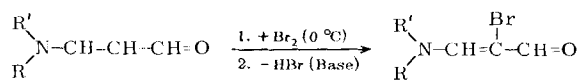
malondialdehyds hydrolysiert und daraus der freie Dialdehyd mit ätherischer Salzsäure gewonnen<sup>[33, 35]</sup>. Alkylierung von (14a) mit Trithylloxonium-tetrafluoroborat und Umsetzung mit Dimethylamin gestattet auch die Gewinnung des Trime-thiniumsalzes (16a) als Tetrafluoroborat<sup>[38]</sup>.

Die Vilsmeier-Formylierung von Bromessigsäure führt dagegen nicht zum 2-Brom-3-dimethylamino-acrolein (14c), sondern unter Einführung einer dritten Dimethylaminomethylen-

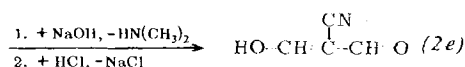
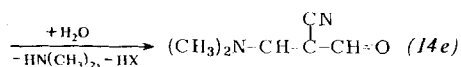
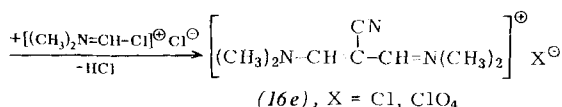
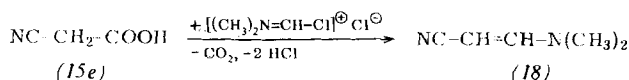


Gruppe zu einem Derivat des Formylmalonaldehyds<sup>[34]</sup>. 2-Brom-3-dialkylamino-acroleine lassen sich aber durch vorsichtige direkte Bromierung der 3-Dialkylamino-acroleine (17a)–(17c) in inerten Lösungsmitteln (Benzol, Chloroform, Dichlormethan) erhalten<sup>[36, 37]</sup>. Die dabei zunächst gebildeten Hydrogenbromide von (14c) werden durch Behandeln mit Basen (Triäthylamin, Natriumcarbonatlösung) in (14c) umgewandelt.

Bromierung von (17b) in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur und anschließendes Erhitzen auf 100 °C führen direkt zum Brommalondialdehyd (2c)<sup>[39]</sup>. Aus den in<sup>[39]</sup> angegebenen Reaktionsbedingungen läßt sich ableiten, daß primär nicht [durch Hydrolyse von (17b)] der freie Malondialdehyd (1), sondern das Hydrogenbromid von (14c), R = R' = CH<sub>3</sub>, entsteht, das bei 100 °C zu (2c) hydrolysiert wird.



Die bei der Vilsmeier-Formylierung substituierter Essigsäuren intermediär entstehenden 1,3-Bis(dimethylamino)-2-halogen-trimethiniumsalze (16) sind ebenfalls wertvolle Halogenmalondialdehyd-Derivate und können entweder wie (16b) bei geeigneter Aufarbeitung direkt aus Chloressigsäure<sup>[34, 40]</sup> oder wie das Brom-Derivat durch Bromierung des unsubstituierten Trimethiniumsalzes mit N-Bromsuccinimid erhalten werden<sup>[41]</sup>.

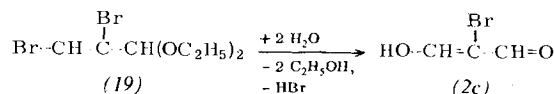
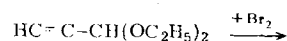


Die Vilsmeier-Formylierung der Halogenessigsäuren läßt sich auch auf die Cyanessigsäure (15e) übertragen<sup>[42, 43]</sup>. Bei der Reaktion von (15e) mit Dimethylformamid/Oxalylchlorid in Gegenwart von Triäthylamin entstand jedoch zunächst in 50proz. Ausbeute 3-Dimethylamino-acrylnitril (18), aus dem erst durch erneutes Formylieren das Trimethiniumsalz (16e) gebildet wurde, das je nach Aufarbeitung als Perchlorat<sup>[41]</sup> isoliert (83 %) oder zum 3-Dimethylamino-2-formyl-acrylnitril (14e) (79 %) hydrolysiert werden konnte<sup>[43]</sup>. Die weitere Hydrolyse von (14e) ist der bisher einfachste Weg zum „Cyanmalondialdehyd“ (Diformylacetonitril) (2e)<sup>[43]</sup>.

Überraschenderweise ist die Carboxygruppe von (15e) zur Aktivierung der CH<sub>2</sub>-Gruppe bei der Vilsmeier-Formylierung nicht nötig: schon Acetonitril reagiert mit Dimethylformamid/POCl<sub>3</sub> in 32proz. Ausbeute zu (14e)<sup>[42, 43]</sup>.

## 2.2. Spezielle Methoden

Während die in Abschnitt 2.1 beschriebenen allgemeineren Methoden jeweils zur Darstellung von wenigstens zwei Halogenmalondialdehyden geeignet sind, werden an dieser Stelle einige bisher nicht verallgemeinerte Synthesewege aufgeführt.

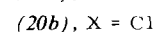
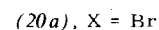
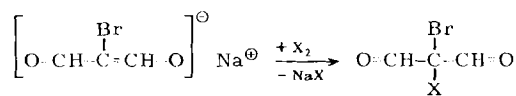


Die erstmalige Darstellung des Brommalondialdehyds (2c) gelang Lespieau<sup>[8]</sup> durch Bromaddition an 1,2-Dibrom-2-methoxy-1-propen. (2c) konnte ebenfalls ausgehend von Propargylaldehyd-diäthylacetal durch Bromaddition (in Chloroform) und Hydrolyse des nicht isolierten Zwischenproduktes (19) erhalten werden<sup>[44]</sup>.

Die erste Synthese des Cyanmalondialdehyds (2e) in Form seines Natriumsalzes gelang durch Kondensation des 3,3-Diäthoxypropionitrils mit Ameisensäureäthylester und Hydrolyse des intermediär gebildeten 2-Formyl-Derivats<sup>[45, 46]</sup>. Die katalytische Hydrierung von Cyanoform (Dicyanketenimin) führte neben anderen Produkten in 50proz. Ausbeute zum 3-Amino-2-formyl-acrylnitril, dessen alkalische Hydrolyse das Natriumsalz des Cyanmalondialdehyds ergab<sup>[47, 48]</sup>.

## 3. Darstellung von Dihalogenmalondialdehyden

Durch Bromierung des Brommalondialdehyd-Natriumsalzes (in CCl<sub>4</sub>) entsteht in 76proz. Ausbeute der Dibrommalondialdehyd (20a)<sup>[32]</sup>. Mit Chlor erhält man den Bromchloromalondialdehyd (20b)<sup>[32]</sup>.

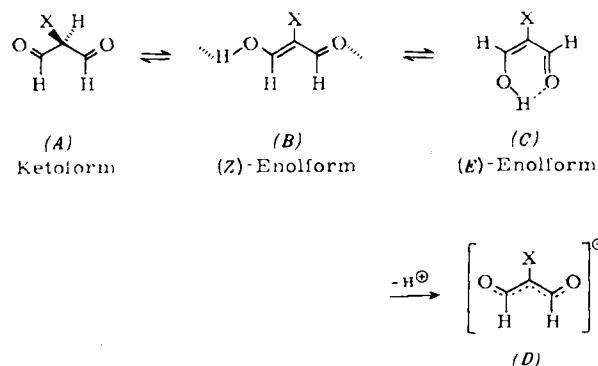


Das Tetraäthylacetal von (20a) ist aus dem Brommalondialdehyd-tetraäthylacetal (7b), R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, durch Reaktion mit

der Additionsverbindung aus Pyridin und Brom mit 60% Ausbeute darstellbar<sup>[28]</sup>. Die zweifache Dehydrohalogenierung dieser Verbindung zum Kohlensuboxid-tetraäthylacetal gelang nicht<sup>[28]</sup>.

#### 4. Feinstruktur der Halogenmalondialdehyde

Die Halogenmalondialdehyde können im Kristall und in Lösung in einer der drei tautomeren Formen (A) bis (C) vorliegen. Vom Brommalondialdehyd (2c) sind Röntgen-Strukturanalysen durchgeführt worden<sup>[49, 50]</sup>, deren wesentliche Ergebnisse in Abb. 1 zusammengefaßt sind<sup>[50]</sup>. Danach hat (2c) im Kristall die durch intermolekulare H-Brückenbindungen stabilisierte (Z)-Enolform (B)<sup>[51]</sup>.



Für das Vorliegen von Enolform (B) auch in Lösung spricht die Summe der folgenden chemischen und spektroskopischen Befunde: a) Lösungen der Halogenmalondialdehyde geben mit wäßriger Eisen(III)-chlorid-Lösung die für enolisierte 1,3-Dicarbonylverbindungen charakteristische Rotviolett-Färbung. b) Wäßrige Lösungen der Halogenmalondialdehyde reagieren sauer; aus Natriumcarbonat wird CO<sub>2</sub> freigesetzt. c) Die IR-Spektren der Halogenmalondialdehyde sind einander sehr ähnlich<sup>[33, 43, 52]</sup>. Für den Brommalondialdehyd liegt eine genaue Analyse des IR-Spektrums vor, die mit der Enolform (B) in Einklang steht<sup>[52]</sup>. Das IR-Spektrum des Brommalondialdehyd-Anions spricht für die Konformation (D) mit C<sub>2v</sub>-

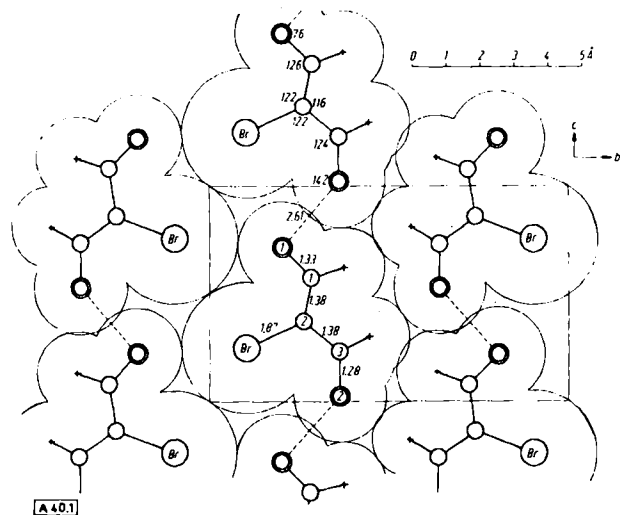


Abb. 1. Bindungslängen, Bindungswinkel und Packung der ebenen Moleküle des Brommalondialdehyds (2c) im Kristall<sup>[50]</sup>. Zellkonstanten: a = 6.490(4); b = 10.830(6); c = 6.392(3) Å; Raumgruppe Cmc2<sub>1</sub>.

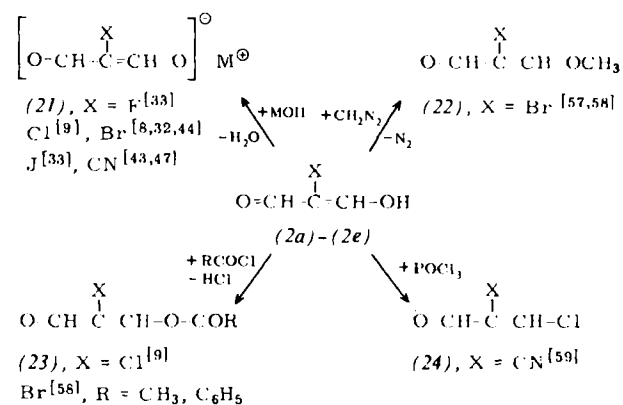
Symmetrie<sup>[52]</sup>, die auch für das Anion des unsubstituierten Malondialdehyds (1) nachgewiesen wurde<sup>[53]</sup>. d) Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Halogenmalondialdehyde (gemessen als ca. 0.2 M Lösung in Trideuterioacetonitril) enthalten ein Singulett bei ca. 5.5–9.5 ppm für das Hydroxyproton und ein einziges Signal für die beiden anderen Protonen bei ca. 8.1–8.9 ppm (Intensitätsverhältnis 1:2)<sup>[33, 43, 54]</sup>. Mit zunehmender Konzentration der Meßlösung wird das OH-Signal zu niedrigerem Feld verschoben<sup>[33, 43]</sup>. Solche Assoziationsverschiebungen sind für intermolekulare H-Brücken charakteristisch. Infolge des raschen Positionswechsels des Hydroxyprotons werden die beiden H-Atome an C<sup>1</sup> und C<sup>3</sup> gleichwertig und geben Anlaß zu nur einem Signal, das im Falle des Fluormalondialdehyds durch Kopplung mit dem Fluor in ein Dublett aufgespalten wird (<sup>3</sup>J<sub>FH</sub> = 21 Hz). Die Größe dieser Kopplung liegt in einem Bereich, wie er für vicinale *trans*-<sup>19</sup>F-<sup>1</sup>H-Kopplungen in Fluoralkenen typisch ist<sup>[33]</sup>.

Für den Malondialdehyd (1), der in unpolaren Lösungsmitteln (CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) die Form (C), in polaren Lösungsmitteln (H<sub>2</sub>O) die Form (B) hat<sup>[55]</sup>, liegen CNDO/2-Berechnungen vor, die als energetisch günstigsten Zustand Form (C) mit unsymmetrischer intramolekularer H-Brücke favorisieren<sup>[56]</sup>.

#### 5. Synthesen mit Halogenmalondialdehyden

##### 5.1. Darstellung offenkettiger Verbindungen

Daß Halogenmalondialdehyde nicht nur formal als vinyloge Ameisensäuren aufzufassen sind, zeigt sich an typischen Car-



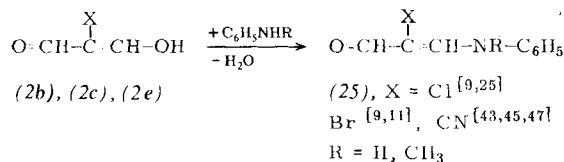
bonsäure-Reaktionen wie der Umsetzung mit Metallhydroxiden zu den Salzen (21), mit Diazomethan zu den vinylogen Estern (22) und mit Säurehalogeniden (in Pyridin) bzw. Phosphorylchlorid zu den vinylogen Carbonsäureanhydriden (23) bzw. Formylchloriden (24).

Die Halogenmalondialdehyde weisen aber auch charakteristische Aldehyd-Reaktionen auf, wie ihre leichte Acetalisierung [(2b)<sup>[13]</sup>, (2c)<sup>[32]</sup>] und viele der im folgenden aufgeführten Reaktionen zeigen.

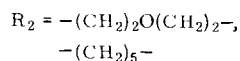
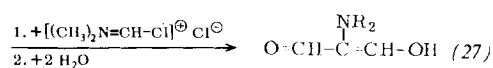
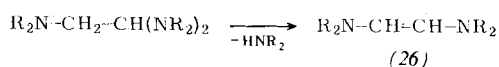
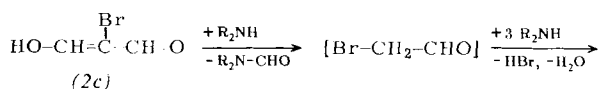
##### 5.1.1. Reaktionen mit Aminen

Mit primären und sekundären aromatischen Aminen setzen sich Halogenmalondialdehyde je nach Reaktionsbedingungen zu vinylogen Formamiden (25) (Monoanilen) oder zu Dianilen um, deren Hydrogenhalogenide (4) jedoch zweckmäßiger aus den Mucohalogensäuren (3) und Anilin dargestellt werden

(vgl. Abschnitt 2.1). Die Feinstrukturuntersuchungen an Lösungen der tautomeriefähigen Mono- und Dianile des Cyanmalondialdehyds weisen in Übereinstimmung mit den bei Malondialdehydanilen erhaltenen Ergebnissen<sup>[60-63]</sup> auf das ausschließliche Vorliegen der Lactam-Form (25), R = H, mit intramolekularer H-Brücke hin<sup>[43]</sup>.

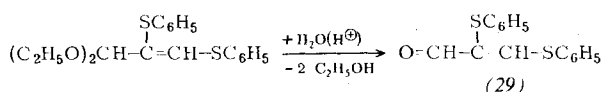
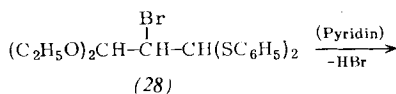
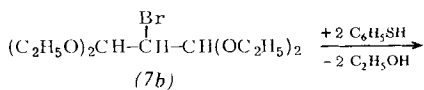


Die Reaktion des Brommalondialdehyds (2c) mit sekundären aliphatischen Aminen (Morpholin, Pyrrolidin) verläuft überraschenderweise anders und stellt einen einfachen Weg zu den Vinylbis(dialkylaminen) (26) dar<sup>[64]</sup>, die wiederum durch Vilsmeier-Formylierung in die Dialkylaminomalondialdehyde (27) überführt werden können<sup>[65]</sup>.

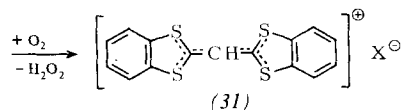
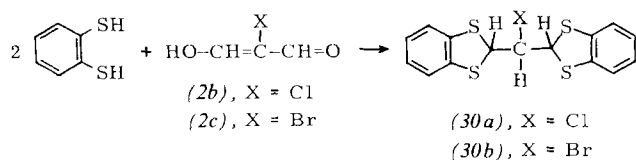


### 5.1.2. Reaktionen mit Thiolen

Bei der Einwirkung von Thiophenol auf Brommalondialdehyd-tetraäthylacetal (7b) entsteht zunächst (28), das durch Pyridin keine normale HBr-Eliminierung zu einem substituierten Ketendithioacetal erfährt<sup>[29]</sup>, sondern unter Wanderung eines Phenylthioesters ein Derivat (29) des (Phenylthio)malondialdehydes ergibt<sup>[66]</sup>.

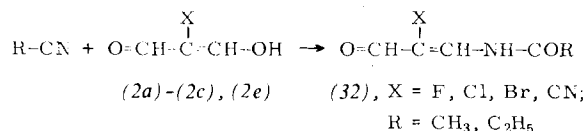


Mit Natrium-4-nitrothiophenolat reagiert Chlormalondialdehyd unter nucleophiler Substitution zum (4-Nitrophenylthio)malondialdehyd<sup>[67]</sup>. Dithiobrenzcatechin gibt mit Chlor- (2b) bzw. Brommalondialdehyd (2c) das Bis(dithioacetal) (30a) bzw. (30b). Beide bilden beim Durchleiten von Luft durch die Lösung in feuchtem Chloroform den Methinfarbstoff (31)<sup>[68]</sup>.



### 5.1.3. Reaktionen mit Nitrilen

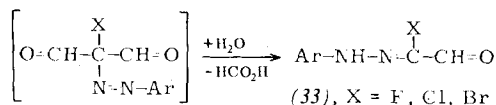
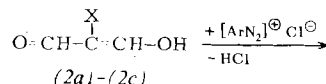
Die Reaktion aliphatischer Nitrile mit Halogenmalondialdehyden verläuft analog der Umsetzung aliphatischer Carbon-



säuren mit Nitrilen<sup>[48]</sup> und stellt einen einfachen Zugang zu den N-(2-Formyl-2-halogenvinyl)carbonsäureamiden (32) dar<sup>[54]</sup>.

### 5.1.4. Reaktionen mit Diazoniumsalzen

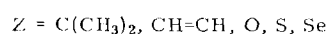
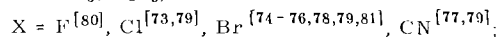
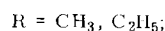
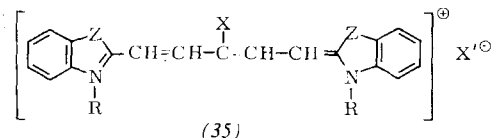
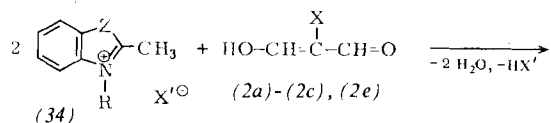
Die als Japp-Klingemann-Reaktion bekanntgewordene Umsetzung aromatischer Diazoniumsalze mit 1,3-Dicarbonylverbindungen führt im Falle der Halogenmalondialdehyde zu den 1-Halogen-1-glyoxal-phenylhydrazonen (33)<sup>[69-72]</sup>, die insektizide und akarizide Eigenschaften besitzen<sup>[70]</sup>.



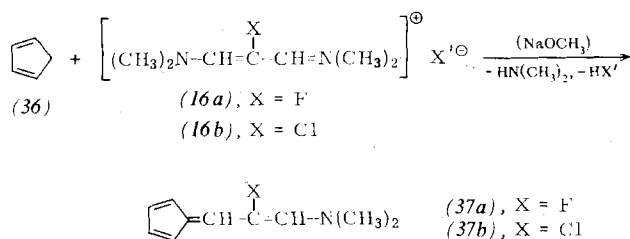
Die tautomeriefähigen Verbindungen (33) liegen in Lösung ausschließlich in der wiedergegebenen offenen Phenylhydrazoneform vor<sup>[72]</sup>.

### 5.1.5. Reaktionen mit CH-aciden Verbindungen

Kondensation der Halogenmalondialdehyde (2), ihrer Dianile (4), ihrer Natriumsalze (21) oder ihrer Acetale (7) mit den

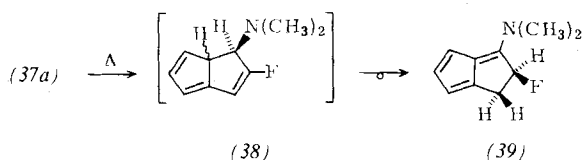


in der Cyaninchemie üblichen heterocyclischen Immoniumsalzen (34) führt zu  $\gamma$ -substituierten Pentamethincyanin-Farbstoffen (35)<sup>[73–81]</sup>, die als Sensibilisatoren photographischer Silberhalogenidschichten<sup>[82]</sup> und als Modellsubstanzen zum Studium des Substituenteneinflusses auf die UV/Vis-Spektren von Polymethinfarbstoffen Bedeutung erlangt haben<sup>[79, 80, 83]</sup>. Bei Kondensationsreaktionen der Halogenmalondialdehyde ist es oft vorteilhaft, anstatt der freien Dialdehyde die 2-Halogen-trimethiniumsalze (16) einzusetzen, deren höheres elektrophiles Potential häufig Reaktionen selbst mit nur schwach CH-aciden Partnern ermöglicht. So sind die 6-(2-Dimethylamino-1-halogenvinyl)fulvene (37) aus (16) und Cyclopentadien leicht zugänglich<sup>[38, 84]</sup>.



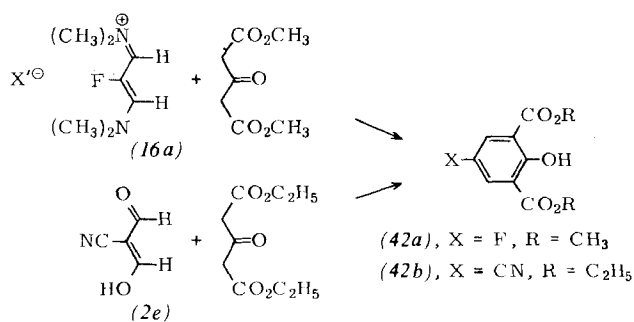
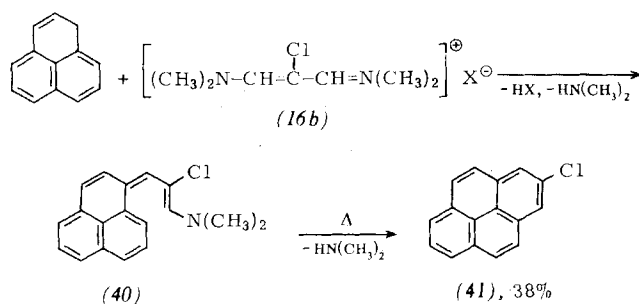
## 5.2. Darstellung carbocyclischer Verbindungen

Das in Abschnitt 5.1.5 aufgeführte 6-(2-Dimethylamino-1-fluorvinyl)fulven (*37a*) unterliegt bei kurzzeitigem Erhitzen in Piperidin einer vermutlich konrotatorisch verlaufenden, electrocyclischen Reaktion zum nicht isolierbaren Zwischenprodukt (*38*), das durch zweifache sigmatrope [1,5]-Wasserstoffverschiebung 3-Dimethylamino-2-fluor-1,2-dihydropentalen (*39*) bildet<sup>[38, 85]</sup>.



Die Reaktion mit der Chlorverbindung (37b) ergibt unter nucleophilem Austausch des Chlors das 2-Piperidino-Derivat<sup>[54]</sup>, das wie (39) als Ausgangsverbindung zur Darstellung einfacherer Pentalene geeignet sein sollte.

Einen zum 2-Chlor-pyren (41) führenden electrocyclischen Ringschluß mit folgender Dimethylamin-Eliminierung beobachtet man beim Erhitzen des aus Phenalen und dem 2-Chlor-trimethiniumsalz (16b) erhaltenen Zwischenproduktes (40)<sup>[40]</sup> – eine Reaktion, die sehr verallgemeinerungsfähig ist<sup>[86]</sup>



Bei der Umsetzung von 1,2,3,3-Tetrachlor-1-propen (*5a*) mit Anthron in konz. Schwefelsäure erfolgt mit dem intermediär aus (*5a*) gebildeten Chlormalondialdehyd (vgl. Abschnitt 2.1) ein Ringschluß zum 2-Chlor-benzanthron<sup>[11]</sup>.

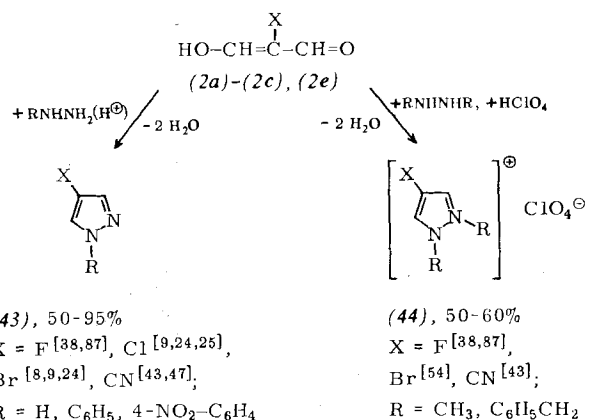
Die elegante Hilla-Sche 4-Nitrophenol-Synthese aus Nitromalondialdehyd und Aceton<sup>[6]</sup> ließ sich bisher nur in zwei Fällen auf (Pseudo-)Halogenmalondialdehyde übertragen: Cyanmalondialdehyd (*2e*) bzw. das 2-Fluor-trimethiniumsalz (*16a*) reagieren mit Acetondicarbonsäureester zu den Phenolen (*42a*)<sup>[38]</sup> bzw. (*42b*)<sup>[43]</sup>.

### 5.3. Darstellung heterocyclischer Verbindungen

Das bei weitem noch nicht ausgeschöpfte synthetische Potential der Halogenmalondialdehyde (und anderer substituierter Malondialdehyde) liegt vor allem bei Heterocyclisierungsreaktionen mit bifunktionellen Reaktionspartnern, die in einfacher Weise die Gewinnung anderweitig oft schwer darstellbarer und pharmakologisch wertvoller, halogensubstituierter Heterocyclus ermöglichen.

### 5.3.1. Synthese fünfgliedriger Heterocyclen

Halogenmalondialdehyde reagieren mit Hydrazin oder Phenylhydrazin in guten Ausbeuten zu 4-Halogen-pyrazolen (43). Lediglich beim Jodmalondialdehyd (2d) erhält man mit Hy-



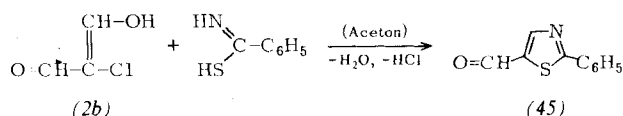
drizin unsubstituiertes Pyrazol, wie überhaupt fast alle Reaktionen des Jodmalondialdehydes mit Nucleophilen von sofortiger Jodausscheidung begleitet sind<sup>[54]</sup>.

Die von *Elguero et al.*<sup>[88]</sup> gefundene Methode zur Darstellung 1,2-dialkylsubstituierter Pyrazoliumsalze (**44**) ließ sich auch auf Halogenmalondialdehyde übertragen<sup>[38, 43, 54, 87]</sup>. 1,2-Diphenyl-pyrazoliumsalze (**44**), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, ließen sich dagegen auf diese Weise nicht gewinnen, da das Hydrazobenzol in

saurer Lösung Benzidiniumlagerung erleidet. Das 4-Brom-1,2-diphenyl-pyrazoliumsalz läßt sich jedoch durch oxidativen Ringschluß des Brommalondialdehyd-dianils mit *N*-Bromsuccinimid darstellen<sup>[89]</sup>.

Mit Sulfanen  $H_2S_x$  ( $x = 2, 3$ ) bilden Chlor- und Brommalondialdehyd in Analogie zu (44) in 10proz. Ausbeute 4-Halogen-1,2-dithioliumsalze<sup>[90]</sup>.

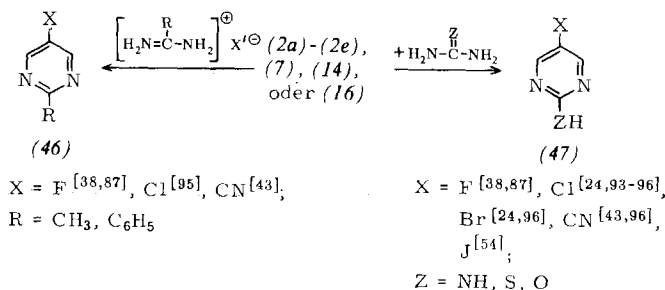
Während bei den vorstehenden Reaktionen das bifunktionelle Nucleophil mit beiden Carbonylgruppen reagiert, erhält man beim Umsatz von Chlormalondialdehyd (2b) mit Thiobenzamid in nahezu quantitativer Ausbeute 2-Phenyl-thiazol-5-carbaldehyd (45), der durch Reaktion nur einer Carbonylgruppe und nucleophilen Austausch des Chloratoms entstanden ist<sup>[91]</sup>.



In ähnlicher Weise bildet sich aus Chlor- oder Brommalondialdehyd und 2,6-Diamino-pyridin der 5-Amino-imidazo[1,2-*a*]pyridin-2-carbaldehyd in 10- bzw. 17proz. Ausbeute<sup>[92]</sup>.

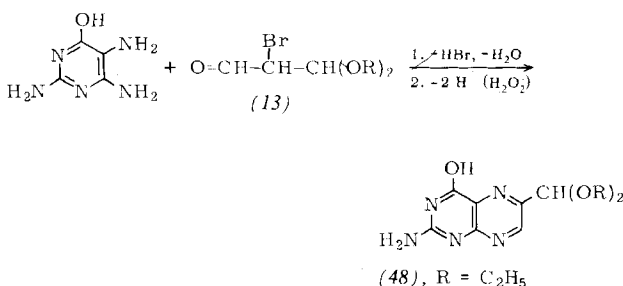
### 5.3.2. Synthese sechsgliedriger Heterocyclen

Von besonderer Bedeutung sind Halogenmalondialdehyde für die Synthese substituierter Pyrimidine (46) und (47). In die Kondensationsreaktionen mit Amidiniumsalzen<sup>[99]</sup> bzw. Harnstoff-Derivaten wurden die freien Halogenmalondialde-



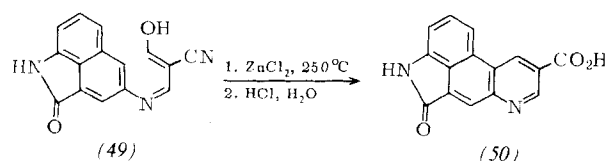
hyde (2a)–(2e)<sup>[24, 38, 87, 93, 94]</sup> und deren Acetale (7)<sup>[24]</sup> in saurem Reaktionsmedium, die 3-Dimethylamino-2-halogenacroleine (14)<sup>[38, 87]</sup> und die 2-Halogen-trimethiniumsalze (16)<sup>[43, 95, 96]</sup> in basischem Reaktionsmedium eingesetzt. Die Ausbeuten schwanken zwischen 20 und 95%.

Nach einem von *Bredereck* et al.<sup>[97]</sup> angegebenen Verfahren lassen sich aus Halogenmalondialdehyd-Derivaten und Formamid auch die an  $\text{C}^2$  unsubstituierten 5-Halogen-pyrimidine wie 5-Brom- (63%)<sup>[22]</sup> und 5-Fluor-pyrimidin (52%)<sup>[38, 87]</sup> synthetisieren.



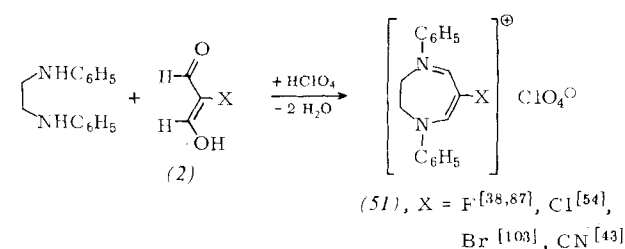
Neuartige Heterocyclen wie 3-Fluor-pyrimido[1,2-*b*]indazol<sup>[38]</sup> und 6-Chlor-selenazolo[3,2-*a*]pyrimidinumsalze<sup>[98]</sup> entstehen aus 3-Amino-indazol und Fluormalondialdehyd bzw. 2-Amino-selenazoliumsalzen und Chlormalondialdehyd. Das Pteridin-Derivat (48), das bei der Umsetzung von Brommalondialdehyd-1,1-diäthylacetal (13),  $\text{X} = \text{Br}$ , mit 2,5,6-Triamino-4-pyrimidinol entsteht, ist ein wertvolles Zwischenprodukt für die Synthese der Folsäure (Pteroylglutaminsäure)<sup>[27, 30]</sup>.

Die aus aromatischen Aminen und Cyanmalondialdehyd (2e) erhältlichen Monoanile (25),  $\text{X} = \text{CN}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ <sup>[43, 45, 47]</sup> lassen sich unter drastischen Reaktionsbedingungen zu 3-Chinolin-carbonitrilen cyclisieren<sup>[45, 100, 101]</sup>. So ergibt das aus (2e) und Anilin leicht zugängliche Monoanil beim Erhitzen mit wasserfreiem Zinkchlorid auf 300°C ein Gemisch aus 3-Chinolin-carbonitril und -carbamid<sup>[45]</sup>. Die Anwendung dieser Reaktion auf das Cyanmalondialdehydmonoanil (49) des 2-Amino-naphthostyrls<sup>[45]</sup> und anderer komplizierter Amino<sup>[100, 101]</sup> führt zu Chinolinverbindungen wie (50), die als Zwischenprodukte bei der Synthese einiger Lysergsäure-Derivate Bedeutung erlangt haben.



### 5.3.3. Synthese siebengliedriger Heterocyclen

Das von *Wanzlick*<sup>[102]</sup> als Reagens zum Nachweis von Aldehyden eingeführte 1,2-Dianilino-äthan setzt sich mit substituierten Malondialdehyden nicht wie erwartet zu Imidazolidinen um, sondern bildet die 1*H*-2,3-Dihydro-1,4-diazepiniumsalze (51) (vgl. auch<sup>[104]</sup>).



Entsprechend reagiert Brommalondialdehyd mit *o*-Phenylen-diamin zu einem 3-Brom-1,5-benzodiazepin<sup>[105, 106]</sup>.

Eingegangen am 30. Juli 1974 [A 40]

- [1] Synthesen mit substituierten Malondialdehyden. 21. Mitteilung. – 20. Mitteilung: C. Reichardt u. E.-U. Wirthwein, Chem. Ber. 107, 3454 (1974).
- [2] S. Dähne, Z. Chem. 5, 441 (1965).
- [3] R. Hüttel, Ber. Deut. Chem. Ges. 74, 1825 (1941).
- [4] L. Claisen, Ber. Deut. Chem. Ges. 36, 3664 (1903).
- [5] Neuere Übersichten über den Malondialdehyd: a) F. Mashio u. Y. Kimura, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi 19, 647 (1961); Chem. Abstr. 55, 25747 (1961); b) T. W. Kwon, Hwahak Kwa Kongop Ui Chinbo 8, 137 (1968); Chem. Abstr. 70, 67472u (1969).
- [6] H. B. Hill u. C. R. Sanger, Ber. Deut. Chem. Ges. 15, 1906 (1882); H. B. Hill u. J. Torrey, ibid. 28, 2597 (1895); neuere Übersicht über den Nitromalondialdehyd: P. E. Fanta u. R. A. Stein, Chem. Rev. 60, 261 (1960).

- [7] H. Simonis, Ber. Deut. Chem. Ges. 34, 509 (1901).
- [8] R. Lespieau, C. R. Acad. Sci. 133, 538 (1901); Chem. Zbl. 1901 II, 1044; Bull. Soc. Chim. Fr. 25, 1062 (1901).
- [9] W. Dieckmann u. L. Platz, Ber. Deut. Chem. Ges. 37, 4638 (1904).
- [10] H. J. Prins, DRP 261 689 (1912); Chem. Zbl. 1913 II, 394; J. Prakt. Chem. [2] 89, 414 (1914); vgl. auch Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl., Bd. 7/1, Thieme, Stuttgart 1954, S. 119.
- [11] I. M. Heilbron, R. N. Heslop u. F. Irving, J. Chem. Soc. 1936, 781.
- [12] G. R. Clemo u. N. Legg, J. Chem. Soc. 1947, 539.
- [13] J. W. Cornforth, E. Fawaz, L. J. Goldworthy u. R. Robinson, J. Chem. Soc. 1949, 1549.
- [14] H. Khalaf, Tetrahedron Lett. 1971, 4239.
- [15] E. Kobayashi, Jap. Pat. 2169 (1956); Mitsubishi Chemical Industries Co.; Chem. Abstr. 51, 9677 g (1957).
- [16] S. Hattori, T. Minagawa, A. Yusa u. E. Kobayashi, Yakugaku Zasshi 82, 265 (1962); Chem. Abstr. 58, 439 (1963).
- [17] L. A. Janonskaja, S. S. Jufit u. V. F. Kučerov, Izv. Akad. Nauk SSSR 1960, 1246; Chem. Abstr. 54, 24452 (1960).
- [18] L. S. Povarov, Usp. Khim. 34, 1489 (1965); Russ. Chem. Rev. 34, 639 (1965); dort weitere Literatur.
- [19] V. V. Mežerickij, E. P. Olechnovič u. G. N. Dorofeenko, Usp. Khim. 42, 896 (1973); Russ. Chem. Rev. 42, 392 (1973).
- [20] R. F. Kleinschmidt, Franz. Pat. 980 968 (1949), General Aniline and Film Corp.; Chem. Zbl. 1952, 3405; vgl. auch die verbesserte Vorschrift von B. Eistert u. F. Haupter, Chem. Ber. 93, 264 (1960).
- [21] E. Kobayashi u. A. Yusa, Yakugaku Zasshi 82, 451 (1962); Chem. Abstr. 58, 4552 f (1963).
- [22] H. Bredereck, F. Effenberger u. E. H. Schweizer, Chem. Ber. 95, 803 (1962).
- [23] P. Pino, F. Piacenti u. G. Fatti, Gazz. Chim. Ital. 90, 356 (1960).
- [23a] Vgl. auch die Darstellung von 3-Alkoxy-2-brom-acroleinen durch Bromierung von 1,1,3,3-Tetraalkoxypropanen und nachfolgendes Erhitzen: J. A. Kirby, DBP 2351 376 (1974), Eli Lilly and Co.; Chem. Abstr. 81, 13116 q (1974).
- [24] A. P. Skoldinov u. T. V. Protopopova, UdSSR-Pat. 121 444 (1959); Chem. Abstr. 54, 5474 (1960); Zh. Obshch. Khim. 29, 3982 (1959); Chem. Abstr. 54, 20869 (1960); T. V. Protopopova, V. T. Klimko u. A. P. Skoldinov, Khim. Nauka Prom. 4, 805 (1959); Chem. Abstr. 54, 11036 (1960).
- [25] S. Olsen, L. Kühn u. C.-D. Friedberg, Chem. Ber. 81, 540 (1948).
- [26] Merck and Co., Inc., Brit. Pat. 785 351 (1957); Chem. Abstr. 52, 5452 (1958).
- [27] M. Slettinger, D. Reinhold, J. Grier, M. Beachem u. M. Tishler, J. Amer. Chem. Soc. 77, 6365 (1955); M. Slettinger u. M. Tishler, US-Pat. 2821 527 (1958) und 2821 558 (1958), beide Merck and Co., Inc.; Chem. Abstr. 52, 11972 (1958).
- [28] S. M. McElvain u. L. R. Morris, J. Amer. Chem. Soc. 73, 206 (1951).
- [29] E. Rothstein u. R. Whiteley, J. Chem. Soc. 1953, 4012.
- [30] J. N. Wells u. M. S. Strahl, J. Pharm. Sci. 60, 533 (1971); Chem. Abstr. 74, 141701 u (1971).
- [31] A. N. Stavrovskaja, T. V. Protopopova, R. Ja. Popova u. A. P. Skoldinov, Zh. Org. Khim. 4, 1194 (1968); Chem. Abstr. 69, 66856 q (1968).
- [32] S. Trofimenko, J. Org. Chem. 28, 3243 (1963).
- [33] C. Reichardt u. K. Halbritter, Liebigs Ann. Chem. 737, 99 (1970).
- [34] Z. Arnold, Collect. Czech. Chem. Commun. 26, 3051 (1961); 30, 2125 (1965).
- [35] C. Reichardt u. K. Halbritter, DBP 2017 010 (1971), Schering AG; Chem. Abstr. 76, 24691 w (1972).
- [36] H. R. Hensel, Chem. Ber. 97, 96 (1964).
- [37] K. Hafner u. M. Neuenschwander, Angew. Chem. 80, 443 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 459 (1968); H.-J. Gais, K. Hafner u. M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta 52, 2641 (1969).
- [38] C. Reichardt u. K. Halbritter, Liebigs Ann. Chem. 1975, im Druck; K. Halbritter, W.-D. Kermer u. C. Reichardt, Angew. Chem. 84, 68 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 62 (1972).
- [39] N. V. Kuznecov u. I. I. Krasavcev, UdSSR-Pat. 403 666 (1973); Chem. Abstr. 80, 47458 x (1974).
- [40] C. Jutz, R. Kirchlechner u. H.-J. Seidel, Chem. Ber. 102, 2301 (1969).
- [41] J. Kučera u. Z. Arnold, Collect. Czech. Chem. Commun. 32, 1704 (1967).
- [42] C. Reichardt u. W.-D. Kermer, Synthesis 1970, 538.
- [43] C. Reichardt u. W.-D. Kermer, unveröffentlicht; W.-D. Kermer, Dissertation, Universität Marburg 1972.
- [44] J. Grard, C. R. Acad. Sci. 190, 187 (1930); Chem. Zbl. 1930 I, 2389; Ann. Chim. Phys. [10] 13, 336 (1930); Chem. Zbl. 1930 II, 542.
- [45] F. C. Uhle u. W. A. Jacobs, J. Org. Chem. 10, 76 (1945); vgl. die verbesserte Darstellungsmethode von G. A. Swan u. D. Wright, J. Chem. Soc. 1956, 1549.
- [46] Sandoz Ltd., Brit. Pat. 759 105 (1956); Chem. Abstr. 51, 10590 (1957).
- [47] S. Trofimenko, J. Org. Chem. 28, 2755 (1963).
- [48] F. C. Schaefer in Z. Rapport: The Chemistry of the Cyano Group. Interscience, New York 1970, S. 246.
- [49] B. Aurivillius u. G. Lundgren, Acta Chem. Scand. 9, 912 (1955); 18, 1642 (1964); zur Kritik dieser Röntgen-Strukturanalyse vgl. O. Kennard et al.: Molecular Structure and Dimensions. International Union of Crystallography 1972, Vol. A 1, S. 44, Nr. 5.2.
- [50] R. Allmann u. A. Kutoglu, Marburg 1974, unveröffentlicht.
- [51] Auch der Hydroxymalondialdehyd hat eine analoge Kristallstruktur: D. Semmingsen, Acta Chem. Scand. B 28, 141 (1974).
- [52] W. O. George u. V. G. Mansell, Spectrochim. Acta A 24, 145 (1968).
- [53] N. Bacon, W. O. George u. B. H. Stringer, Chem. Ind. (London) 1965, 1377.
- [54] C. Reichardt u. K. Halbritter, unveröffentlicht.
- [55] W. O. George u. V. G. Mansell, J. Chem. Soc. B 1968, 132.
- [56] P. Schuster, Chem. Phys. Lett. 3, 433 (1969); Z. Chem. 13, 41 (1973).
- [57] B. Eistert, Ark. Kemi 2, 129 (1950).
- [58] M. F. Sostakovskij, N. V. Kuznecov u. C. M. Yang, Izv. Akad. Nauk SSSR 1961, 1685; Chem. Abstr. 56, 5808 (1962).
- [59] K. Friedrich u. H. K. Thieme, Synthesis 1973, 111.
- [60] J. Dabrowski, J. Mol. Struct. 3, 227 (1969).
- [61] E. Daltrozzo u. K. Feldmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 1140 (1968).
- [62] J. S. Walia, A. S. Walia u. L. J. Guillot, Chem. Ind. (London) 1972, 933.
- [63] H.-H. Limbach u. W. Seiffert, Tetrahedron Lett. 1972, 371; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 532 (1974).
- [64] L. Duhamel, P. Duhamel u. V. Truxillo, C. R. Acad. Sci. C 275, 225 (1972).
- [65] C. Reichardt u. K. Schagerer, Angew. Chem. 85, 346 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 323 (1973).
- [66] W. E. Parham u. J. Heberling, J. Amer. Chem. Soc. 77, 1175 (1955).
- [67] M. Yanagita u. R. Futaki, Yakugaku Zasshi 72, 236 (1952); Chem. Abstr. 47, 6424 (1953).
- [68] O. Neunhoeffer u. A. Nowak, Naturwissenschaften 45, 491 (1968).
- [69] W. Dieckmann u. L. Platz, Ber. Deut. Chem. Ges. 38, 2986 (1905).
- [70] W. Draber, K. H. Büchel, I. Hamann u. G. Unterstenhöfer, Südafrik. Pat. 6903 968 (1970), Bayer AG; Chem. Abstr. 73, 45 130 r (1970).
- [71] M. O. Lozinskij u. A. A. Gerskovič, Zh. Org. Khim. 8, 785 (1972); Chem. Abstr. 77, 19303 n (1972).
- [72] C. Reichardt u. K. Halbritter, Chem. Ber. 106, 1661 (1973).
- [73] I. M. Heilbron u. F. Irving, Brit. Pat. 353 889 (1930), Imperial Chemical Industries, Ltd.; Chem. Zbl. 1931 II, 3669; S. Beattie, I. M. Heilbron u. F. Irving, J. Chem. Soc. 1932, 260.
- [74] Z. P. Sytnik u. B. S. Steingardt, J. Appl. Chem. SSSR 9, 1842 (1936); Chem. Abstr. 31, 2609 (1937).
- [75] A. T. Troščenko, J. Gen. Chem. SSSR 9, 1661 (1939); Chem. Abstr. 34, 3739 (1940).
- [76] L. G. S. Brooker, US-Pat. 2189 599 (1940), Eastman Kodak Co.; Chem. Abstr. 34, 4003 (1940).
- [77] F. P. Doyle, Brit. Pat. 640 127 (1950), Ilford Ltd.; Chem. Abstr. 45, 6519 (1951).
- [78] M. Koral, A. Leifer, D. Bonis, M. Collins, P. Dougherty, A. J. Fusco u. J. E. LuValle, J. Chem. Eng. Data 10, 67 (1965); Chem. Abstr. 62, 7901 (1965).
- [79] C. Reichardt, Liebigs Ann. Chem. 715, 74 (1968).
- [80] C. Reichardt u. K. Halbritter, Chem. Ber. 104, 822 (1971).
- [81] E. P. Šelkina u. A. V. Kazymov, Zh. Org. Khim. 8, 635 (1972); Chem. Abstr. 77, 50119 f (1972).
- [82] F. M. Hamer in A. Weissberger: The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Bd. 18. Interscience, New York 1964.
- [83] C. Reichardt u. W. Mormann, Chem. Ber. 105, 1815 (1972).
- [84] C. Reichardt, Vortrag am 19. Mai 1972 in Wien; vgl. Allg. Prakt. Chem. 23, 90 (1972).
- [85] Solche intramolekularen Ringschlussreaktionen zu Dihydropentalen-Derivaten sind auch mit anderen 6-(2-Aminovinyl)fulven-Derivaten beschrieben worden: a) R. Kaiser u. K. Hafner, Angew. Chem. 82, 877 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 892 (1970); b) C. Reichardt u. P. Miederer, Liebigs Ann. Chem. 1973, 750.



- [86] C. Jutz u. R. M. Wagner, *Angew. Chem.* 84, 299 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 315 (1972); C. Jutz u. E. Schweiger, *Chem. Ber.* 107, 2383 (1974).
- [87] C. Reichardt u. K. Halbritter, DBP 2016990 (1971), Schering AG; *Chem. Abstr.* 76, 46229d (1972).
- [88] J. Elguero, R. Jacquier u. D. Tizane, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 1687.
- [89] B. Hirsch u. W.-D. Kaiser, *Z. Chem.* 7, 364 (1967).
- [90] M. Schmidt u. H. Schulz, *Z. Naturforsch.* 23b, 1540 (1968).
- [91] A. Silberg, A. Benkö u. G. Csodassy, *Chem. Ber.* 97, 1684 (1964).
- [92] O. Ceder, K. Rosen u. J. F. Witte, *Acta Chem. Scand.* 27, 1817 (1973).
- [93] M. E. Hultquist, R. O. Roblin, P. S. Winnek u. J. P. English, *J. Amer. Chem. Soc.* 64, 570 (1942); M. E. Hultquist, US-Pat. 2436360 (1948), American Cyanamide Corp.; *Chem. Abstr.* 42, 3438 (1948).
- [94] S. Yanagita, *Jap. Pat.* 6728 (1951); *Chem. Abstr.* 47, 11262c (1953).
- [95] R. M. Wagner u. C. Jutz, *Chem. Ber.* 104, 2975 (1971).
- [96] A. Holý u. Z. Arnold, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 38, 1371 (1973).

- [97] H. Brederick, R. Gompper, H. G. v. Schuh u. G. Theilig in W. Foerst: *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie*. Bd. III, Verlag Chemie, Weinheim 1961, S. 163.
- [98] V. I. Šeiko u. V. A. Čuiguk, *Ukr. Khim. Zh.* 39, 956 (1973); *Cheminform* 1973-50-382.
- [99] Übersicht bei M. Miocque, C. Fauran u. A. Y. Le Cloarec, *Ann. Chim. (Paris)* 7, 89 (1972); *Chem. Abstr.* 77, 61847i (1972).
- [100] W. G. H. Edwards u. V. Petrow, *J. Chem. Soc.* 1954, 2853.
- [101] Sandoz Ltd., *Brit. Pat.* 759105 (1956); *Chem. Abstr.* 51, 10590 (1957).
- [102] H.-W. Wanzlick u. W. Löchel, *Chem. Ber.* 86, 1463 (1953).
- [103] B. Eistert u. F. Haupter, *Chem. Ber.* 93, 264 (1960).
- [104] C. Reichardt, *Liebigs Ann. Chem.* 746, 207 (1971).
- [105] W. Ruske u. E. Hüfner, *J. Prakt. Chem.* 18, 156 (1962).
- [106] Übersicht bei G. A. Archer u. L. H. Sternbach, *Chem. Rev.* 68, 747 (1968).

## ZUSCHRIFTEN

### Chemilumineszenz der Abgase einer Verbrennungskraftmaschine

Von Joachim Stauff und Hartmut Fuhr<sup>[\*]</sup>

Bisher haben nur wenige Arbeiten<sup>[1, 2]</sup> die Möglichkeit diskutiert, daß Luftverunreinigungen in elektronisch angeregten Zuständen emittiert werden. Andererseits beschreiben Arbeiten über eine „Photochemie ohne Licht“<sup>[3]</sup> Effekte bei der Einwirkung von Molekülen, die durch chemische Reaktionen elektronisch angeregt wurden, auf andere Moleküle im Grundzustand, die normalerweise nur bei Bestrahlung des Reaktionsgemischs mit sichtbarem oder ultraviolett Licht auftreten. Wir fanden jetzt, daß im Abgas einer Verbrennungskraftmaschine (Otto-Motor) elektronisch angeregte Moleküle enthalten sind.

Wir benutzten ein Notstromaggregat mit einer Einzylinder-Briggs + Stratton-Viertakt-Maschine von 164 cm<sup>3</sup> Hubraum, die mit Normalbenzin betrieben wurde. Der angekoppelte Generator erzeugte Strom bis zu 1500 Watt. Verschiedene Belastungen konnten durch Einschalten verschieden großer Widerstände in den Generatorstromkreis erzeugt werden. Das Abgas passierte zunächst den zum Aggregat gehörenden Auspufftopf und wurde dann in ein Beobachtungssystem geleitet, das aus auswechselbaren Pyrex-Schliffrohren mit einem Durchmesser von 5 cm bestand. Die Lumineszenz wurde senkrecht zur Richtung des Gasstroms mit einem rot empfindlichen Photomultiplier (RCA 7265) mit anschließender Gleichstromverstärkung beobachtet.

Unmittelbar nach dem Start des Motors trat nur geringe Lumineszenz auf. Ihre Intensität nahm mit der Zeit zu und hing von der Belastung der Maschine ab. Nach Abschalten der Maschine verblieb ein 40 min andauerndes Nachleuchten. Spülung der Pyrex-Rohre mit N<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub> hatte keinen Einfluß auf Intensität und Abklinggeschwindigkeit. Die Intensität steigt auf das 10- bis 20fache, wenn man das Abgas gegen eine im Winkel von 45° zur Strömungs- und Beobachtungsrichtung angebrachte Glasplatte strömen läßt. Die Abklingkurve der Lumineszenz gehorcht einer Kinetik 1. Ordnung mit einer Konstante von etwa 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> und einer Lebensdauer von 10<sup>3</sup> s (16 min). Die Lumineszenzintensität nimmt zunächst exponentiell, dann in geringerem Maß mit der Belastung des Motors zu.

Wahrscheinlich ist das energiereiche Verbrennungsprodukt Bestandteil der Rußpartikeln oder Teertröpfchen, die sich auf der Glasplatte oder an den Rohrwänden niederschlagen. Wird das Abgas-Aerosol durch ein Rohr mit sechs Abknickungen von je 90° geleitet, so wird keine Lumineszenz beobachtet. Mit einem Satz Kantenfilter ließ sich die spektrale Verteilung der Lumineszenz in groben Umrissen bestimmen. Das Maximum der Emission liegt zwischen 420 und 470 nm, was auf ein bemerkenswert hohes Energieniveau der lichterzeugenden Reaktion hinweist.

Extrahiert man die Ruß- oder Teer-Abscheidung auf der Glasplatte mit n-Heptan oder Benzol, so zeigen Fluoreszenzspektren dieser Extrakte Maxima im gleichen Bereich wie das Lumineszenzspektrum. Leitet man den Abgasstrom durch eine Lösung von 9,10-Diphenylanthracen in Dibutylphthalat, so beobachtet man eine Verstärkung der Lumineszenz um den Faktor 20 bis 30. Der gleiche Effekt trat mit Chlorophyll a in Dibutylphthalat und mit Rubren in Benzol auf.

Diese Beobachtungen zeigen, daß photodynamischen Effekten mehr Aufmerksamkeit entgegengebracht werden müßte, zumal bekannt ist, daß die carcinogene Wirkung elektronisch angeregter Moleküle wesentlich stärker ist als im Grundzustand<sup>[4]</sup>.

Leitet man den Abgasstrom durch eine Lösung von 9,10-Diphenylanthracen in Dibutylphthalat, so beobachtet man eine Verstärkung der Lumineszenz um den Faktor 20 bis 30. Der gleiche Effekt trat mit Chlorophyll a in Dibutylphthalat und mit Rubren in Benzol auf.

Diese Beobachtungen zeigen, daß photodynamischen Effekten mehr Aufmerksamkeit entgegengebracht werden müßte, zumal bekannt ist, daß die carcinogene Wirkung elektronisch angeregter Moleküle wesentlich stärker ist als im Grundzustand<sup>[4]</sup>.

Eingegangen am 24. Oktober 1974 [Z 128]

[\*] Prof. Dr. J. Stauff und Dr. H. Fuhr  
Institut für physikalische Biochemie und Kolloidchemie der Universität  
6 Frankfurt/M.-Niederrad 1, Sandhofstraße 3

- [1] J. Stauff, G. Reske u. I. Simo, *Z. Naturforsch.* 28c, 469 (1973).
- [2] H. H. Seliger, W. H. Biggley u. J. P. Hamman, *Science* 185, 253 (1974).
- [3] E. H. White, J. Wielko u. D. F. Roswell, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 5194 (1969).
- [4] L. Santamaria, G. G. Giordano, M. Alfisi u. F. Cascione, *Nature* 210, 824 (1966).