

3.5-Dinitro-benzoat des *racem.* Carbinols: Die Umsetzung erfolgt in Pyridin mit 3.5-Dinitro-benzoylchlorid unter Kühlung. Schmp. 98°. Ausb. 50% d. Theorie.

$C_{17}H_{20}O_6N_2$ (348.3) Ber. N 8.04 Gef. N 7.89

Isomere, aktive 1.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.2]-hexan-carbonsäure-(2): Bei dem Versuch, die optisch aktive Säure nach Curtius abzubauen, bildet sich neben einer geringen Menge eines primärenamins – die isomere Säure.

1.7 g *d*-1.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.2]-hexan-carbonsäure-(2) werden in 5 cm konz. Schwefelsäure gelöst und mit 20 cm Chloroform überschichtet. Bei 45° werden unter kräftigem Rühren anteilweise insgesamt 0.8 g Natriumazid zugesetzt; vor Zugabe einer weiteren Menge wird jeweils die kräftige Gasentwicklung abgewartet. Das Reaktionsgemisch wird hierauf auf Eis gegossen und das Chloroform mit Wasserdampf abgetrieben. Der wäbr. Lösung, die alkalisch gestellt worden war, werden mit Äther die basischen Anteile entzogen. Säuert man dann die wäbr. Phase kräftig an, so scheidet sich eine farblose Säure ab, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus verd. Essigsäure bei 82° schmilzt. Die Mischprobe mit der Ausgangssäure liegt bei 68°.

$[\alpha]_D^{20}$: -28.7° (2-dm-Rohr, $c = 1.3$ in Chloroform)

$C_{10}H_{16}O_2$ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 7.74 H 9.48

Aus dem Ätherextrakt mit den basischen Anteilen lassen sich 65 mg einer piperidinartig riechenden Verbindung herausarbeiten, die eine positive Isonitrilreaktion gibt.

136. Bernd Eistert, Friedrich Arnemann¹⁾ und Fritz Haupter²⁾: Versuche mit Triose-Redukton

[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt]

(Eingegangen am 13. April 1955)

*Meinem verehrten Lehrer und Freund, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Fritz Arndt,
zum 70. Geburtstag gewidmet*

Das Triose-Redukton $OCH-C(OH)=CH(OH)$ verhält sich gegen aromatische primäre und sekundäre Amine als α -Oxy-malondialdehyd, indem es je nach den Reaktionsbedingungen Monoanile, Dianilsalze oder Dianilsalze bildet. Die Konstitution und die wechselseitigen Umwandlungen dieser „Anile“ werden besprochen. In den „Anilen“ läßt sich die noch vorhandene Oxygruppe acylieren und methylieren, wobei man die entsprechenden „Anile“ der Acyloxy-malondialdehyde bzw. des Methoxy-malondialdehyds erhält.

Durch Umsetzen des Methyläthers bzw. der Acyl-Derivate des Triose-Reduktons mit aromatischen Aminen und Mineralsäure zu Dianilsalzen wurde erwiesen, daß der mit Diazomethan erhaltene Monomethyläther ein Oxy-methylenäther $OCH-C(OH)=CH-OCH_3$ ist, während die aus Redukton-natrium und Carbonsäurechloriden erhältlichen Acyl-Derivate Acyloxy-malondialdehyde sind.

Die Farbreaktionen der untersuchten Verbindungen mit Eisen-(III)-chlorid bestätigen die Konstitutionen.

Die Versuche, über die wir im folgenden berichten, bilden die Fortsetzung von Arbeiten, die der eine von uns³⁾ in den Jahren 1949 und 1951 in Stockholm als Gast von Hrn. Prof. Dr. Hans von Euler in dessen Institut beginnen

¹⁾ Aus der Dissertat. Darmstadt, 1955.

²⁾ Diplomarb. Darmstadt, 1955.

³⁾ a): B. Eistert, Ark. Kem. 2, No. 6, 130 [1950]; b): B. Eistert u. H. Hasselquist, ebenda 4, No. 12, 233 [1952].

durfte. Wir danken Hrn. Prof. von Euler auch an dieser Stelle herzlichst, daß er sich mit der Weiterführung der Arbeit in Darmstadt einverstanden erklärte.

Das von H. von Euler und C. Martius⁴⁾ aus alkalischen Abbaulösungen von Zuckern erstmals in reiner Form isolierte⁵⁾ Triose-Redukton ist die Enol-Form des Oxy-malondialdehyds I ($X=OH$). Man kann es gemäß dieser Formel einerseits als das Oxymethylen-Derivat des Glykolaldehyds, andererseits als das „Oxyvinyl-Homologe“ der Ameisensäure auffassen, von der es sich formal durch Einfügen der Oxyvinyl-Gruppe $-C(OH)=CH-$ zwischen die $O=C-$ und die $-OH$ -Gruppe ableiten läßt.

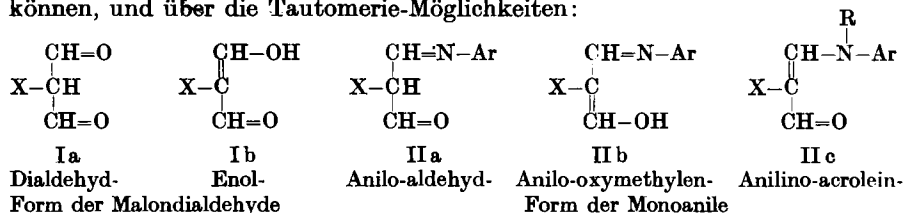
In diesen formalen Beziehungen erblicken wir den Schlüssel zum Verständnis der meisten Reaktionen des Triose-Reduktons (soweit es sich nicht um sein Reduktionsvermögen handelt, das auf der Endiol-Gruppe $-C(OH)=C(OH)-$ beruht):

Von seinen beiden Dissoziationskonstanten wurde bisher nur die erste exakt gemessen^{4,6)} ($K_1=1.17 \cdot 10^{-5}$). Man wird sie ohne weiteres der endständigen („Oxymethylen-“ oder „Carbonsäure-“) Oxygruppe zuschreiben. Die der mittelständigen („alkoholischen“) Oxygruppe schätzen wir auf $K_2 \approx 10^{-12}$.

Als Oxyvinyl-Homologes einer Carbonsäure reagiert das Triose-Redukton ebensowenig wie z. B. die Ameisensäure unter Bildung eines einfachen Semi-carbazons oder Phenylhydrazons mit den betreffenden Aldehyd-Reagenzien⁷⁾; dagegen bildet es, wie andere Malondialdehyde, mit aromatischen Aminen Mono- und Dianile bzw. die Salze der letzteren. Mit dieser „Anil“-Bildung haben wir uns zunächst beschäftigt.

1. Die Umsetzung des Triose-Reduktons mit aromatischen Aminen

Das folgende Formelschema gibt einen Überblick über die verschiedenen „Anile“, die sich aus Malondialdehyden I und aromatischen Aminen bilden können, und über die Tautomerie-Möglichkeiten:

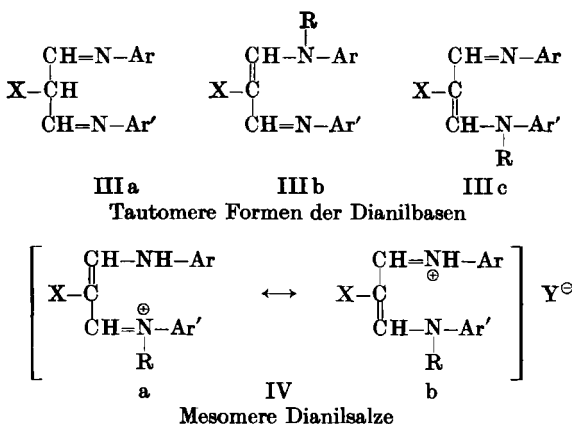


⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 505, 73 [1933].

⁵⁾ Die bereits von E. Péligot (C. R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. 5, 26 [1837]) aus Glucose mit Calciumhydroxyd erhaltene, von J. B. Dumas (ebenda 7, 106 [1838]) als „acide glucinique“ bezeichnete saure Verbindung, die im Bd. I des „Beilstein“ als „Glycinsäure“ unbekannter Konstitution registriert wird, aber bereits von E. K. Nelson u. C. A. Browne (J. Amer. chem. Soc. 51, 830 [1929]) in krist. Form vom Schmp. ca. 110° (Zers.) gewonnen und als $C_3H_4O_3$ analysiert wurde, war nach L. Sattler u. F. W. Zerban (Sugar 1947, 26; dort weitere Lit.) unreines Triose-Redukton. — Dagegen ist der Oxybrenztraubenaldehyd $HO-CH_2-CO-CHO$ nicht identisch mit dem isomeren Triose-Redukton (F. Petuely, Mh. Chem. 83, 83 [1952]). Wir werden auf die Isomerisierung des Oxybrenztraubenaldehyds in einer späteren Arbeit zu sprechen kommen.

⁶⁾ G. Carpéni, C. R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. 202, 1065 [1936].

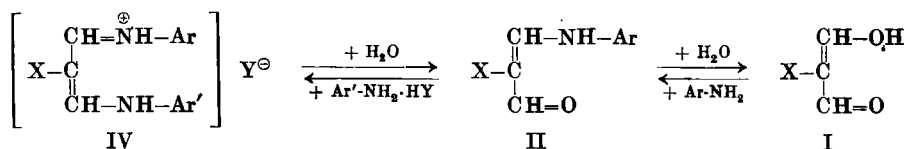
⁷⁾ H. von Euler u. H. Hasselquist, Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 26, No. 25, 9 [1949].



In diesem Schema sind die Stereomerie- und Chelatisierungsmöglichkeiten nicht berücksichtigt.

Die Monoanile IIa sind tautomer mit der Anilo-oxymethylen-Form IIb, die man als vinylen-homologes Imidol bezeichnen kann, und mit der Anilino-acrolein-Form IIc (R=H), die ein vinylen-homologes Carbonsäure-anilid ist. Die Dianile IIIa sind tautomer mit den vinylen-homologen Amidinen IIIb und IIIc (R=H). Von ihnen ist daher zu erwarten, daß sie, wie die Amidine selbst, relativ starke 1-wertige Basen sind und mit einem Äquivalent Mineralsäure die mesomeren vinylen-homologen Amidiniumsalze IVa \leftrightarrow b bilden, welche den Charakter von Trimethin-Farbstoffen haben müssen.

Alle drei Arten von „Anilen“ II, III und IV kennt man schon lange vom Chlor- und vom Brom-malondialdehyd (X = Cl bzw. Br). W. Dieckmann und L. Platz⁸⁾ konnten besonders im Falle des Chlor-malondialdehyds die folgenden, reversiblen Umwandlungen verwirklichen:



Beim Eintragen des intensiv gelben Dianilsalzes IV (X=Y=Cl, Ar=Ar'=C₆H₅) in viel siedendes Wasser erfolgt über die Dianilbase III hinweg Hydrolyse zum fast farblosen Monoanil II, das teilweise weiter bis zum Malondialdehyd I gespalten wird; die Spaltung II \rightarrow I wird durch Alkalilauge erleichtert, wobei sich das Enolat bildet. Der Aldehyd I kondensiert sich in der Kälte in schwach saurem Medium mit 1 Mol. Anilin wieder zum Monoanil II, und dieses bildet mit einer weiteren Molekel Anilin und mindestens 1 Mol. Säure, besonders beim Erwärmen, wieder das Dianilsalz IV. Aus dem Dianilsalz IV kann man die blaßgelbe Dianilbase III mit Ammoniak oder Natriumcarbonat freisetzen. Das Monoanil II kann sich überdies, besonders in der Wärme, in saurem Medium, z.Tl. unter Bildung von I und IV disproportionieren.

Vom Triose-Redukton I (X=OH) waren zunächst nur Monoanile II eindeutig bekannt, die man als „Schiffsche Basen“ IIb auffaßte⁹⁾. H. S. Forrest und J. Wal-

⁸⁾ a): W. Dieckmann u. L. Platz, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 4638 [1904]; b): Analoge Befunde in der Reihe des Methyl-malondialdehyds, s. P. Pino, Gazz. chim. ital. **80**, 768 [1950].

⁹⁾ Siehe u. a. H. von Euler, H. Hasselquist u. U. Lööv, Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A **26**, No. 17 [1948]; R. Kuhn, F. Zilliken u. H. Trischmann, Chem. Ber. **83**, 307 [1950]; G. Castelfranchi, Gazz. chim. ital. **80**, 812 [1950].

ker¹⁰) beschrieben erstmals ein 1:2-Kondensationsprodukt des Triose-Reduktons mit 2 Moll. *p*-Aminobenzoesäure (PABA), das sie als Dianil IIIb ($X = OH$, $Ar = Ar' = (p)\text{-HO}_2\text{C-C}_6\text{H}_4$, $R = H$) formulierten, doch wurden diese Angaben bestritten¹¹).

Inzwischen hatte I. Kaufmann¹²) im Rahmen der Arbeiten von W. König¹³) über Polymethin-Farbstoffe Umsetzungen des Triose-Reduktons mit zahlreichen aromatischen Aminen ausgeführt. Sie fand, daß sich beim Erwärmen der Komponenten in alkoholisch-salzsäurem Medium in den meisten Fällen aus je 1 Mol. Redukton, 2 Moll. Amin und 1 Mol. Säure unter Abspaltung von 2 Moll. Wasser intensiv farbige Salze vom Typus der *strepto*-Trimethinfarbstoffe bilden; nur mit *o*-Nitroanilin und mit sekundären Aminen entstanden schwachfarbige bzw. farblose, nicht-salzartige 1:1-Kondensationsprodukte.

Ohne Kenntnis dieser in einer kaum zugänglichen Dissertation¹⁴) niedergelegten Beobachtungen zeigten W. Cocker und Mitarbb.¹⁵) sowie B. Eistert und H. Hasselquist¹⁶), daß sich das Triose-Redukton gegen aromatische Amine grundsätzlich genau so verhält wie andere Malondialdehyde, z.B. wie der Chlor-malondialdehyd, indem es in der Kälte und in schwach saurem Medium mit 1 Mol. primärer aromatischer Amine (sowie mit *N*-Methylanilin¹⁵)) Monoanile, mit 2 Moll. primärer Amine dagegen, besonders in der Wärme und mit überschüssiger Säure, Dianilsalze IV bildet; es gelang, aus dem unsubstituierten Dianilsalz IV mit Natriumacetat die einfachste Dianilbase III ($X = OH$, $Ar = Ar' = C_6H_5$, $R = H$) zu isolieren¹⁶). Sie wurde in Form rubinroter, ziemlich unbeständiger Kristalle gewonnen.

In Fortsetzung dieser Arbeiten wandten wir uns nun zunächst der Aufklärung der Umsetzung von Triose-Redukton mit *p*-Aminobenzoesäure (PABA) zu. Dabei ergab sich folgendes:

Fügt man zu einer eiskalten wäßrig-salzsäuren Lösung von PABA etwas mehr als die äquimolekulare Menge einer wäßrigen Redukton-Lösung, so fällt sofort ein blaßgelber, sehr fein krystalliner Niederschlag des Monoanils II ($X = OH$, $Ar = (p)\text{-HO}_2\text{C-C}_6\text{H}_4$, $R = H$) aus. Er ist chlorfrei, löst sich in verdünnter Natriumcarbonat-Lösung mit blaßgelber Farbe, wird aus dieser Lösung mit Essigsäure unverändert wieder ausgefällt, ist in den üblichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich und erweist sich u.a. auch durch seinen Zers.-P. 256° als eine bereits von R. B. Angier und Mitarbb.¹⁶) hergestellte und als „Schiffsche Base“ bezeichnete Verbindung.

Trägt man dagegen eine wäßrige Lösung von Triose-Redukton in eine heiße Lösung von etwas mehr als 2 Moll. PABA in 2*n*HCl ein und erhitzt weiter, so fällt allmählich ein kräftig gelborangefarbener Niederschlag aus, der in allen üblichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich und auch nach sorg-

¹⁰) J. chem. Soc. [London] 1949, 97, 2002.

¹¹) H. von Euler u. H. Hasselquist, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 69, 405 [1950]; Ark. Kem. 2, No. 14, 297 [1950]; No. 24, 379 [1950]; 3, No. 1, 1 [1950].

¹²) Dissertat. Dresden, 1945.

¹³) W. König, J. prakt. Chem. [2] 112, 1 [1925]; vergl. a. B. Eistert, Chemiker-Ztg. 77, 641 [1953].

¹⁴) Wir wurden auf die Arbeiten von W. König und seinen Dresdener Mitarbeitern über die Umsetzung von Triose-Redukton mit Aminen erst durch ein kurzes Vortrags-Referat, Chemiker-Ztg. 75, 368 [1951], aufmerksam. Ich danke auch an dieser Stelle Hrn. Kollegen W. König für ergänzende Mitteilungen und vor allem Frl. Dr. I. Kaufmann für freundliche Überlassung eines Exemplars ihrer Dissertation. B. Eistert.

¹⁵) W. Cocker, R. A. Q. O'Meara, J. C. P. Schwarz u. E. R. Stuart, J. chem. Soc. [London] 1950, 2052.

¹⁶) J. Amer. chem. Soc. 70, 25 [1948].

fältigem Waschen chlorhaltig ist. Die Totalanalyse dieses neuen Produkts vom Zers.-P. 312° erweist es als das Dianilsalz IV ($X=OH$, $Ar=Ar'=C_6H_4-CO_2H$, $R=H$, $Y=Cl$). Es löst sich in $2nNa_2CO_3$ mit tiefrotgelber Farbe; bei sofortigem Ansäuern mit Salzsäure fällt es unverändert wieder aus, aber beim Stehenlassen der alkalischen Lösung erfolgt in der Kälte allmählich, in der Wärme rasch Entfärbung als Zeichen der Zersetzung.

Wird die frisch bereitete alkalische Lösung in der Kälte sofort in überschüssige verdünnte Essigsäure eingerührt, so fällt ein rein-gelbes kristallines Produkt vom Zers.-P. 239–242° aus, das anscheinend mit dem von H. S. Forrest und J. Walker¹⁰⁾ als Dianilbase III ($X=OH$, $Ar=Ar'=C_6H_4-CO_2H$, $R=H$) formulierten identisch ist. Seine Totalanalyse ergab, auch nach sorgfältigem Trocknen über Diphosphorpentoxyd, einen Mehrgehalt von 1 H_2O über die Formel III hinaus. Es ist deshalb nicht ganz ausgeschlossen, daß bei den geschilderten Manipulationen Hydrolyse zum Monoanil und freier PABA erfolgt ist, und daß es sich bei dem gelben Produkt vom Zers.-P. 239–242° um ein Salz bzw. eine Molekülverbindung aus 1 Mol. PABA und 1 Mol. des Monoanils II ($X=OH$, $Ar=C_6H_4-CO_2H$, $R=H$) etwa der Formel



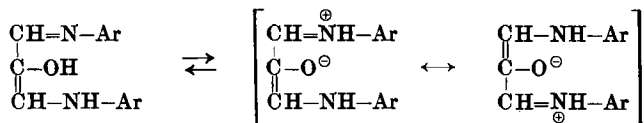
handelt; wir halten es jedoch für wahrscheinlicher, daß das Monohydrat der Dianilbase III vorliegt. Produkte ähnlichen Aussehens und von ähnlichem Zers.-P., aber mit etwas schwankenden Analysendaten, erhält man auch bei der Umsetzung von Triose-Redukton mit 2 oder mehr Moll. PABA in kalter wäßriger Lösung ohne Säure-Zusatz oder auch in verdünnter Essigsäure in der Wärme. Die Unstimmigkeiten¹¹⁾, die bei der Nacharbeitung der Angaben von H. S. Forrest und J. Walker¹⁰⁾ auftraten, erklären sich wohl dadurch, daß die Dianilbase III oder das Monoanil II (oder beide) an ihren Carboxygruppen noch weitere Molekeln PABA im obigen Sinne addieren können, wie man das auch bei analogen Derivaten von Aminosalicylsäuren beobachtet hat¹⁷⁾.

Durch Umsetzen von Triose-Redukton mit Estern der PABA im Mol.-Verh. ca. 1:1 in der Kälte erhielten R.B. Angier und Mitarbb.¹⁶⁾ die entsprechenden fast farblosen Monoanile II. Mit 2 Moll. PABA-Ester in salzsaurer Lösung erhält man schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen, intensiv gelbe Dianilsalze IV ($X=OH$, $Ar=Ar'=(p)-C_6H_4-CO_2C_2H_5$ u.a., $R=H$, $Y=Cl$)¹²⁾. Als wir Triose-Redukton mit 2 Moll. PABA-Äthylester in methanolischer Lösung ohne Säure-Zusatz bei gewöhnlicher Temperatur umsetzten, erhielten wir orangegelbe Kristalle der entsprechenden Dianilbase III. Sie gibt leuchtend rote Lösungen, aus denen sie häufig zunächst als rotes Gel ausfällt, das sich dann erst in die orangegelben Kristalle umwandelt.

Die rote Farbe, die die unsubstituierte Dianilbase des Triose-Reduktons^{8b)} schon im kristallinen Zustand, die „PABA-Ester-Dianilbase“ in Lösung und im Gelzustand und die „PABA-Dianilbase“ beim Betupfen mit Äther zeigt, ist zunächst überraschend, da

¹⁷⁾ Dtsch. Bundes-Pat. 855121 (Schering AG.); C. 1958, 6312.

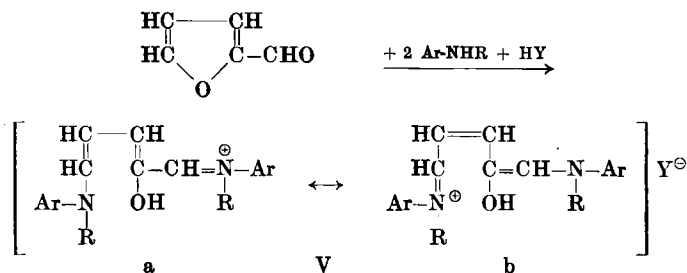
die Dianilbasen anderer Malondialdehyde höchstens blaßgelb sind¹⁸). Man kann sie wohl durch eine Tautomerie mit zwitterionisch-mesomeren Zuständen erklären:



Der zwitterionische Zustand wird dabei durch zwischenmolekulare Assoziation über H-Brücken zwischen O^- und HN^+ begünstigt, wofür insbesondere die Gelbfärbung spricht. Dies bewirkt eine bathochrome Verschiebung der Lichtabsorption nicht nur im Vergleich zu den Dianilbasen anderer Malondialdehyde, sondern auch im Vergleich zu den (gelben) Dianilsalzen des Triose-Reduktons. Ähnliche bathochrome Effekte sind auch bei anderen oxygruppen-haltigen Polymethin-Farbbasen beobachtet und ähnlich gedeutet worden¹⁹).

2. Weitere Versuche mit Dianilsalzen des Triose-Reduktons

Die Dianilsalze IV ($\text{X}=\text{OH}$) sind, ähnlich den Dianilsalzen des unsubstituierten Malondialdehyds¹⁹) oder der Halogen-malondialdehyde⁸), farbstärke Farbstoffe vom Cyanin-Typus, wie das für (oxy-)vinyl-homologe Amidiniumsalze zu erwarten ist. Sie sind die niederen Vinyl-homologen der sog. Furfurol-Farbstoffe, d. h. der durch Umsetzen von Furfurol mit 2 Moll. eines aromatischenamins und Säure erhältlichen²⁰) Dianilsalze des Oxyglutacondialdehyds V $\text{a} \leftrightarrow \text{b}$, wie man denn auch das Furfurol als den inneren Äther des Vinyl-homologen des Triose-Reduktons auffassen kann:



Das Absorptionsmaximum des Triose-Redukton-dianilsalzes IV ($\text{X}=\text{OH}$, $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Y}=\text{ClO}_4$) fanden wir in methanolischer Lösung bei $404 \text{ m}\mu$ ($\epsilon=50000$), das des analogen Furfurol-Farbstoffs V ($\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}=\text{H}$, $\text{Y}=\text{Cl}$) bei $493 \text{ m}\mu$ ($\epsilon=35200$). Die Einfügung einer $\text{CH}=\text{CH}$ -Gruppe hat hier also einen bathochromen Effekt von $91 \text{ m}\mu$.

Während man Furfurol-Farbstoffe V auch aus sekundären aromatischen Aminen, Furfurol und Säure herstellen kann, ist es uns bisher nicht gelungen, Triose-Redukton mit 2 Moll. *N*-Methylanilin zu einem *N,N'*-Dimethyl-di-

¹⁸) R. A. Jeffreys, J. chem. Soc. [London] 1954, 503.

¹⁹) L. Claisen, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 3667 [1903].

²⁰) W. König, J. prakt. Chem. [2] 72, 555 [1905]; Th. Zincke u. G. Mühlhausen, Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 3826 [1905]; W. Dieckmann u. L. Beck, ebenda 38, 4123 [1905]; C. W. Bruillette, W. M. Foley u. H. McKennis, J. Amer. chem. Soc. 76, 4617 [1954]. Dort weitere Literatur.

anilsalz zu kondensieren. Daran mögen die sterischen Verhältnisse der Oxytrimethin-Kette die Hauptschuld tragen; man kennt übrigens auch von den Halogen-malondialdehyden u. W. bisher keine N,N' -disubstituierten Dianilsalze.

Dagegen konnten wir aus dem erstmals von W. Cocker und Mitarbb.¹⁵⁾ hergestellten N -Methylanilino-redukton IIc ($X=OH$, $Ar=C_6H_5$; $R=CH_3$) durch Umsetzen mit 1 Mol. Anilin und Perchlorsäure ein unsymmetrisches Dianilsalz aufbauen, das auf der einen Seite eine unsubstituierte Anilino-Gruppe, auf der anderen eine N -Methylanilino-Gruppe trägt. Dieses „gemischte“ Dianilsalz wird, besonders in der Wärme, in wäßriger Lösung leicht unter Bildung des symmetrischen, an beiden Anilino-Stickstoffatomen unsubstituierten Dianilsalzes IV ($X=OH$, $Ar=Ar'=C_6H_5$, $R=H$, $Y=ClO_4$) disproportioniert, wobei andererseits das N -Methylanilino-redukton IIc ($X=OH$, $R=CH_3$, $Ar=C_6H_5$) und N -Methylanilin entstehen dürften. Diese Disproportionierung erfolgt beim Hydrochlorid noch leichter als beim Perchlorat; deshalb erhält man bei der Umsetzung von N -Methylanilino-redukton mit 1 Mol. Anilin und Salzsäure unmittelbar unter Verdrängung der Methylanilino-Gruppe das symmetrische, methylfreie Dianil-hydrochlorid¹⁶⁾. Diese „Verdrängung“ findet auch bei vorsichtigem Arbeiten in der Kälte statt.

Die Disproportionierung und die „Verdrängung“ erfolgen zweifellos nach dem allgemeinen Gleichgewichts-Schema auf S. 941, indem das Dianilsalz IV zunächst Hydrolyse zu einem Monoanil II und z.Tl. bis zum freien Triose-Redukton erleidet, die dann mit den abgespaltenen oder zugesetzten Aminen erneute Kondensation eingehen. Dabei scheint i. allgem. das stärker basische Amin aus dem Dianilsalz durch das schwächer basische verdrängt zu werden: Beim Erwärmen des symmetrischen Dianilsalzes IV ($X=OH$, $Ar=Ar'=C_6H_5$, $R=H$, $Y=Cl$) in methanolischer Lösung mit p -Chloranilin und Salzsäure entstand ein Gemisch aus Dianilsalzen, das außer Chlorionen auch organisch gebundenes Chlor enthielt; dabei war also ein Teil des Anilins durch das schwächer basische p -Chloranilin verdrängt worden. Die Verdrängung von Anilin durch das stärker basische N -Methylanilin ließ sich dagegen unter analogen Bedingungen nicht in merklichem Umfange erzielen.

Die Dianilsalze des Triose-Reduktons entfärben Tillmans-Reagens sofort. In saurer Lösung geben sie mit Eisen(III)-chlorid-Lösung keine Farb-reaktion; bei Zugabe von Natriumacetat bilden sich schwarzbraune Eisenchelate der entsprechenden Dianilbasen III (s. S. 952).

Beim Übergießen des Triose-Redukton-dianil-hydrochlorids IV mit ätherischer Diazomethan-Lösung entwickelte sich lebhaft Gas, und es entstand ein rotes, schmieriges Produkt, welches mit Perchlorsäure ein neues Dianil-perchlorat lieferte. Dieses erwies sich als das Methoxy-malondialdehyd-dianil-perchlorat (IV, $X=CH_3O$, $Ar=Ar'=C_6H_5$, $R=H$, $Y=ClO_4$), das wir auch auf anderem Wege herstellen konnten (s. S. 947). Verwendet man als Ausgangsmaterial an Stelle des Hydrochlorids das Perchlorat, so erhält man mit Diazomethan Gemische von Methoxy-malondialdehyd-dianil-perchloraten, die teilweise auch am Stickstoff methyliert sind. Anscheinend setzt das Diazomethan, als „starke Base“, aus den Dianilsalzen die Dianilbase frei, wobei im Falle des Hydrochlorids Methylchlorid entweicht, während im Falle des Perchlorats teilweise Methylierung erfolgt; in jedem Falle aber wird die OH-Gruppe methyliert.

Außer durch Methylierung konnten wir die in den Triose-Redukton-dianilsalzen IV noch vorhandene OH-Gruppe auch durch Acylierung festlegen. Durch Umsetzen mit Acet- bzw. Benzoesäure-anhydrid entstanden in glatter Reaktion die Dianilsalze des Acetoxy- bzw. Benzoyloxy-malondialdehyds ($X = \text{CH}_3\text{-CO}_2$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}_2$), die wir gleichfalls auch auf anderem Wege synthetisieren konnten (s.S. 948).

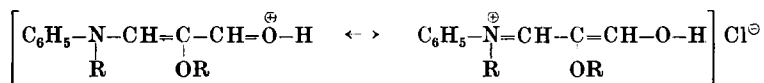
Die Dianilsalze des Methoxy- und der Acyloxy-malondialdehyde entfärben Tillmans-Reagens nicht; sie geben auch keine Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid, auch nicht bei Zugabe von Natriumacetat.

Das Methoxy-malondialdehyd-dianilsalz IV ($X = \text{CH}_3\text{O}$, $\text{Ar} = \text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R} = \text{H}$, $\text{Y} = \text{ClO}_4$) ist ausgesprochen phototrop: Es ist ursprünglich gelb (λ_{max} in CHCl_3 bei $360 \text{ m}\mu$) und nimmt im Licht eine rote Farbe an (λ_{max} in CHCl_3 bei $385 \text{ m}\mu$), die beim Stehenlassen im Dunkeln wieder in Gelb übergeht. Die Erscheinung erinnert an die Rot-Gelb-Umwandlungen der Formazane²¹), die allerdings an den freien Basen und in umgekehrter spektraler Richtung erfolgen. Auch das Triose-Redukton-dianilsalz und andere Dianilsalze zeigen Phototropie, wenn auch in sehr viel schwächerem Maße.

3. Versuche mit Monoanilen

Die Kondensationsprodukte des Triose-Reduktions oder anderer Malondialdehyde mit einem Mol. eines sekundären aromatischenamins lassen sich nur gemäß IIc, also als Derivate des β -Amino-acroleins formulieren. Da die mit primären Aminen erhältlichen „Monoanile“ in vieler Hinsicht, insbesondere auch im UV-Spektrum¹⁵), jenen *N,N*-disubstituierten β -Amino-acroleinen IIc ähnlich sind, wird man auch für die „Monoanile“ aus primären Aminen die Formel IIc ($\text{R} = \text{H}$) vorziehen, wonach sie „vinyl-homologe Carbonsäure-anilide“ sind. Diese Auffassung steht in Einklang mit der allgemeinen Erfahrung²²), daß Carbonamide und ihre niederen offenkettigen Vinyl-homologen keine nachweisbare Neigung zeigen, sich in die tautomere Imidol-Form (hier IIb) umzulagern. Wir wollen auf die Frage einer etwaigen Tautomerie IIb \rightleftharpoons IIc bei den Malondialdehyd-monoanilen in einer späteren Arbeit zurückkommen.

Das unsubstituierte Monoanil des Triose-Reduktions (II, $X = \text{OH}$, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R} = \text{H}$) ist eine schwache Base und bildet in methanolischer Lösung mit Chlorwasserstoff ein Monohydrochlorid²³), dem wir die Formel VI zuschreiben.



VI: $\text{R} = \text{H}$; VII: $\text{R} = \text{CH}_3$

²¹) R. Kuhn, I. Hauser u. D. Jerchel, Chem. Ber. 82, 515 [1949].

²²) F. Arndt u. H. Scholz, Liebigs Ann. Chem. 510, 64 [1934]; F. Arndt u. B. Eistert, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2040 [1938]; F. Arndt, Angew. Chem. 61, 397, bes. 400 [1949].

²³) H. von Euler, H. Hasselquist u. O. Ceder, Liebigs Ann. Chem. 581, 198 [1953].

Dieses mesomere Kation kann sich, wie man sieht, sowohl von der Anilinoxymethylen-Form IIb wie auch von der Anilino-acrolein-Form IIc des Monoanils durch Addition des Protons am N bzw. am O ableiten; die Existenz dieses Kations besagt also nichts über die Konstitution des freien Monoanils. Das entsprechende Perchlorat konnten wir bisher nicht kristallin erhalten.

Das Triose-Redukton-monoanil II ist andererseits auch schwach sauer. Es löst sich in wäßriger Alkalilauge und bildet mit konz. Natronlauge ein kristallines Natriumsalz¹⁵⁾. Beim Schütteln der wäßrig-alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat entsteht zunächst ein Monomethyl-Derivat^{3b)}, dem die Formel des Methoxy-malondialdehyd-monoanils IIc ($X = \text{OCH}_3$, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$) zuerteilt wurde, weil ein etwa gebildeter Oxymethylen-methyläther gegen Alkali unbeständig sein sollte und weil durch Dimethylsulfat-Alkali i. allgem. die weniger saure OH-Gruppe methyliert wird²⁴⁾. Wir konnten diese Konstitution jetzt dadurch beweisen, daß wir das Monomethyl-Derivat mit 1 Mol. Anilin und 1 Mol. Perchlorsäure umsetzten, wobei das bereits oben (S. 945) erwähnte Methoxy-malondialdehyd-dianil-perchlorat (IV, $X = \text{OCH}_3$, $\text{Ar} = \text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R} = \text{H}$, $\text{Y} = \text{ClO}_4$) entstand.

Als wir das Triose-Redukton-monoanil in dauernd schwach alkalisch gehaltenem Medium mit überschüssigem Dimethylsulfat umsetzten, erhielten wir ein öliges Dimethyl-Derivat, dem die Konstitution eines β -N-Methylanilino- α -methoxy-acroleins (IIc, $X = \text{OCH}_3$, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R} = \text{CH}_3$) zukommen muß, denn wir erhielten das gleiche Produkt auch beim Behandeln des N-Methylanilino-reduktons IIc ($X = \text{OH}$, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R} = \text{CH}_3$) mit Dimethylsulfat in schwach alkalisch gehaltenem Medium oder auch mit ätherischer Diazomethan-Lösung. Es entsteht natürlich auch, wenn man das Methoxy-malondialdehyd-monoanil IIc ($X = \text{OCH}_3$, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R} = \text{H}$) in schwach alkalischem Medium mit Dimethylsulfat weiter methyliert. Hier erfolgt also, in Einklang mit Erfahrungen von S. Hünig²⁵⁾, Methylierung am Stickstoff.

Auch das „ölige Dimethyl-Derivat“ ist eine schwache Base. Es liefert mit Chlorwasserstoff bzw. Bromwasserstoff in absol.-ätherischer Lösung kristalline, farblose Salze VII, die an der Luft rasch hydrolysieren. Auch hier ließ sich das Perchlorat bisher nicht kristallin erhalten.

Bei der Umsetzung des „öiligen Dimethyl-Derivats“ mit 1 Mol. Anilin und 1 Mol. Perchlorsäure erhielten wir das unsymmetrische Dianilsalz IV ($X = \text{OCH}_3$, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{NH-Ar}' = \text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Y} = \text{ClO}_4$), das mit dem Hauptprodukt der Einwirkung von Diazomethan auf Triose-Redukton-dianil-perchlorat (s. S 945) identisch war.

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf Triose-Redukton-monoanil entstehen ölige, rasch verharzende Produkte^{3b)}, aus denen wir auch bei häufiger Wiederholung des Versuchs keine definierten Anteile isolieren konnten. In der Erwartung, durch Belastung des Anilino-Restes durch einen Substituenten zu besser kristallisierenden Methylierungsprodukten zu gelangen,

²⁴⁾ F. Arndt u. B. Eistert, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 36 [1929]; 68, 1572 [1935]; W. Mayer, R. Bachmann u. F. Kraus, Chem. Ber. 88, 327 [1955].

²⁵⁾ S. Hünig, Chem. Ber. 85, 1056 [1952]; s. a. J. Thesing, ebenda 87, 507 [1954].

setzten wir das *p*-Chloranilino-reduktion II c ($X=OH$, $Ar=(p)\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$, $R=H$) mit Diazomethan um. Es entstand ein kristallines Methyl-Derivat, das sich als identisch mit dem Methoxy-malondialdehyd-mono-*p*-chloranil II c ($X=OCH_3$, $Ar=(p)\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$, $R=H$) erwies; die gleiche Verbindung konnte auch mit Dimethylsulfat und Alkalilauge erhalten werden. Ihre Konstitution wurde durch Umsetzen mit 1 Mol. *p*-Chloranilin und Perchlorsäure zum Dianilsalz IV ($X=OCH_3$, $Ar=Ar'=(p)\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$, $R=H$, $Y=ClO_4$) bestätigt. Es ist also anzunehmen, daß auch bei der Einwirkung von Diazomethan auf das unsubstituierte Triose-Reduktion-monoanil im wesentlichen zunächst das Methoxy-malondialdehyd-monoanil entsteht, das aber, vielleicht durch überschüssiges Diazomethan, in rasch verharzende Produkte umgewandelt wird.

Durch Umsetzen von Triose-Reduktion-monoanil mit Acetanhydrid entsteht ein Monoacetyl-Derivat, dem die Formel II ($X=CH_3\text{-CO}_2$, $Ar=C_6H_5$) des Acetoxy-malondialdehyd-monoanils zugesprochen wurde^{3b}). Diese Konstitution haben wir jetzt dadurch bewiesen, daß wir die Verbindung mit 1 Mol. Anilin und Perchlorsäure umsetzten. Dabei entstand das gleiche Acetoxy-malondialdehyd-dianil-perchlorat IV ($X=CH_3\text{-CO}_2$, $Ar=Ar'=C_6H_5$, $R=H$, $Y=ClO_4$), das wir auch bei der Behandlung von Triose-Reduktion-dianil-perchlorat mit Acetanhydrid erhalten hatten (S. 946).

Durch Umsetzen des Natriumsalzes des Triose-Reduktion-monoanils mit Benzoylchlorid hatten W. Cocker und Mitarbb.⁸) ein Monobenzoyl-Derivat gewonnen, das sie als 3-Anilo-1-benzoyloxy-propen-(1)-ol-(2) der Formel $C_6H_5\text{-CO}_2\text{-CH=C(OH)-CH=N-C}_6H_5$ ansprachen. Wir konnten beweisen, daß es sich in Wirklichkeit um das isomere Benzoyloxy-malondialdehyd-monoanil II ($X=C_6H_5\text{-CO}_2$, $Ar=C_6H_5$) handelt, denn wir erhielten durch Umsetzen mit 1 Mol. Anilin und Perchlorsäure das gleiche Dianilsalz IV ($X=C_6H_5\text{-CO}_2$, $Ar=Ar'=C_6H_5$, $R=H$, $Y=ClO_4$), das wir bereits durch Benzoylieren von Triose-Reduktion-dianil-perchlorat dargestellt hatten (s. S. 946). Dieses Dianilsalz läßt sich seinerseits mit viel Wasser wieder zum Benzoyloxy-malondialdehyd-monoanil verkochen.

4. Äther und Ester des Triose-Reduktions

Die Umsetzung mit Anilin und Salz- oder Perchlorsäure zu Dianilsalzen IV, die im vorigen Abschnitt als Konstitutionsbeweis für das Methyl- und die Acyl-Derivate des Triose-Reduktion-monoanils diente, läßt sich auch zur Aufklärung der Konstitution von Äthern und Estern des Triose-Reduktions selbst verwenden.

Bei kurzer Einwirkung von ätherischer Diazomethan-Lösung auf Triose-Reduktion entsteht ein kristalliner Monomethyläther vom Schmp. $70\text{--}71^\circ$, dessen Konstitution noch strittig war^{4,11}). Er wurde mit 2 Moll. Anilin und Perchlorsäure umgesetzt, wobei schon bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit das methyl-freie Triose-Reduktion-dianil-perchlorat (IV, $X=OH$, $Ar=Ar'=C_6H_5$, $R=H$, $Y=ClO_4$) ausfiel. Der Methyläther kann daher nicht der Methoxy-malondialdehyd sein, sondern er muß die Konstitution eines Oxy-methylenäthers $O=CH\text{-C(OH)=CH-OCH}_3$ haben. Bei der Einwirkung von

Diazomethan auf Triose-Redukton wird also, was von vornherein recht wahrscheinlich war, zunächst die endständige („Oxymethylen-“ bzw. „Carbonsäure-“) OH-Gruppe methyliert, die ja auch die saurere ist (s. S. 940). Oxymethylenäther reagieren bekanntlich²⁶⁾ sehr leicht mit Aminen unter Substitution der OCH₃-Gruppe, während die OCH₃-Gruppe des Methoxy-malondialdehyds bei der Umsetzung mit Anilin und Säure unangegriffen bleiben sollte (siehe die Umsetzung des Methoxy-malondialdehyd-monoanils mit Anilin und Säure, S. 947).

Der Methoxy-malondialdehyd (I, X = OCH₃) ist bisher nicht bekannt. Wir hoffen, ihn durch Spaltung seiner Anile gewinnen zu können. J. Grard²⁷⁾ hat durch Umsetzen von Brom-malondialdehyd mit Natriumäthylat eine Verbindung erhalten, die er als den Äthoxy-malondialdehyd (I, X = OC₂H₅) ansprach; es ist uns jedoch bisher nicht gelungen, dieses Ergebnis zu reproduzieren.

Durch Umsetzen des trockenen Natriumsalzes des Triose-Reduktons mit Benzoylchlorid entsteht ein „Monobenzoyl-redukton“²⁸⁾. Wir erhielten daraus mit 2 Moll. Anilin und Perchlorsäure das uns bereits bekannte Dianilsalz IV (X = C₆H₅-CO₂, Ar = Ar' = C₆H₅, R = H, Y = ClO₄). Damit ist bewiesen, daß das „Monobenzoyl-redukton“ der Benzoyloxy-malondialdehyd (I, X = C₆H₅-CO₂) ist. Die Acylierung des Redukton-natriums erfolgt also an der mittleren, weniger sauren („alkoholischen“) OH-Gruppe, obwohl es doch nicht zweifelhaft ist, daß das Natriumsalz, wie die Natriumenolate aller Malondialdehyde, das mesomere Anion $\text{O}=\text{CH}-\text{CX}=\text{CH}-\text{O}^- \leftrightarrow ^-\text{O}-\text{CH}=\text{CX}-\text{CH}=\text{O}$ (hier X = OH) enthält.

Auch der Monomethyläther des Benzoyloxy-malondialdehyds, den wir aus „Monobenzoyl-redukton“ mit Diazomethan herstellten, liefert mit 2 Moll. Anilin und 1 Mol. Perchlorsäure erwartungsgemäß das Dianilsalz des Benzoyloxy-malondialdehyds.

Durch Umsetzen von „Monobenzoyl-redukton“ mit Benzoesäure-anhydrid und Natriumbenzoat stellten wir „Dibenzoyl-redukton“ (= 2.3-Dibenzoyloxy-acrolein) her, das bereits W. Cocker und Mitarbb.⁹⁾ durch Schütteln von Redukton-natrium mit überschüssigem Benzoylchlorid in schlechteren Ausbeuten erhalten hatten. Es existiert, wie bereits H. von Euler und H. Hasselquist fanden^{28, 29)}, in zwei (*cis-trans*-) isomeren Formen; mit 2 Moll. Anilin und 1 Mol. Perchlorsäure liefert es wieder das Benzoyloxy-malondialdehyd-dianilsalz.

Durch kurzes Erwärmen von „Dibenzoyl-redukton“ mit 1 Mol. Anilin in benzolischer Lösung (in Abwesenheit von Säure) hatten W. Cocker und Mitarbb.⁹⁾ gelbe Nadelchen vom Schmp. 126–128° erhalten, die sie trotz schlecht stimmender Analysen als das Monoanil C₆H₅-N=CH-C(OCO-C₆H₅)=CH-O-CO-C₆H₅ ansprachen. H. Hasselquist³⁰⁾ konnte zeigen, daß dieses offenbar uneinheitliche Produkt bei mehrfachem Umkristallisieren reines „Monobenzoyl-

²⁶⁾ A. W. Bishop, L. Claisen u. W. Sinclair, Liebigs Ann. Chem. **281**, 358 [1894].

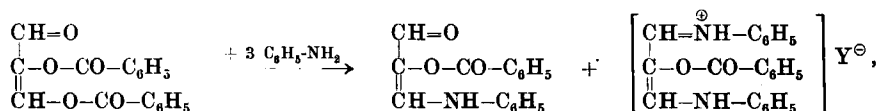
²⁷⁾ Ann. Chimie [10] **13**, 363 [1930].

²⁸⁾ H. von Euler u. H. Hasselquist, Ark. Kem. **8**, No. 18, 140 [1951].

²⁹⁾ H. von Euler u. H. Hasselquist, Ark. Kem. **3**, No. 44, 407 [1951].

³⁰⁾ Ark. Kem. **6**, No. 37, 383 [1953].

reduktion-monoanil“ liefert, das, wie wir oben (S. 948) bewiesen, die Konstitution des Benzoyloxy-malondialdehyd-monoanils hat. Er erhielt durch Umsetzen von „Dibenzoyl-reduktion“ mit Anilin in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur ein weiteres Produkt, zitronengelbe Stäbchen vom Schmp. 144°, dessen Konstitution er offen ließ. Es handelt sich dabei, wie wir sehr wahrscheinlich machen konnten, um das saure Benzoat des Benzoyloxy-malondialdehyd-dianils. Die Umsetzung verläuft also vermutlich nach folgendem Schema:



wobei hier $\text{Y} = \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^\ominus + \text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}_2\text{H}$ ist. Die von H. Hasselquist³⁰⁾ angegebenen Analysenwerte stimmen recht gut auf diese Konstitution (s. Versuchsteil S. 962). Wir konnten aus dem sauren Benzoat mit Perchlorsäure das mehrfach erwähnte Perchlorat herstellen, wodurch seine Konstitution wohl gesichert ist. Saure carbonsaure Salze, insbesondere saure Acetate, sind übrigens auch von anderen vinylen-homologen Amidinen bekannt, z. B. vom Triose-Reduktion-dianil⁸⁾ und vom Oxyglutacondialdehyd-dianil³¹⁾.

Es lag nahe, dem durch Umsetzen von Reduktion-natrium mit Acetylchlorid erhältlichen³²⁾ „Monoacetyl-reduktion“ die Konstitution I ($\text{X} = \text{CH}_3\text{-CO}_2$) zuzuschreiben. Als wir, um dies zu beweisen, wieder die Umsetzung mit 2 Moll. Anilin und 1 Mol. Perchlorsäure vornahmen, erhielten wir jedoch nicht das erwartete Acetoxy-malondialdehyd-dianil-perchlorat, sondern das acetylfreie Triose-Reduktion-dianil-perchlorat. Es war also während der Umsetzung Verseifung eingetreten. (Die Dianilsalze des Acetoxy-malondialdehyds sind in Lösung ziemlich unbeständig.)

Als wir an Stelle unsubstituierten Anilins *p*-Chloranilin verwendeten, erhielten wir bei sehr vorsichtigem Arbeiten Dianilsalze, die wegen ihrer unscharfen Schmelzpunkte wahrscheinlich Gemische aus acetylhaltigem und acetylfreiem *p,p'*-Dichlor-dianilsalz waren, doch ließ sich auf diesem Wege bisher kein eindeutiger Beweis für die Konstitution des „Monoacetyl-reduktions“ erbringen.

Das erwartete Acetoxy-malondialdehyd-dianilsalz IV ($\text{X} = \text{CH}_3\text{-CO}_2$, $\text{Ar} = \text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R} = \text{H}$, $\text{Y} = \text{ClO}_4$) entstand aber glatt, als wir den aus „Monoacetyl-reduktion“ und Diazomethan erhältlichen³²⁾ Monomethyläther mit 2 Moll. Anilin und 1 Mol. Perchlorsäure umsetzten. Da ein Platzwechsel von Acetoxy- und Methoxygruppe äußerst unwahrscheinlich ist, können wir damit die Konstitution des „Monoacetyl-reduktions“ als Acetoxy-malondialdehyd (I, $\text{X} = \text{CH}_3\text{-CO}_2$) als gesichert ansehen; es bleibt bemerkenswert, daß die Umsetzung des Oxymethylenäthers, im Gegensatz zu der des freien Acetoxy-malondialdehyds, ohne Verseifung der Acetoxygruppe erfolgt.

Wir konnten das „Monoacetyl-reduktion“ mit weiterem Acetylchlorid und Natriumacetat zu einem „Diacetyl-reduktion“ umsetzen, das nur die Kon-

³¹⁾ Th. Boehm, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 1929, 140.

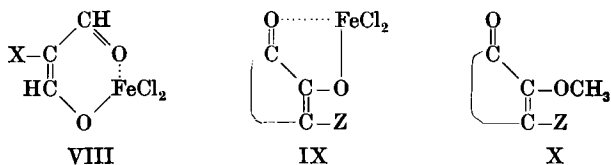
³²⁾ H. von Euler u. H. Hasselquist, Ark. Kem. 2, No. 24, 374 [1950].

stitution des 2.3-Diacetoxy-acroleins, $\text{OCH}-\text{C}(\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$, haben kann, denn es liefert bei der Umsetzung mit 2 Moll. Anilin und 1 Mol. Perchlorsäure erwartungsgemäß unter Abspaltung der endständigen Acetoxygruppe das Acetoxy-malondialdehyd-dianil-perchlorat.

5. Farbreaktionen mit Eisen(III)-chlorid

Eine weitere Stütze für die Konstitution der untersuchten Derivate des Triose-Reduktions ergibt sich aus ihren Farbreaktionen mit methanollischer Eisen(III)-chlorid-Lösung.

Sowohl das „Monobenzoyl-“ wie auch das „Monoacetyl-reduktion“ geben mit diesem Reagens eine rotbraune, ziemlich beständige Farbreaktion, wie sie in ähnlicher Nuance auch vom unsubstituierten Malondialdehyd und von den Halogen-malondialdehyden bekannt ist. Sie beruht auf der Bildung von Sechsring-Eisenchelaten vom Typus VIII³³⁾. Das „Monobenzoyl-“ und das „Monoacetyl-reduktion“ verhalten sich also auch in dieser Hinsicht wie α -substituierte Malondialdehyd-Enole.



Der aus Triose-Reduktion durch kurze Einwirkung von Diazomethan entstehende kristalline Monomethyläther^{4,11)} dagegen gibt eine intensiv blaue bis blaugrüne FeCl_3 -Reaktion, wie man sie in ähnlicher Nuance auch bei den Enol-Formen von α -Diketonen, z. B. dem Buccocampher und anderen „Diosphenolen“ kennt³⁴⁾. Sie beruht vermutlich auf der Bildung von Fünfring-Eisenchelaten vom Typus IX, wobei es für die Komplexbildung und -farbe nicht sehr wesentlich ist, ob $\text{Z}=\text{H}$ ist („Diosphenole“) oder $\text{Z}=\text{OCH}_3$ (Thiacumarindiol-2- oder -4-methyläther³⁵⁾, Ascorbinsäure-3-methyläther³⁶⁾ u. a.). Der Triose-Reduktion-monomethyläther muß demnach also die Konstitution $\text{OCH}-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{OCH}_3$ eines Oxymethylenäthers des Oxy-malondialdehyds haben³⁵⁾. Wenn er die Konstitution des Methoxy-malondialdehyd-Enols Ib ($\text{X}=\text{OCH}_3$) hätte, dann könnte sich nur ein Sechsring-Chelat VIII bilden, das rot sein müßte; Methyläther vom Typus X ($\text{Z}=\text{OH}$), die wegen der

³³⁾ F. Arndt u. C. Martius, Liebigs Ann. Chem. **499**, 232 [1932]; H. Henecka, Chem. Ber. **81**, 179 [1948]; B. Eistert u. H. Henecka in „Methoden der Organischen Chemie“ (Houben-Weyl, hrsg. von Eugen Müller), Band II, Analytische Methoden, S. 385 (G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1953).

³⁴⁾ Die Farben der Eisen(III)-chelate von Verbindungen mit der Gruppe $-\text{CO}-\text{C}(\text{OH})=\text{C}-$ sind etwas vom p_{H} -Wert abhängig, liegen aber i. allgem. zwischen Grün und Blauviolett; Buccocampher (grün): J. Kondakow, J. prakt. Chem. [2] **54**, 436 [1896]; Cyclohexandion-(1.2) (blau): O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. **414**, 311 [1918]; Cyclopentandion-(1.2) (violett): W. Dieckmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 3208 [1902].

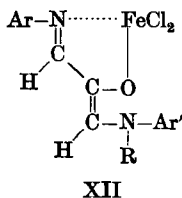
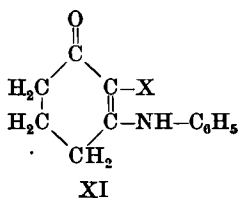
³⁵⁾ F. Arndt, L. Loewe u. E. Ayça, Chem. Ber. **84**, 332, bes. 336, Formel F [1951].

³⁶⁾ T. Reichstein u. R. Oppenauer, Helv. chim. Acta **17**, 391 [1934].

cyclischen Fixierung der CO- und der OH-Gruppe in der *trans*-Stellung keine Sechsring-Chelate VIII bilden können, geben nämlich mit methanolischer FeCl_3 -Lösung überhaupt keine Farbreaktion³⁵⁾ oder allenfalls ähnliche, schwache Färbungen wie das Phenol.

Die Diacyl-Derivate des Triose-Reduktions und die Methyläther des Monoacetyl- und Monobenzoyl-reduktions geben erwartungsgemäß im reinen Zustand ebenfalls keine FeCl_3 -Reaktion; nach einiger Zeit tritt jedoch infolge Verseifung der endständigen Acyl- bzw. Methyl-Gruppe die rotbraune Farbreaktion der Acyloxy-malondialdehyd (I, $\text{X} = \text{CH}_3\text{-CO}_2$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}_2$) auf, d.h. es bilden sich Sechsring-Chelate VIII.

Eine blaue Eisen(III)-chlorid-Reaktion beobachtet man ferner bei den Monoanilen des Triose-Reduktions (II, $\text{X} = \text{OH}$). Sie beruht offenbar ebenfalls auf der Bildung von Fünfring-Eisenchelaten vom Typus IX ($\text{Z} = \text{NH-C}_6\text{H}_5$ bzw. $\text{N(CH}_3)_3$), denn sie tritt in ähnlicher Nuance auch beim Monoanil des cyclisch-fixierten Dihydropyrogallols (XI, $\text{X} = \text{OH}$) auf³⁷⁾. Sie fehlt dagegen bei den Monoanilen des Dihydroresorcins, des Dimedons und anderer



„*trans*-fixierter“ β -Dicarbonylverbindungen vom Typus XI, bei denen $\text{X} = \text{H}$, Alkyl oder Halogen ist. Das „ölige Dimethyl-Derivat“ IIc ($\text{X} = \text{OCH}_3$, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R} = \text{CH}_3$) gibt ebensowenig wie die Monoanile des Methoxy-malondialdehyds ($\text{X} = \text{OCH}_3$), der Halogen-malondialdehyde ($\text{X} = \text{Br}$ oder Cl) oder der reinen Acyloxy-malondialdehyde ($\text{X} = \text{CH}_3\text{-CO}_2$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}_2$) eine Farbreaktion mit methanolischer FeCl_3 -Lösung, weil dann die zur Komplexbildung erforderliche OH-Gruppe fehlt.

Bei *N,N*-disubstituierten β -Amino-acroleinen, die sich vom unsubstituierten Malondialdehyd (I, $\text{X} = \text{H}$) ableiten, hat man eine rote Farbreaktion mit FeCl_3 beobachtet, die zunächst mit einer „Oxy-Allen“-Struktur dieser Verbindungen erklärt wurde³⁸⁾. Diese Erscheinung bedarf noch der Aufklärung.

Während die Dianilbasen des unsubstituierten Malondialdehyds (III, $\text{X} = \text{H}$) und der Halogen-, Methoxy- und Acyloxy-malondialdehyde ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , OCH_3 usw.) mit methanolischer FeCl_3 -Lösung keine Farbreaktion zeigen, beobachtet man bei den Dianilbasen des Triose-Reduktions (III, $\text{X} = \text{OH}$) bzw. bei den mit Natriumacetat versetzten Lösungen der Dianilsalze IV ($\text{X} = \text{OH}$)

³⁷⁾ W. Mayer u. Mitarbb., Chem. Ber. 88, 327 [1955]. Wir danken Hrn. Kollegen W. Mayer für eine Probe des Anils, die er uns bereits i. J. 1951 zur Verfügung gestellt hat. Inzwischen hat Hr. cand. chem. R. Wollheim aus 2-Oxy-dimedon, über dessen Synthese später berichtet wird, ein Monoanil hergestellt, das ebenfalls die blaue FeCl_3 -Reaktion gibt.

³⁸⁾ F. Wille, L. Saffer u. W. Weißkopf, Liebigs Ann. Chem. 568, 39 [1950].

eine schwarzbraune Eisen(III)-chlorid-Reaktion. Man wird sie ebenfalls wieder auf die Bildung von Fünfring-Eisenchelaten, hier vom Typus XII, zurückführen dürfen, denn sie bleibt, wie gesagt, aus, wenn man die OH-Gruppe methyliert oder acyliert. Für das Auftreten der Farbreaktion, d. h. für die Fünfring-Chelatbildung, ist das Vorhandensein eines H-Atoms am Stickstoff unwesentlich, denn man beobachtet sie in ähnlicher Nuance auch bei der mit Natriumacetat versetzten Lösung des „gemischten“ Dianilsalzes IV ($X = OH$, $Ar = Ar' = C_6H_5$, $R = CH_3$), dessen Dianilbase III ja kein am Stickstoff stehendes H-Atom mehr besitzt.

Unsere Arbeiten wurden durch eine Sachbeihilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft wesentlich unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Die Analysen wurden im Untersuchungs- bzw. im Analytischen Laboratorium der Badischen Anilin- & Sodafabrik ausgeführt, wofür wir insbesondere Hrn. Dr. F. Grassner bestens danken.

Beschreibung der Versuche

Wegen verschiedener Anfragen teilen wir hier zunächst das Herstellungsverfahren für Triose-Redukton mit, das sich bei uns bewährt hat³⁹⁾:

Triose-Redukton: 230 g käuflicher roher Traubenzucker (gelbliche Stücke, ca. 3% Stärke enthaltend) werden im schwachen Stickstoff-Strom in 3 l Wasser gelöst. Man erwärmt auf 87–89° (möglichst genau einhalten!), fügt unter gutem Rühren die Lösung von 126 g krist. Bleiacetat (+ 3 H₂O) in 150 ccm heißen Wassers hinzu und rührt dann in einem Guß die Lösung von 68 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser ein. Nach genau 2.5 Min. lebhaften Rührens, wobei sich die Lösung dunkelbraun färbt, versetzt man mit 32 ccm Eisessig, während man zugleich von außen zu kühlen beginnt. Man kühlt möglichst rasch auf ca. 20° ab, saugt das hellbraune Bleisalz ab, wäscht es mit Wasser, preßt bis zu teigiger Konsistenz ab, schlämmt es zweimal mit Aceton und nach jeweiligem Absaugen und Abpressen schließlich mit Äther an, wäscht mit Äther nach und trocknet im Exsiccator über Natriumhydroxyd, bis es sich staubfein pulvern läßt. Ausb. ca. 110 g. Das so erhaltene Bleisalz ist in verschlossenen Gefäßen im Dunkeln monatelang haltbar.

Zur Umwandlung in freies Triose-Redukton suspendiert man 100 g des feingepulverten Bleisalzes unter Durchleiten von Stickstoff und kräftigem Rühren in 500 ccm Aceton, gibt etwas Adsorptionskohle hinzu und läßt binnen 15 Min. 16 ccm konz. Schwefelsäure zutropfen, wobei man durch Kühlen eine Erwärmung über 20° verhindert. Nach weiterem 1stdg. Rühren saugt man das Bleisulfat ab, wäscht es mit Aceton nach und dunstet die vereinigten (gelb bis orangerot gefärbten) Filtrate bei gewöhnlicher Temperatur i. Vak. ein. Die braune ölgetränkte Kristallmasse wird auf ca. –10° abgekühlt, rasch auf gekühlter Nutsche abgesaugt, mit etwas warmem Aceton angeschlämmt, nach Abkühlen auf ca. –15° abgesaugt, mit wenig gekühltem Aceton und schließlich mit etwas Petroläther gewaschen. Das so erhaltene Präparat ist farblos und schmilzt im zugeschmolzenen Röhrchen i. allgem. bei 143° (Zers.), in manchen Fällen sogar bei 147° oder noch etwas höher (bis 153°). Es ist in braunen Gefäßen im Eisschrank längere Zeit haltbar. Die Ausb. beträgt bei einiger Übung 6–7 g.

Aus den vereinigten Mutterlaugen kann man nach erneutem Eindunsten, Verdünnen mit Methanol und Zugabe von 10 ccm Anilin und 10 ccm konz. Salzsäure bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad das restliche Triose-Redukton großenteils in Form seines

³⁹⁾ Modifikation des von H. von Euler u. H. Hasselquist zuletzt mitgeteilten Verfahrens (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. B 26, No. 5 [1948]).

Dianil-hydrochlorids (s. unten S. 957) gewinnen. Es kristallisiert beim Abkühlen in großen, intensiv gelben Nadeln aus, die man mit wenig kaltem Methanol wäscht. Ausb. ca. 7 g; Schmp. 250° (Zers.).

Je Mol. Glucose werden also insgesamt ca. 0.1 Mol. Triose-Redukton gewonnen, davon ca. 20% als Dianil-hydrochlorid.

Das Natriumsalz⁴⁰⁾ stellt man am besten her, indem man 2 g Triose-Redukton in 15 ccm Wasser aufschlämmt, in kleinen Portionen genau 1.9 g Natriumhydrogencarbonat einträgt, die entstandene Lösung nach Aufhören der Kohlendioxyd-Entwicklung filtriert, das von außen mit Eis gekühlte Filtrat unter Rühren zunächst bis zur beginnenden Trübung mit Aceton versetzt, durch Anreiben die Kristallisation einleitet und dann erst weiteres Aceton zusetzt. Ausb. 2.1 g fast farblose Kristalle.

„Monobenzoyl-reduktion“ (= Benzoyloxy-malondialdehyd)²⁸⁾: Man erwärmt eine Suspension des Natriumsalzes (1.5 g) in trockenem Benzol (20 ccm) im schwachen Stickstoff-Strom mit Benzoylchlorid (2 ccm) unter gelegentlichem Umschütteln ca. 20 Min. auf dem Wasserbad, filtriert heiß vom Natriumchlorid ab, wäscht mit heißem Benzol und engt i. Vak. ein. Die farblosen Kristalle (ca. 0.6 g) werden aus Essigester umkristallisiert. Schmp. 147–148°. Mit methanol. FeCl₃-Lösung rotbraune Farbreaktion.

Benzoyloxy-malondialdehyd-enolmethyläther (= 3-Methoxy-2-benzoyloxy-propen-(2)-al-(1)): 0.25 g des Aldehyds werden mit überschüssiger äther. Diazomethan-Lösung übergossen. Die anfangs schwache Stickstoff-Entwicklung wird nach Zugabe von 0.5 ccm Methanol lebhaft und ist nach ca. 10 Min. beendet. Beim Eindunsten i. Vak. hinterbleiben 0.255 g eines zähen, gelblichen Öls, das mit methanol. FeCl₃-Lösung zunächst keine Farbreaktion gibt. Es gibt mit Anilin und Salzsäure das entspr. Dianil-hydrochlorid (s. S. 962).

„Dibenzoyl-reduktion“ (= 2,3-Dibenzoyloxy-propen-(2)-al-(1)): Zur Suspension von wasserfreiem Natriumbenzoat (1 g) und Benzoesäure-anhydrid (3 g) in trockenem Benzol (20 ccm) gibt man unter Stickstoff „Monobenzoyl-reduktion“ (1.2 g), erwärmt ca. 20 Min. unter Umschütteln auf dem Wasserbad, filtriert, dunstet i. Vak. ein, verreibt zur Entfernung von Benzoesäure und ihrem Anhydrid mit Äther und wäscht mit Äther nach. Ausb. 0.75 g. Das so erhaltene Produkt schmolz in den meisten Fällen zunächst bei 114°, erstarrte bei weiterem Erhitzen wieder und schmolz dann erneut bei 124° (Umwandlung *cis* → *trans*²⁹⁾). Durch Umkristallisieren aus Essigester erhält man in jedem Falle feine, verfilzte Nadeln vom Schmp. 124–125°. W. Cocker und Mitarbb.¹⁵⁾ gaben für ihr aus Redukton-natrium (0.03 Mol.) durch 10stdg. Schütteln mit absol. Äther (70 ccm) und Benzoylchlorid (0.03 Mol.), Ausschütteln mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Trocknen i. Vak. erhaltenes Präparat den Schmp. 115–125° an. Beide Formen geben mit methanol. FeCl₃-Lösung zunächst keine Farbreaktion.

„Monoacetyl-reduktion“ (= Acetoxy-malondialdehyd) läßt sich durch 15 Min. langes Kochen von Redukton-natrium (2.2 g) mit Benzol (50 ccm) und reinem Acetylchlorid (1.5 ccm) unter Stickstoff in ca. 50-proz. Ausb. herstellen³²⁾. Aus Essigester farblose Prismen, Schmp. 101–103°, die mit methanol. FeCl₃-Lösung sofort eine braunrote Farbreaktion geben. Sein Enolmethyläther (= 3-Methoxy-2-acetoxy-propen-(2)-al-(1)) entsteht aus dem Aldehyd mit überschüssiger äther. Diazomethan-Lösung in lebhafter Reaktion³²⁾, die auch ohne Methanol-Zusatz schon nach ca. 10 Min. beendet ist. Dünflüssiges, fast farbloses Öl, das zunächst keine FeCl₃-Reaktion gibt. Umwandlung in das Dianilsalz s. S. 961.

„Diacetyl-reduktion“ (= 2,3-Diacetoxy-propen-(2)-al-(1)): Redukton-natrium (1.1 g) wird mit feingepulvertem wasserfreiem Natriumacetat (0.9 g) in trockenem Benzol (20 ccm) nach Zugabe von Acetylchlorid (1.6 ccm) unter Stickstoff 20 Min. zum Sieden erhitzt, wobei man gelegentlich umschüttelt. Das nach Filtrieren und Eindunsten i. Vak. hinterbleibende Öl erstarrt beim Anreiben. Aus Äthanol große, farblose Prismen, Schmp. 55–56°. Ausb. ca. 0.5 g. Mit methanol. FeCl₃-Lösung zunächst keine Farbreaktion.

C₇H₈O₅ (172.1) Ber. C 48.85 H 4.69 O 46.5 Gef. C 48.81 H 4.82 O 46.3

⁴⁰⁾ H. von Euler, H. Hasselquist u. U. Lööv, Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. B 26, No. 8, Anm. auf S. 7 [1948]. – Hier modifiziert.

„Monoanile“ II

Wir geben hier z.Tl. auch verbesserte Darstellungsvorschriften für bereits bekannte Verbindungen.

„Redukton-monoanil“ (= 3-Anilino-2-oxy-propen-(2)-al-(1))^{3b,15}): Man vermischt 60 ccm Wasser mit 10 ccm Methanol und 5 ccm konz. Salzsäure, teilt das Gemisch in zwei etwa gleiche Teile, löst in dem einen 5 g Triose-Redukton und in dem anderen 5 ccm frisch dest. Anilin, kühlt beide Lösungen auf ca. 0°, gibt zusammen und stellt in den Eisschrank. Nach 3 Stdn. saugt man die verfilzte Kristallmasse ab, wäscht mit 50-proz. Methanol und dann mit etwas Äther, trocknet im Exsiccator und kristallisiert aus Benzol um, wobei kleine Mengen von mitentstandendem Dianilsalz (S. 957) ungelöst bleiben. Zum Filtrat gibt man zur Vervollständigung der Kristallisation etwas Petroläther. Ausb. ca. 6.5 g, Schmp. 120°. Das Anil entfärbt Tillmans-Reagens und gibt mit methanol. FeCl₃-Lösung sofort eine blauviolette Farbreaktion.

Methoxy-malondialdehyd-monoanil (= 3-Anilino-2-methoxy-propen-(2)-al-(1))^{3b}): Zur Lösung von Redukton-monoanil (1 g) in Methanol (5 ccm), Wasser (50 ccm) und 2*n* NaOH (4 ccm) gibt man unter kräftigem Rühren allmählich mit etwas Methanol verdünntes Dimethylsulfat (1.2 g). Nach ca. 3 Stdn. saugt man die farblosen Blättchen ab, verdampft aus dem Filtrat das Methanol i. Vak., extrahiert es dann mit Chloroform und gewinnt durch Verdampfen des getrockneten Extrakts i. Vak. weitere Mengen Kristalle neben etwas „öligem Dimethyl-Derivat“ (s. S. 956). Gesamtausb. ca. 0.7 g, Schmp. 123–124°. Mit methanol. FeCl₃-Lösung keine Farbreaktion.

Acetoxy-malondialdehyd-monoanil (= 3-Anilino-2-acetoxy-propen-(2)-al-(1))^{2b}): Aus Triose-Redukton-monoanil (1 g) und Acetanhydrid (2 ccm) durch 15 Min. langes Erhitzen auf dem Wasserbad und Ausfällen mit Benzol (ca. 5 ccm). Ausb. ca. 0.8 g; Schmp. 164°. Gibt mit FeCl₃ zunächst keine Farbreaktion.

Benzoyloxy-malondialdehyd-monoanil (= 3-Anilino-2-benzoyloxy-propen-(2)-al-(1)): a) Analog dem vorigen Produkt aus Triose-Redukton-monoanil (0.4 g) mit Benzoesäure-anhydrid (2 g) durch ca. 1/2 stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad und Verdünnen der Schmelze mit Benzol (ca. 3 ccm). Aus Chloroform mit etwas Tierkohle farblose Stäbchen, Schmp. 158–159°, Ausb. ca. 0.4 g. Mit methanol. FeCl₃-Lösung keine Farbreaktion.

C₁₆H₁₃O₃N (267.3) Ber. C 71.90 H 4.90 O 18.0 N 5.24

Gef. C 71.76 H 5.07 O 18.0 N 5.18

Das Produkt ist nach Schmp. und Lage des UV-Absorptionsmaximums (323 mμ, log ε = 4.59) identisch mit der von W. Cocker und Mitarbb.¹⁵) durch Umsetzen von „Monobenzoyl-redukton“ mit Anilin hergestellten und irrtümlich als 1-Anilino-2-oxy-3-benzoyloxy-propen-(2) angesprochenen Verbindung. Überführung in das Dianilsalz s. S. 961.

b) Die Lösung von Benzoyloxy-malondialdehyd-dianil-hydrochlorid (1 g, s. S. 961) in Methanol (50 ccm) wurde mit Wasser (500 ccm) unter Durchleiten von Stickstoff 10 Min. zum Sieden erhitzt. Beim langsamen Erkalten schieden sich farblose Nadeln (0.58 g) aus. Schmp. und Misch-Schmp. mit dem nach a) erhaltenen Produkt 158–159°.

Methoxy-malondialdehyd-mono-*p*-chloranil (= 3-*p*-Chloranilino-2-methoxy-propen-(2)-al-(1)): a) Triose-Redukton-mono-*p*-chloranil (Schmp. 169–170°, hergestellt nach W. Cocker und Mitarbb.¹⁵) aus Triose-Redukton (1.5 g) mit *p*-Chloranilin (2.1 g) in Wasser (30 ccm) mit etwas Salzsäure (3 ccm konz. Salzsäure, im Eisschrank) wird mit überschüssiger äther. Diazomethan-Lösung übergossen. Nach Zusatz von etwas Methanol ist die Stickstoff-Entwicklung nach ca. 10 Min. beendet. Man filtriert, dunstet i. Vak. ein, wäscht den öldurchsetzten, orangefarbenen kristallinen Rückstand mit etwas Benzol und kristallisiert aus Chloroform um. Ausb. ca. 45% d.Th.; farblose Blättchen, Schmp. 142–143°. Mit FeCl₃ keine Farbreaktion.

C₁₀H₁₀O₂NCl (211.6) Ber. C 56.75 H 4.76 N 6.62 Cl 16.75

Gef. C 56.92 H 5.03 N 6.99 Cl 16.81

b) Triose-Reduktion-mono-*p*-chloranil (0.15 g) wurden in einem Gemisch aus Methanol (5 ccm), Wasser (5 ccm) und 2*n*NaOH (0.8 ccm) gelöst und unter Rühren tropfenweise mit methanol-verdünntem Dimethylsulfat (0.15 g) versetzt. Nach 2 Stdn. wurden die Kristalle abgesaugt. Aus dem Filtrat wurde durch Verdampfen des Methanols i. Vak. und Extrahieren mit Chloroform eine weitere Menge weniger reinen Produkts erhalten. Durch Umkristallisieren aus Chloroform mit etwas Tierkohle erhielt man farblose Blättchen; Schmp. und Misch-Schmp. mit dem nach a) erhaltenen Produkt 142 bis 143°.

Triose-Reduktion-monoanil-*p*-carbonsäure (= 3-*p*-Carboxyanilino-2-oxy-propen-(2)-al-(1))¹⁶: In die Lösung von *p*-Aminobenzoesäure (0.7 g) in Wasser (70 ccm) und konz. Salzsäure (4 ccm) läßt man unter Eiskühlung und Rühren eine eiskalte Lösung von Triose-Reduktion (0.5 g) in Wasser (50 ccm) eintropfen, wobei sofort ein blaßgelber, sehr fein kristalliner Niederschlag ausfällt. Nach 3stdg. Aufbewahren im Eisschrank saugt man ab, wäscht gründlich mit viel Wasser und trocknet im Exsiccator. Ausb. 0.95 g, Schmp. 256° (Zers.). Mit methanol. FeCl₃-Lösung schmutzig-violettbraune Farbreaktion. In den üblichen Lösungsmitteln schwer- bis unlöslich. Aus der gelben Lösung in verd. Natriumcarbonat-Lösung wird die Carbonsäure unverändert wieder ausgefällt.

β-*N*-Methylanilino-α-methoxy-acrolein (= 3-*N*-Methylanilino-2-methoxy-propen-(2)-al-(1), „öliges Dimethyl-Derivat“):

a) Nach W. Cocker und Mitarbb.¹⁵ aus Triose-Reduktion und *N*-Methylanilin hergestelltes reines *N*-Methylanilino-reduktion (1.77 g) werden unter Stickstoff in Methanol (30 ccm) gelöst. Nach Zugabe einer Lösung von Natriumhydroxyd (0.7 g) in Wasser (30 ccm) läßt man binnen 15 Min. unter Rühren methanol-verdünntes Dimethylsulfat (1.8 g) zutropfen. Nach 30 Min. wird das Methanol i. Vak. verdampft und die verbleibende wäßrige Emulsion mit Chloroform extrahiert. Beim Eindunsten des getrockneten Extrakts hinterbleiben 1.3 g eines hellen Öls, das nicht destilliert werden konnte.

C₁₁H₁₃O₂N (191.2) Ber. C 69.09 H 6.85 O 16.7 Gef. C 68.89 H 6.90 O 16.3

Das „ölige Dimethyl-Derivat“ ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Cyclohexan und Dioxan, wenig in Äther, Petroläther und Essigester. Es gibt keine FeCl₃-Reaktion und entfärbt Tillmans-Reagens nicht merklich.

Bei einem Ansatz wurden neben dem öligen Hauptprodukt kleine Mengen schmieriger, grünlicher sechsseitiger Blättchen vom Schmp. 130–170° (Zers.) erhalten, die nicht näher untersucht werden konnten.

b) Methoxy-malondialdehyd-monoanil (1 g) wurde mit Dimethylsulfat (1.5 g) und Wasser (12.5 ccm) unter Zusatz von 2*n*NaOH (7.5 ccm) unter Stickstoff 1 Stde. bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Dann wurde nochmals Methanol (7 ccm), Dimethylsulfat (0.5 g) und 2*n*NaOH (2.5 ccm) zugesetzt und erneut 1 Stde. geschüttelt. Beim Verdampfen des Methanols aus der klaren Lösung schied sich Ausgangsmaterial (ca. 0.2 g, Schmp. 121–122°) und ein Öl ab. Nach Abtrennen der Kristalle wurde mit Chloroform ausgeschüttelt. Es hinterblieb ein Öl, das durch Umsetzen mit Anilin und Perchlorsäure identifiziert wurde (s. S. 960).

c) „Reduktion-monoanil“ wurde mit überschüssigem Dimethylsulfat (2.6 bis 5.2 Moll.) und etwas weniger als der darauf berechneten Menge 2*n*NaOH unter Verdünnung mit Methanol 3 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Beim Anarbeiten wie unter b) wurden 18–47% an Methoxy-malondialdehyd-monoanil (Schmp. 123 bis 124°) und 28–52% „öliges Dimethyl-Derivat“ in einer Gesamtausb. von ca. 72% d. Th. erhalten. Die Totalanalyse des öligen Anteils ergab einen zu niedrigen Methoxyl-Gehalt:

C₁₁H₁₃ON (191.2) Ber. C 69.09 H 6.85 O 16.73 N 7.33 OCH₃ 16.2

Gef. C 68.95 H 7.02 O 17.08 N 7.74 OCH₃ 13.6

Identifizierung durch Umsetzen mit Anilin und Perchlorsäure s. S. 960.

d) 0.5 g *N*-Methylanilino-reduktion¹⁶ wurden in wenig Methanol gelöst, mit überschüssiger äther. Diazomethan-Lösung übergossen und über Nacht stehengelassen.

sen. Das beim Eindunsten i. Vak. hinterbleibende Öl (0.51 g) wurde durch Umsetzen mit Anilin und Perchlorsäure identifiziert (s. S. 960).

Salze VII des „öiligen Dimethyl-Derivats“ wurden erhalten, indem die absol.-ätherische Lösung mit äther. Chlor- bzw. Bromwasserstoff-Lösung versetzt wurde. Hydrochlorid, farblose, sehr hygroskopische Kristalle, Schmp. ca. 125° (Zers.). Hydrobromid, aus Aceton farblose, hygroskopische Kristalle, Schmp. ca. 140° (Zers.). — Das Perchlorat ließ sich bisher nicht kristallin erhalten.

Dianilsalze (IV) und -basen (III)

Triose-Redukton-dianil-hydrochlorid (= 3-Anilino-2-oxy-1-anilo-propen-(2)-hydrochlorid): Aus 1 Mol. Triose-Redukton und 2 Moll. Anilin-hydrochlorid^{1a)} bzw. Anilin und Salzsäure^{3b, 15)} durch kurzes Kochen in wäßriger oder methanolisch-wäßriger Lösung; s. a. S. 954. Intensiv gelbe Nadeln, Schmp. 249–250° (Zers.). Entfärbt Tillmans-Reagens¹⁶⁾, gibt mit methanol. FeCl₃-Lösung erst nach Zugabe von Natriumacetat eine (schwarzbraune) Farbreaktion.

Das Perchlorat entsteht a) bei Verwendung von Perchlorsäure an Stelle von Salzsäure, b) aus der Lösung des Hydrochlorids bei Zusatz von Natriumperchlorat¹²⁾. Gelbe, sechseckige Blättchen, Schmp. 215° (Zers.). — I. Kaufmann¹²⁾ beschreibt das Perchlorat als gelbe Nadeln, Schmp. 224°. Zeigt im UV-Licht zitronengelbe Lumineszenz; gegen Hydrolyse besser beständig als das Hydrochlorid.

Das Perchlorat wurde auch erhalten, als Triose-Redukton-monomethyläther^{4, 11)} (0.2 g) in Methanol (4 ccm) bei gewöhnlicher Temperatur mit Anilin (0.4 ccm) und 60-proz. Perchlorsäure (0.3 ccm) einige Zeit stehengelassen wurde. Beim Einengen der orangefarbenen Lösung i. Vak. schieden sich gelbe sechseckige Blättchen aus (ca. 0.4 g), die mit methanol. FeCl₃-Lösung nach Zugabe von Natriumacetat sofort eine schwarzbraune Farbreaktion gaben. Schmp. und Misch-Schmp. 214–215° (Zers.).

Die freie Dianilbase wurde erhalten^{3b)}, indem das reine Hydrochlorid (2.5 g) bei 50° in viel Wasser (ca. 1000 ccm) gelöst und in die heftig gerührte Lösung im Stickstoff-Strom allmählich eine gesättigte Natriumacetat-Lösung (150 ccm) eingetropft wurde. Die ausfallenden braunroten Flocken ergaben beim vorsichtigen Ausspritzen ihrer Lösung in wenig warmem Aceton mit etwas Wasser rubinrote Kristalle, Schmp. 120–122°, die nach einiger Zeit nach Isonitril zu riechen begannen.

Triose-Redukton-*p,p'*-dicarboxy-dianil-hydrochlorid (= 3-[*p*-Carboxy-anilino]-2-oxy-1-[*p*-carboxy-anilo]-propen-(2)-hydrochlorid):

a) Zu einer auf dem siedenden Wasserbad erhitzten Lösung von *p*-Aminobenzoesäure (0.3 g) in 2*n*HCl (80 ccm) gibt man im Stickstoff-Strom unter Rühren allmählich eine warme Lösung von Triose-Redukton (0.88 g) in wenig Wasser und erhitzt ca. 30 Min. weiter, wobei sich aus dem heftig stoßenden Gemisch allmählich gelborangefarbene Kriställchen ausscheiden. Nach mehrstündigem Stehenlassen, zuletzt auf Eis, wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und im Exsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet. Aush. ca. 3.06 g. Zur Analyse wurde der feingepulverte Farbstoff mit der 20fachen Menge 2*n*HCl aufgekocht, auf der Nutsche mehrfach mit heißem Wasser und dann mit Methanol gewaschen und wieder getrocknet. Schmp. 312° (Zers.).

C₁₇H₁₄O₅N₂·HCl (362.8) Ber. C 56.28 H 4.17 N 7.72 Cl 9.77

Gef. C 56.19 H 4.44 N 7.73 Cl 9.42

b) Triose-Redukton-monoanil-*p*-carbonsäure (0.21 g) wurde mit der Lösung von *p*-Aminobenzoesäure (0.15 g) in 2*n*HCl (ca. 100 ccm) 1/2 Stde. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, wobei sich der zunächst blaßgelbe Niederschlag in gelborange Kriställchen umwandelte (ca. 0.3 g). Nach Aufarbeitung wie unter a) Schmp. und Misch-Schmp. 312° (Zers.).

Das Dianil-hydrochlorid entfärbt Tillmans-Reagens und gibt mit methanol. FeCl₃-Lösung nach Zugabe von Natriumacetat eine schmutzig-braune Farbreaktion. Es ist in den üblichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich, löst sich aber infolge seiner beiden Carboxygruppen in verd. Alkalilauge und in wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung.

Bei sofortigem Ansäuern der tiefgelbrotten alkalischen Lösungen mit Salzsäure fällt wieder das Hydrochlorid aus; beim Stehenlassen der alkalischen Lösung in der Kälte, rascher beim Erwärmen, erfolgt Trübung und Entfärbung.

„Dianilbase“ (? s. S. 943): a) In die eisgekühlte Lösung von wasserfreiem Natriumacetat (5 g) in Wasser (50 ccm) und 2 *n* Essigsäure (20 ccm) läßt man unter Durchleiten von Stickstoff die frisch bereitete eiskalte Lösung des Hydrochlorids (0.7 g) in einem Gemisch aus Wasser (50 ccm) und 2 *n* NaOH (20 ccm) unter kräftigem Rühren eintropfen. Der sofort ausfallende sehr feine gelbe Niederschlag wird nach 12stdg. Aufbewahren im Eisschrank abzentrifugiert, auf der Zentrifuge mehrfach gründlich mit Wasser gewaschen und im Exsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet. Ausb. ca. 56% d.Th.; Schmp. bei raschem Erhitzen ca. 245° (Zers.) nach Dunkelfärbung und Sintern ab 240°. Die zur Analyse über Diphosphorpentoxyd getrocknete Probe enthielt noch 1 Mol. Kristallwasser:

$C_{17}H_{14}O_5N_2 \cdot H_2O$ (344.3) Ber. C 59.30 H 4.68 O 27.88 N 8.13

Gef. C 59.51 H 4.65 O 27.58 N 7.69

b) Produkte von ähnlichem Aussehen, die mit der nach a) erhaltenen „Dianilbase“ keine merkliche Depression des Zers.-P. (ca. 245°), aber von Fall zu Fall etwas wechselnde Zusammensetzung zeigten, wurden auch erhalten, wenn 1 Mol. Triose-Reduktion in methanol. Lösung unter Stickstoff mit 2 Moll. *p*-Aminobenzoesäure in der Kälte stehengelassen oder in 2 *n* Essigsäure erwärmt wurde¹⁰⁾.

Die nach a) oder b) erhaltenen Präparate sind in allen üblichen Lösungsmitteln schwer- bis unlöslich. Beim Befeuchten mit Äther wurden sie orangerot, beim Trocknen wieder gelb. Beim Erwärmen mit 2 *n* HCl auf dem Wasserbad entsteht in allen Fällen das Hydrochlorid, Schmp. und Misch-Schmp. 312° (Zers.).

Triose-Reduktion-*p,p'*-dicarbäthoxy-dianil-hydrochlorid (= 3-[*p*-Carbäthoxy-anilino]-2-oxy-1-[*p*-carbäthoxy-anilo]-propen-(2)-hydrochlorid): Nach I. Kaufmann¹²⁾ aus Triose-Reduktion (0.3 g) in Methanol (50 ccm) mit *p*-Aminobenzoesäure-äthylester (1.1 g) nach Zugabe von konz. Salzsäure (ca. 10 Tropfen). Die gelben Flocken des Farbstoffs beginnen schon in der Kälte auszufallen. Man erwärmt noch 10 Min. auf dem Wasserbad und stellt dann in den Eisschrank. Ausb. ca. 1 g. Schmp. 246° (Zers.).

Die entsprechende Dianilbase (= 3-[*p*-Carbäthoxy-anilino]-2-oxy-1-[*p*-carbäthoxy-anilo]-propen-(2)) wird erhalten, wenn man zur Lösung von Triose-Reduktion (0.88 g) in wenig Methanol unter Stickstoff bei gewöhnlicher Temperatur die methanol. Lösung von ca. 2 Moll. *p*-Aminobenzoesäure-äthylester (3.3 g) gibt. Die Lösung wird sofort rot und scheidet nach kurzem Stehenlassen feine, verfilzte orangefarbene Nadelchen aus. Zur Analyse wurde aus einem Benzol-Methanol-Gemisch (2:1) umkristallisiert. Schmp. 146–147°.

$C_{21}H_{22}O_6N_2$ (382.4) Ber. C 65.95 H 5.80 O 20.92 N 7.32

Gef. C 65.95 H 6.09 O 21.37 N 7.30

Aus der leuchtend roten Lösung in warmem Äthanol scheidet sich die Base bei raschem Abkühlen als rotes Gel ab, das erst beim Animpfen oder Anreiben in die orangefarbenen Kriställchen umgewandelt wird. In Benzol ist sie auch in der Wärme nur mäßig (mit braungelber Farbe) löslich; auch hier fällt in der Kälte oft zunächst ein rotes Gel aus. Beim Zutropfen von konz. Salzsäure zur roten alkohol. Lösung erhält man das Hydrochlorid; gelbe Kristalle, Schmp. und Misch-Schmp. 246° (Zers.).

3-*N*-Methylanilino-2-oxy-1-anilo-propen-(2)-perchlorat: In die methanol. Lösung von Anilin (1 ccm) und 60-proz. Perchlorsäure (2 ccm) trägt man unter Eiskühlung eine Lösung von *N*-Methylanilino-reduktion (1.77 g) in wenig Methanol ein. Aus der gelbrotten Lösung fallen schon nach kurzer Zeit beim Anreiben gelbe, schiffchenförmige Kristalle (2.55 g) aus, die bei 88–90° Kristallmethanol abspalten. Zur Analyse wurden die Kristalle in der Kälte mit Äther verrieben und 8 Tage über konz. Schwefelsäure aufbewahrt. Schmp. 128°.

$C_{18}H_{16}ON_2 \cdot HClO_4$ (352.8) Ber. C 54.47 H 4.86 O 22.7 N 7.94 Cl 10.1

Gef. C 54.62 H 5.02 O 23.0 N 7.61 Cl 10.0

Der Farbstoff ist deutlich phototrop, entfärbt Tillmans-Reagens und gibt mit methanol. FeCl_3 -Lösung nach Zugabe von Natriumacetat eine schwarzbraune Farb-reaktion.

Das entsprechende Hydrochlorid entstand nur in untergeordnetem Maße, als Triose-Redukton-monoanil (1.0 g) mit *N*-Methylanilin (0.7 g) in einem Gemisch aus Methanol (8 ccm), Wasser (2 ccm) und konz. Salzsäure (1 ccm) gelöst und ca. 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt wurde. Aus der dunkelgelben Lösung fielen beim Abkühlen gelbe, unscharf schmelzende Kriställchen aus (0.8 g). Nach 4maligem Umkristallisieren aus Methanol Schmp. 248–249° (Zers.). Zur Analyse wurde über Diphosphorpentoxyd getrocknet.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ON}_2 \cdot \text{HCl}$ (274.7) Ber. C 65.55 H 5.50 O 5.9 N 10.2 Cl 12.9

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ON}_2 \cdot \text{HCl}$ (288.8) Ber. C 66.54 H 5.94 O 5.5 N 9.70 Cl 12.3

Gef. C 65.00 H 5.51 O 6.7 N 10.3 Cl 13.3

Es lag demnach im wesentlichen das durch Verdrängungs- und Disproportionierungs-Vorgänge entstandene symmetrische, methyl-freie Triose-Redukton-dianil-hydrochlorid vor.

Ein Produkt ähnlicher Zusammensetzung wurde auch erhalten, als das Reaktionsgemisch nicht erwärmt, sondern 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehengelassen wurde. Schmp. 245° (Zers.).

Beim Erwärmen von *N*-Methylanilino-redukton (1 Mol.) mit Anilin (1 Mol.) und verd. Salzsäure entstand nur das methyl-freie Triose-Redukton-dianil-hydrochlorid¹⁵.

Als die Lösung von Triose-Redukton-dianil-hydrochlorid (1 Mol.) in Methanol mit *N*-Methylanilin-hydrochlorid (ca. 6 Moll.) 20 Min. auf dem Wasserbad erwärmt und dann 12 Stdn. in den Eisschrank gestellt wurde, entstand nach Einengen i. Vak. und Verreiben mit Wasser ein Kristallgemisch vom Schmp. 230–237° (Zers.), aus dem beim Umkristallisieren aus 50-proz. Methanol unverändertes Triose-Redukton-dianil-hydrochlorid wiedergewonnen wurde. Schmp. und Misch-Schmp. 248–249°.

Versuch zur Verdrängung von Anilin durch *p*-Chloranilin: Eine Suspension von Triose-Redukton-dianil-hydrochlorid (2.74 g) und *p*-Chloranilin (1.27 g) in Methanol (20 ccm) und konz. Salzsäure (1 ccm) wurde ca. 20 Min. auf dem Wasserbad erhitzt und dann 3 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehengelassen. Der orangefarbene Kristallbrei (2.65 g) wurde aus viel Äthanol umkristallisiert. Nadeln, Schmp. 255 bis 256° (Zers.). Die Analyse zeigte einen teilweisen Austausch von Anilin und *p*-Chloranilin an:

Für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}_2\text{Cl}$ Ber. Cl 12.9

Für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{Cl}_2$ Ber. Cl 22.9 Gef. Cl 15.9

Das reine Triose-Redukton-*p,p'*-dichlor-dianil-hydrochlorid schmilzt bei 262–265° (Zers.)¹⁵. – Das später (s. S. 961) zu Vergleichszwecken benötigte Perchlorat wurde aus 1 Mol. Triose-Redukton in methanolischer Lösung mit 2 Moll. *p*-Chloranilin und Perchlorsäure hergestellt. Gelbe Kristalle, Schmp. 228° (Zers.). Mit methanol. FeCl_3 -Lösung nach Zugabe von Natriumacetat schwarzbraune Farbreaktion.

Methoxy-malondialdehyd-dianil-perchlorat (= 3-Anilino-2-methoxy-1-anilopropen-(2)-perchlorat): a) Zur Lösung von Methoxy-malondialdehyd-monoanil (0.18 g) in Methanol (5 ccm) gibt man Anilin (0.1 ccm) und dann bei gewöhnlicher Temperatur 70-proz. Perchlorsäure (0.5 ccm). Die nach kurzer Zeit beginnende Kristall-Abscheidung wird durch Einengen vermehrt. Ausb. ca. 0.32 g. Aus Methanol feine, gelborange, am Licht rot werdende Nadeln, Schmp. 238–239° (Zers.).

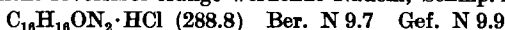
$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ON}_2 \cdot \text{HClO}_4$ (352.8) Ber. C 54.47 H 4.86 O 22.7 N 7.94 Cl 10.0

Gef. C 54.61 H 5.00 O 23.0 N 8.14 Cl 9.6

Der Farbstoff ist reversibel phototrop. Die gelbe Form zeigt in Chloroform-Lösung $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ m}\mu$, nach Belichten $\lambda_{\text{max}} = 385 \text{ m}\mu$.

Beim Stehenlassen im Dunkeln werden Kristalle und Lösungen wieder gelb. Tillmans-Reagens wird nicht entfärbt; mit methanol. FeCl_3 -Lösung auch nach Zugabe von Natriumacetat keine Farbreaktion.

Das Hydrochlorid entsteht in analoger Weise mit Salzsäure an Stelle von Perchlorsäure. Gelbe, am Licht reversibel orange werdende Nadeln, Schmp. 224–225° (Zers.).



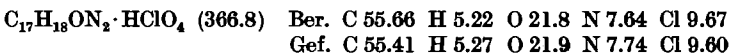
b) Triose-Redukton-dianil-hydrochlorid (1.37 g) wurde mit überschüssiger äther. Diazomethan-Lösung (ca. 5 Moll.) übergossen. Unter lebhafter Gas-Entwicklung färbte sich das Gemisch zunächst rubinrot (Triose-Redukton-dianilbase!). Als nach ca. 3 Stdn. alles bis auf kleine Mengen roter Schmieren gelöst war, wurde filtriert und i. Vak. eingedunstet. Das erhaltene zähe, nach Isonitril riechende Öl wurde in wenig Methanol gelöst und mit einigen Tropfen 60-proz. Perchlorsäure versetzt, wobei nach kurzer Zeit gelbe, phototrope Kristalle (ca. 0.25 g) ausfielen. Schmp. und Misch-Schmp. 238–239° (Zers.).

Als das Triose-Redukton-dianil-perchlorat in analoger Weise mit Diazomethan umgesetzt und aufgearbeitet wurde, entstanden gelbe Blättchen vom Schmp. 153–154°, anscheinend ein Gemisch aus dem Methoxy-malondialdehyd-dianil-perchlorat und seinen *N*-Methyl-Derivaten, aus dem sich aber bisher kein einheitliches Produkt isolieren ließ. Die Analyse eines mehrfach aus Methanol unter Zusatz von etwas Perchlorsäure umkristallisierten Präparats stimmt recht gut auf das „gemischte“ Dianilsalz IV ($\text{X} = \text{OCH}_3$, $\text{Ar} = \text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{Y} = \text{ClO}_4$):



Die Synthese dieses „gemischten“ Dianilsalzes wird im nächsten Absatz beschrieben. Es unterscheidet sich von dem hier gewonnenen Produkt durch den höheren Schmp. und vor allem durch die Kristallform (hier hexagonale Blättchen, dort verfilzte Nadelchen); das UV-Absorptionsspektrum ist jedoch sehr ähnlich.

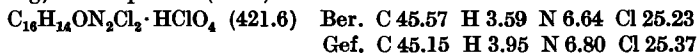
3-*N*-Methylanilino-2-methoxy-1-anilo-propen-(2)-perchlorat: Je 0.15 g der auf verschiedenen Wegen (s. S. 956) hergestellten Präparate des „ölgigen Dimethyl-Derivats“ (= 3-*N*-Methylanilino-2-methoxy-propen-(2)-al-(1)) wurden mit je 0.08 g Anilin in je 2 ccm Methanol nach Zugabe von je 3 Tropfen 70-proz. Perchlorsäure 3 Stdn. im Eisschrank stehengelassen. Die ausfallenden gelben, feinen, verfilzten Nadelchen (je ca. 0.23 g) wurden zur Analyse aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 186° (Zers.).



Der Farbstoff ist schwach phototrop und gibt mit methanol. FeCl_3 -Lösung auch nach Zugabe von Natriumacetat keine Farbreaktion.

In analoger Weise wurde das Hydrochlorid (Schmp. 221° (Zers.)) und das Hydrobromid (Schmp. 216° (Zers.)) erhalten.

Methoxy-malondialdehyd-*p,p'*-dichlor-dianil-perchlorat (= 3-*p*-Chloranilino-2-methoxy-1-*p*-chloranilo-propen-(2)-perchlorat): Aus Methoxy-malondialdehyd-mono-*p*-chloranil (0.3 g) und *p*-Chloranilin (0.2 g) in Methanol (4 ccm) beim Zutropfen von 60-proz. Perchlorsäure (0.25 g). Beim Anreiben erfolgt sofort Kristallisation (0.54 g). Schmp. 251° (Zers.).



Der Farbstoff ist ausgesprochen phototrop: Die gelben Kristalle werden im diffusen Licht schon nach wenigen Minuten orangerot; im Dunkeln werden sie allmählich wieder gelb. Mit methanol. FeCl_3 -Lösung auch nach Zugabe von Natriumacetat keine Farbreaktion.

Das Hydrochlorid entsteht in analoger Weise mit Salz- statt Perchlorsäure. Gelbe, am Licht rasch reversibel orange werdende Kristalle, Schmp. 219° (Zers.).

Acetoxy-malondialdehyd-dianil-perchlorat (= 3-Anilino-2-acetoxy-1-anilo-propen-(2)-perchlorat): a) Bei Zugabe von 70-proz. Perchlorsäure (ca. 3 Tropfen) zur Lösung von Acetoxy-malondialdehyd-monoanil (0.2 g) und Anilin (0.1 g) in Methanol (ca. 3 ccm) fallen schon nach kurzem Stehenlassen gelbe Kristalle aus, deren

Menge durch Verdünnen mit etwas Wasser zunimmt. Aus Methanol gelbe Prismen, Schmp. 212–214° (Zers.).

$C_{17}H_{16}O_2N_2 \cdot HClO_4$ (380.8) Ber. C 53.62 H 4.50 O 25.2 N 7.36 Cl 9.3

Gef. C 53.65 H 4.83 O 25.1 N 7.74 Cl 9.1

Der Farbstoff entfärbt Tillmans-Reagens erst nach einigem Stehenlassen allmählich (Hydrolyse!) und gibt auch mit methanol. $FeCl_3$ -Lösung nach Zugabe von Natriumacetat zunächst keine Farbreaktion.

b) Triose-Redukton-dianil-perchlorat (0.34 g) werden mit Acetanhydrid (5 ccm) auf dem Wasserbad ca. 10 Min. erhitzt. Beim Stehenlassen in der Kälte fällt das Acetyl-Derivat in gelben, derben Prismen aus (ca. 0.3 g). Schmp. und Misch-Schmp. 213–214° (Zers.).

Bei Verwendung von Triose-Redukton-dianil-hydrochlorid erhält man das acetylierte Hydrochlorid, gelbe Kristalle, Schmp. 164–165° (Zers.). Es kristallisiert mit Kristallwasser:

$C_{17}H_{16}O_2N_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$ (352.8) Ber. C 57.87 H 6.00 O 18.1 N 7.94 Cl 10.0

Gef. C 57.93 H 6.07 O 17.9 N 7.84 Cl 9.6

Nach mehrfachem Umlösen aus Methanol enthalten die Kristalle Kristallmethanol:

$C_{17}H_{16}O_2N_2 \cdot HCl \cdot CH_3OH$ (348.8) Ber. C 61.97 H 6.07 O 13.8 N 8.03 Cl 10.0

Gef. C 61.72 H 6.49 O 14.3 N 7.58 Cl 9.8

Das Hydrochlorid entstand ferner:

c) beim Versetzen einer Lösung von Acetoxy-malondialdehyd-enolmethyl-äther (0.12 g) in Methanol (1.5 ccm) mit Anilin (0.18 g) und konz. Salzsäure (ca. 5 Tropfen) bei gewöhnlicher Temperatur;

d) desgleichen aus „Diacyl-redukton“ (0.06 g) in wenig Methanol mit Anilin (0.08 g) und konz. Salzsäure (ca. 3–4 Tropfen) bei kurzem Erwärmen auf 50° und 2stdg. Aufbewahren im Eisschrank. Schmp. und Misch-Schmp. 164–165° (Zers.).

Dagegen erfolgte Entacetylierung, als „Monoacetyl-redukton“ (0.1 g) in wenig Methanol mit Anilin (0.18 g) versetzt und nach 2 Min. konz. Salzsäure (0.1 g) zugetropft wurde. Das sofort ausfallende gelbe Dianilsalz (ca. 0.15 g) gab in methanol. Lösung nach Zugabe von Natriumacetat sofort $FeCl_3$ -Reaktion und erwies sich auch durch den Schmp. und Misch-Schmp. 250° (Zers.) als acetyl-freies Triose-Redukton-dianil-hydrochlorid.

Umsetzung von „Monoacetyl-redukton“ mit 2 Moll. *p*-Chloranilin und Perchlorsäure: Als zur Lösung von „Monoacetyl-redukton“ (0.1 g) in Methanol (2 ccm) zunächst *p*-Chloranilin (0.22 g) und dann 60-proz. Perchlorsäure (0.2 g) gegeben wurden, fielen sofort hellgelbe Kristalle aus (0.24 g). Nach Umlösen aus Methanol Schmp. 216° (Zers.). Der Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat von Triose-Redukton-*p,p'*-dichlor-dianil-perchlorat (Schmp. 228° (Zers.)) lag bei 220° (Zers.). Mit methanol. $FeCl_3$ -Lösung nach Zugabe von Natriumacetat sofort braunschwarze Farbreaktion. Es war also ebenfalls weitgehend Entacetylierung erfolgt, doch enthielt das Präparat auch kleine Mengen Acetoxy-malondialdehyd-*p,p'*-dichlor-dianil-perchlorat.

Benzoyloxy-malondialdehyd-dianil-hydrochlorid (= 3-Anilino-2-benzoyloxy-1-anilo-propen-(2)-hydrochlorid): a) Aus Benzoyloxy-malondialdehyd-monoanil (0.04 g) in wenig Methanol mit Anilin (0.03 g) bei Zusatz von konz. Salzsäure (1–2 Tropfen) bei gewöhnlicher Temperatur. Gelbe Kristalle (ca. 0.04 g), Schmp. 165 bis 167° (Zers.). Gibt auch nach Zusatz von Natriumacetat keine Farbreaktion mit methanol. $FeCl_3$ -Lösung und entfärbt Tillmans-Reagens nicht.

b) Triose-Redukton-dianil-hydrochlorid (2.5 g) werden mit Benzoesäure-anhydrid (10 g) innig vermischt und im Ölbad binnen 10 Min. auf 125° (Bad-Temp.) erhitzt. Nach 3 Min. langem Erhitzen wird die abgekühlte Schmelze unter Verreiben mit viel Äther digeriert und schließlich aus etwas Wasser enthaltendem Methanol umkristallisiert. Ausb. fast quantitativ; zitronengelbe Prismen, Schmp. und Misch-Schmp. 165 bis 167° (Zers.).

$C_{22}H_{18}O_2N_2 \cdot HCl \cdot H_2O$ (396.8) Ber. C 66.58 H 5.33 O 12.1 N 7.06 Cl 8.9

Gef. C 66.54 H 5.42 O 12.4 N 7.11 Cl 8.8

c) Aus dem öligen Benzoyloxy-malondialdehyd-enolmethyläther (0.15 g) in wenig Methanol mit Anilin (0.2 g) und konz. Salzsäure (5 Tropfen). Nach wenigen Minuten erfolgt beim Animpfen Kristallisation. Ausb. 0.18 g. Schmp. und Misch-Schmp. 165–167° (Zers.).

d) Aus einer Lösung von „Dibenzoyl-reduktion“ (0.08 g) in wenig Methanol bei 50° nach Zugabe von Anilin (0.08 g) und konz. Salzsäure (3 Tropfen). Ausb. ca. 0.08 g. Schmp. und Misch-Schmp. 165–167° (Zers.).

Das Perchlorat des Benzoyloxy-malondialdehyd-dianils wurde erhalten: a) durch Zutropfen von 60-proz. Perchlorsäure zur konz. methanol. Lösung des Hydrochlorids. Gelbe Blättchen, Schmp. 216° (Zers.), die 1.5 Moll. Kristallwasser enthalten.

$C_{22}H_{18}O_2N_2 \cdot HClO_4 \cdot 1.5H_2O$ (469.8) Ber. C 56.23 H 4.72 N 5.96 Cl 7.6

Gef. C 55.97 H 4.89 N 5.83 Cl 7.7

b) „Monobenzoyl-reduktion“ (0.08 g) wurde in wenig Methanol gelöst. Bei Zugabe von Anilin (0.1 g) begann nach 1–2 Min. Abscheidung eines gelben Niederschlags (vermutlich Monoanil). Als nun 60-proz. Perchlorsäure (0.1 g) zugesetzt wurde, löste sich der Niederschlag; nach 5 Min. fiel beim Animpfen das Perchlorat aus. Schmp. und Misch-Schmp. 216° (Zers.).

Das saure Benzoat des Benzoyloxy-malondialdehyd-dianils wurde erhalten, als „Dibenzoyl-reduktion“ (0.25 g) bei gewöhnlicher Temperatur in wenig Chloroform gelöst und mit 1.5 Moll. Anilin (0.12 g) versetzt wurde. Beim Anreiben zitronengelbe Kriställchen, Schmp. 142° (Zers.), die offenbar mit dem von H. Hasselquist³⁰⁾ beschriebenen „Produkt unbekannter Konstitution“ identisch waren.

$C_{22}H_{18}O_2N_2 \cdot 2C_6H_5CO_2H$ (586.6) Ber. C 73.70 H 5.19 N 4.78

Gef. C 73.64 H 5.07 N 4.93 (H. Hasselquist³⁰⁾)

Das saure Benzoat gibt in methanol. Lösung mit $FeCl_3$ zunächst nur eine sehr schwache Farbreaktion, die beim Stehenlassen infolge teilweiser Hydrolyse allmählich zunimmt. Bei Zugabe von 60-proz. Perchlorsäure zur methanolischen Lösung unter Eiskühlung und Anreiben kristallisieren sofort die gelben Blättchen des Perchlorats aus. Schmp. und Misch-Schmp. 216° (Zers.).

137. Georg Wittig und Walter Herwig: Über neue Triaryl-bor-Verbindungen und ihre Tetraarylo-borat-Komplexe (V. Mitteil.¹⁾)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 23. April 1955)

Herrn Kollegen Fritz Arndt, Istanbul, zum 70. Geburtstag gewidmet

Im Hinblick auf die analytische Bedeutung des Natrium-tetra-phenylo-borats wurden weitere Tetraarylo-borat-Komplexe hergestellt: Die drei isomeren Lithium-tetratolylo-borate und im Zusammenhang damit die zugehörigen Natrium-tritolylo-cyano-borate, von denen das Para-isomere als Cäsiumreagens Interesse besitzt. Während das Tri-*o*-diphenyl-yl-bor nur eine geringe Neigung zur Komplexbildung zeigt, ließ sich das Lithium-bis-[2,2'-diphenyleno]-borat als Spiran ohne Schwierigkeit synthetisieren. Eine Sonderstellung in theoretischer Hinsicht nehmen die abschließend besprochenen 4-Dimethylamino-phenyl-bor-Verbindungen ein.

Das von G. Wittig und Mitarbeitern²⁾ durch Addition von Phenyl-lithium an Triphenyl-bor gewonnene Lithium-tetraphenyl-borat und

¹⁾ IV. Mitteil.: G. Wittig u. H. Schloeder, Liebigs Ann. Chem. **592**, 38 [1955]; III. Mitteil.: G. Wittig u. P. Raff, Liebigs Ann. Chem. **573**, 195 [1951].

²⁾ G. Wittig u. Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **563**, 114 [1949].