

BERND EISTERT und FRIEDRICH HAUPTER

Synthese von Methoxy- und Äthoxy-malondialdehyd (Trioseredukton-2-methyl- bzw. -2-äthyläther)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

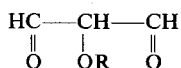
(Eingegangen am 10. April 1959)

*Herrn Prof. Dr. Hans Meerwein zum 80. Geburtstag
in dankbarer Verehrung gewidmet*

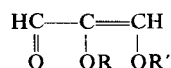
Durch Umsetzen von 1,2-Dimethoxy- bzw. -Diäthoxy-äthylen mit *N*-Methylformanilid und Phosphoroxychlorid wurde β -[*N*-Methyl-anilino]- α -methoxy- (bzw. -äthoxy)-acrolein erhalten, das durch Hydrolyse in Methoxy- bzw. Äthoxy-malondialdehyd übergeführt wurde. Einige „Dianilsalze“ dieser Malondialdehyde werden hergestellt; sie sind identisch mit Produkten, die auch vom Trioseredukton aus erhältlich sind.

Alkoxy-malondialdehyde bzw. ihre Enolformen waren bisher nicht bekannt.

J. GRARD¹⁾ glaubte durch Behandeln von Brom-malondialdehyd mit Natriumäthylat den Äthoxy-malondialdehyd Ib bzw. IIb erhalten zu haben, doch fehlen nähere Angaben und Analysendaten. Zahlreiche Versuche unter den verschiedensten Bedingungen, u. a. auch unter Verwendung von Chlormalondialdehyd oder von Brommalondialdehyd-tetraacetalen einerseits, von Silberäthylat andererseits, führten niemals zum gewünschten Produkt: Entweder erfolgte überhaupt kein nucleophiler Austausch des Halogens durch Äthoxyl, oder es traten weitgehende Zersetzungen ein²⁾. Nach unseren Erfahrungen dürfte das von J. GRARD als Äthoxy-malondialdehyd angesprochene Produkt das Natriumsalz des Brommalondialdehyds gewesen sein.



- I a: R = CH₃
b: R = C₂H₅
c: R = C₆H₅CH₂
d: R = H



- II a: R = CH₃, R' = H
b: R = C₂H₅, R' = H
c: R = C₆H₅CH₂, R' = H
d: R = R' = H
e: R = R' = CH₃
f: R = H, R' = CH₃

Bei kurzer Einwirkung von Diazomethan auf Hydroxymalondialdehyd (Trioseredukton) Id bzw. IId erhält man einen Monomethyläther³⁾ vom Schmp. 71°, den wir⁴⁾ eindeutig als den 3-Methyläther II f charakterisieren konnten. Bei längerer Umsetzungsdauer entstehen Öle, die den Dimethyläther II e enthalten⁵⁾, daneben aber CH₂-reichere Produkte⁶⁾.

1) Ann. Chimie [10] 13, 363 [1930].

2) s. Dissertat. F. ARNEMANN, Techn. Hochschule Darmstadt 1954, S. 85–89.

3) H. VON EULER und C. MARTIUS, Liebigs Ann. Chem. 505, 73 [1933].

4) B. EISTERT, F. ARNEMANN und F. HAUPTER, Chem. Ber. 88, 948 [1955].

5) H. VON EULER und H. HASSELQUIST, Ark. Kemi 2, 373 [1950].

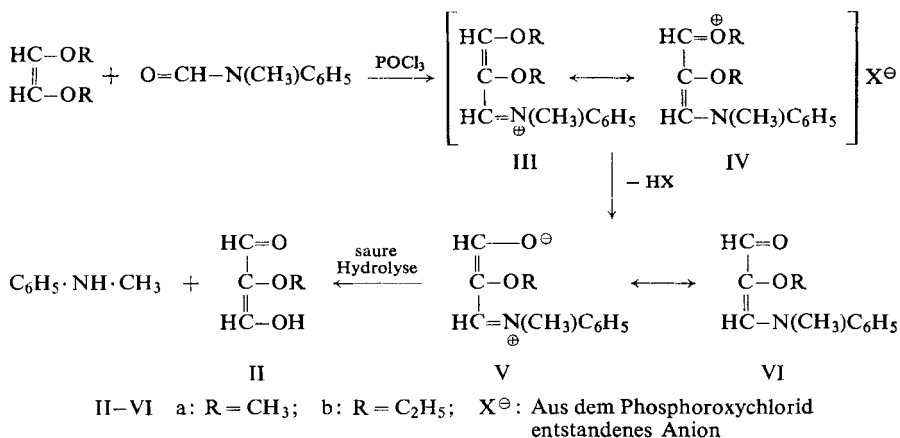
6) s. Dissertat. F. ARNEMANN, Techn. Hochschule Darmstadt 1954, S. 16–19.

Eine partielle Verseifung zum 2-Methyläther IIa war, mindestens in präparativem Maßstab, nicht möglich.

Neuerdings gelang es J. C. P. SCHWARZ⁷⁾, durch Perjodat-Abbau der 2-*O*-Benzyl-D-arabinose den Benzyloxy-malondialdehyd Ic bzw. IIc zu gewinnen. Analoge Abbaueversuche mit 2-*O*-Alkyl-Zuckern wurden bisher nicht bekannt.

Zur *Synthese* von Alkoxy-malondialdehyden schien uns die Formylierungsmethode von A. VILSMEIER⁸⁾ erfolgversprechend zu sein, hier also die Umsetzung von 1,2-Dialkoxy-äthylenen mit *N*-Methyl-formanilid und Phosphoroxychlorid, zumal nachdem W. E. PARHAM und J. HEBERLING⁹⁾ gezeigt hatten, daß bei analoger Behandlung aus 1,2-Bis-phenylmercapto-äthylen das α,β -Bis-phenylmercapto-acrolein entsteht. Aus dem erwarteten α,β -Dialkoxy-acrolein sollte dann durch partielle Verseifung IIa bzw. IIb erhalten werden.

Erwartungsgemäß erfolgt tatsächlich bei der Einwirkung von *N*-Methyl-formanilid und Phosphoroxychlorid auf 1,2-Dimethoxy- bzw. 1,2-Diäthoxy-äthylen, wie stets bei VILSMEIER-Synthesen¹⁰⁾, Substitution eines Protons des Ausgangsstoffs durch den Methylanilino-Rest unter Bildung eines salzartigen, intensiv farbigen Zwischenprodukts, vermutlich $\text{III} \leftrightarrow \text{IV}$. Bei der Aufarbeitung spaltet dieses aber zunächst nicht den Methylanilino-Rest ab, sondern es wird die endständige Alkoxy-Gruppe verseift, und man erhält das entsprechende β -[*N*-Methyl-anilino]- α -alkoxy-acrolein (VIa bzw. b), das durch die „Carbonamid“-Mesomerie $\text{V} \leftrightarrow \text{VI}$ stabilisiert ist.



Das aus 1,2-Dimethoxy-äthylen erhaltene Öl VIa erwies sich als identisch mit dem früher von uns¹¹⁾ auf verschiedenen Wegen letztlich aus Trioseredukton IIId hergestellten „ölgigen Dimethylderivat des Trioseredukton-Monoanils“, denn es ließ sich

⁷⁾ J. C. P. SCHWARZ und M. MACDOUGALL, J. chem. Soc. [London] **1956**, 3065.

⁸⁾ A. VILSMEIER und A. HAACK, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 121 [1927]; A. VILSMEIER, Chemiker-Ztg. **75**, 133 [1951].

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. **77**, 1177 [1955].

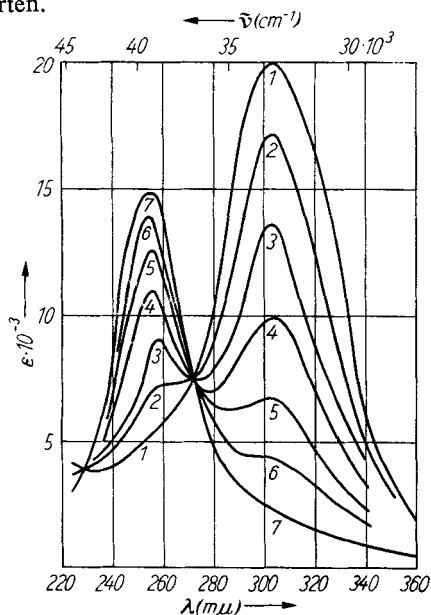
¹⁰⁾ Diese Theorie der VILSMEIER-Synthese, die von dem einen von uns (B. E.) seit 1942 in Vorlesungen vertreten und durch (unveröffentlichte) Versuche gestützt wurde, wurde kürzlich unabhängig auch von CH. JUTZ, Chem. Ber. **91**, 850 [1958], begründet.

¹¹⁾ B. EISTERT, F. ARNEMANN und F. HAUPTER, Chem. Ber. **88**, 956, 960 [1955].

wie dieses durch Umsetzen mit Anilin und Perchlorsäure in das entsprechende „gemischte Dianilsalz“, nämlich das 1-[*N*-Methyl-anilino]-2-methoxy-3-anilo-propen-(2)-perchlorat umwandeln.

Ein analoger Konstitutionsbeweis wurde für das aus 1,2-Diäthoxy-äthylen gewonnene Äthoxy-Derivat VIb erbracht. Von ihm wurde außerdem ein kristallines Hydrobromid hergestellt und analysiert.

Das Acrolein-Derivat VIa zeigt in Isooctan-Lösung eine kräftige Bande $\lambda_{\max} 314 \text{ m}\mu$ (ϵ 23420), deren Lage und Höhe sich auch bei längerem Stehenlassen nicht merklich ändern; in mit Spuren Natriummethylat versetzter methanolischer Lösung liegt das Maximum bei $317 \text{ m}\mu$ (ϵ 33850), ebenfalls ohne wesentliche Änderung beim Aufbewahren. Löst man die Verbindung jedoch in 10-proz. Schwefelsäure, so beobachtet man ein hohes Maximum bei $303 \text{ m}\mu$ (ϵ ca. 20000 bei 5 Min. nach dem Lösen erfolgreicher Messung), doch sinkt dieses zunächst sehr rasch, dann etwas langsamer ab, während sich gleichzeitig ein neues Maximum bei $254 \text{ m}\mu$ aufbaut, dessen ϵ -Wert nach 1 Stde. ca. 15000 beträgt und dann im Laufe weiterer 20 Stdn. nur sehr wenig abnimmt. Die Abbild. zeigt die nach verschiedenen Zeiten gemessenen Kurven. Aus der Tatsache, daß sie sämtlich durch zwei isosbestische Punkte gehen, ist auf eine praktisch einheitlich verlaufende Umwandlung zu schließen, und es lag auf Grund der Erfahrungen¹²⁾ bei der sauren Hydrolyse anderer „Malondialdehyd-Monoanile“ nahe, sie als Hydrolyse von VIa zum gewünschten Methoxy-malondialdehyd-Enol IIa (und dem in diesem Bereich nicht absorbierenden *N*-Methyl-anilin) zu deuten. Für das freie, undissoziierte Enol IIa war ein Absorptionsmaximum bei $250\text{--}260 \text{ m}\mu$ zu erwarten.



UV-spektroskopische Verfolgung der Hydrolyse von β -[*N*-Methyl-anilino]- α -methoxy-acrolein (VIa) ($4.85 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$) in 10-proz. Schwefelsäure zum Methoxymalondialdehyd (IIa) bei 25°

- 1: nach $4\frac{1}{2}$ Min.
- 2: nach $9\frac{1}{2}$ Min.
- 3: nach 14 Min.
- 4: nach 20 Min.
- 5: nach 27 Min.
- 6: nach 35 Min.
- 7: nach 45 Min.

¹²⁾ Unveröffentl. Versuche von F. ARNEMANN, F. HAUPTER, E. A. REINSCH und E. ROTH in Darmstadt und in Saarbrücken.

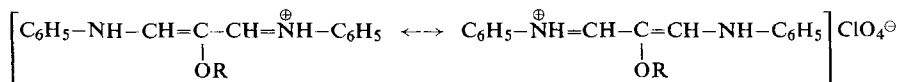
Ganz analog verhielt sich das aus 1.2-Diäthoxy-äthylen erhaltene Acrolein-Derivat VIb.

Wir hydrolysierten daraufhin größere Mengen VIa und VIb mit 10-proz. Salzsäure bei Raumtemperatur. Die UV-spektroskopische Verfolgung zeigte, daß sie bei der erheblich höheren Konzentration der Ausgangsstoffe zwar langsamer verlief, aber nach 20 Stdn. praktisch beendet war. Aus den sauren Lösungen ließen sich dann die gewünschten Aldehyde tatsächlich in befriedigenden Ausbeuten mit Äther extrahieren.

Methoxy- und Äthoxy-malondialdehyd sind destillierbar, aber sehr hygroskopisch, was genaue Elementaranalysen erschwerte. Im festen Zustand liegen sie als Enole vor; auch in der Schmelze dürften sie weitgehend enolisiert sein. Jedenfalls zeigt das von einem „Ölfilm“ frisch hergestellten Äthoxy-malondialdehyds aufgenommene IR-Spektrum¹³⁾ u. a. einen sehr breiten Absorptionsbereich um ca. 3000/cm herum, wie er chelatisierten OH-Gruppen zuteil kommt, mit einer Spitze bei 2740/cm (CH), ferner eine breite Bande zwischen 1600 und 1650/cm (chelatisierte CO-Gruppe) und eine der Enolgruppe C=CHOH zuzuschreibende Bande bei ca. 1220/cm.

Der Methoxy-malondialdehyd (IIa) schmilzt bei 72°, also fast bei der gleichen Temperatur wie der isomere Trioseredukton-3-methyläther IIf, gibt mit letzterem aber eine starke Schmp.-Depression. Sowohl IIa wie auch IIb bilden, wie z. B. der Brom-malondialdehyd, mit Kupfer(II)-acetatlösung rasch stabile Kupfer(II)-Chelate, die je Kupfer-Atom zwei Aldehyd-Reste enthalten (während das Trioseredukton bekanntlich¹⁴⁾, wie andere *aci*-Reduktone, 1:1-Kupferkomplexverbindungen gibt). Mit methanol. FeCl₃-Lösung beobachtet man zunächst eine *blaue*, jedoch bei Zusatz von Natriumacetat in *Blutrot* umschlagende Farbreaktion, die längere Zeit beständig ist. Der isomere Trioseredukton-3-methyläther dagegen gibt eine relativ beständige, jedenfalls nicht nach Rot umschlagende tiefblaue bis *blaugrüne* FeCl₃-Farb-reaktion³⁾.

Während man bei der Umsetzung des Trioseredukton-3-methyläthers IIf mit 2 Moll. Anilin und Perchlorsäure unter Entmethylierung das „Dianil-perchlorat“ VII d des Triosereduktons erhält⁴⁾, liefert der wie oben hergestellte Methoxymalondialdehyd mit den gleichen Reagenzien ohne Abspaltung der Methylgruppe sein „Dianil-perchlorat“ VII a, das sich als identisch mit dem früher von uns¹⁵⁾ durch Umsetzen von VII d mit Diazomethan erhaltenen Produkt erwies. Aus dem Äthoxy-malondialdehyd IIb erhielten wir in analoger Weise das „Dianil-perchlorat“ VII b, das identisch mit einem aus VII d und Diazoäthan hergestellten Produkt war.



VII a: R = CH₃; b: R = C₂H₅; d: R = H

¹³⁾ Da der Ölfilm der hygroskopischen Verbindung vielleicht Spuren Wasser enthält, verzichteten wir auf die Wiedergabe des von uns gemessenen IR-Spektrums.

¹⁴⁾ B. EISTERT und F. HAUPTER, Chem. Ber. 91, 2708 [1958]; s. a. B. EISTERT, H. ELIAS, E. KOSCH und R. WOLLHEIM, Chem. Ber. 92, 138 [1959].

¹⁵⁾ B. EISTERT, F. ARNEMANN und F. HAUPTER, Chem. Ber. 88, 960 [1955].

Wir haben schließlich noch die Abhängigkeit der UV-Spektren unserer beiden Alkoxy-malondialdehyde vom Lösungsmittel bzw. vom p_H -Wert untersucht. Die Tabelle enthält die gefundenen Maxima.

UV-Absorptionsdaten von Methoxy- und Äthoxy-malondialdehyd
in verschiedenen Lösungsmitteln bzw. bei verschiedenem p_H

Lösungsmittel bzw. p_H	Methoxy-malondialdehyd		Äthoxy-malondialdehyd	
	λ_{\max} (m μ)	ϵ_{\max}	λ_{\max} (m μ)	ϵ_{\max}
Cyclohexan	ca. 250	*)	ca. 250	*)
Äthanol	257	13 640	256	12 200
Äthanol + Spur NaOC ₂ H ₅	277	24 800	278	16 850
dest. Wasser	276	17 200	275	16 490
Wasser, p_H 2	255	13 300	256	11 100
Wasser, p_H 3.7	268	13 600	263	10 050
2 n H ₂ SO ₄	255	13 620	255	12 450
2 n NaOH	277	22 700	276	25 250
konz. Schwefelsäure	278	12 800	280	12 650

*) Nur spurenweise löslich; daher kann kein Extinktionswert angegeben werden.

Die beiden Dialdehyde zeigen also das für enolisierte β -Dicarbonylverbindungen charakteristische¹⁶⁾ UV-optische Verhalten: In 2 n H₂SO₄ liegen sie undissoziiert vor und absorbieren bei relativ kleinen Wellenlängen (255 m μ); sowohl in alkalischem Medium (2 n NaOH) wie auch in konz. Schwefelsäure wird die Absorption um nahezu den gleichen Betrag bathochrom verschoben („amphotere Halochromie“¹⁶⁾). In dest. Wasser sind sie bereits weitgehend in ihre Ionen dissoziiert (die Maxima liegen beinahe an der gleichen Stelle wie in 2 n NaOH, doch sind die ϵ -Werte noch niedriger), in reinem Äthanol dagegen sind sie praktisch nicht dissoziiert; hier wird die Dissoziation erst durch Zusatz von Äthylat erreicht. Die Messungen bei verschiedenem p_H und ihre Auswertung nach den früher¹⁶⁾ mitgeteilten Methoden ergeben für die Enolformen der beiden Aldehyde als Säure-Dissoziationskonstante den Wert p_{KS} ca. 3.7.

Für die Unterstützung unserer Arbeiten sind wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der RESEARCH CORPORATION zu größtem Dank verpflichtet. Die Mikroanalysen wurden größtenteils in unserem analytischen Laboratorium durch Herrn Dr. W. WALISCH und Frl. E. RIEDSCHY ausgeführt; die IR-Spektren wurden mittels unseres Beckman-IR-4-Geräts, die UV-Spektren mit dem von der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT als Leihgabe überlassenen Beckman-DK-1-Gerät durch Frau J. MIQUET aufgenommen.

¹⁶⁾ B. EISTERT, E. MERKEL und W. REISS, Chem. Ber. **87**, 1513 [1954].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3-[N-Methyl-anilino]-2-methoxy-propen-(2)-al-(1) (β -[*N-Methyl-anilino*]- α -methoxy-acrolein) (*VIa*): Man vermischt 34 g frisch destilliertes *N-Methyl-formanilid* mit 40 g reinem Phosphoroxychlorid, läßt 10 Min. stehen und versetzt tropfenweise unter Eiskühlung, Rühren und Ausschluß von Luftfeuchtigkeit allmählich mit 20 g *1,2-Dimethoxy-äthylen*¹⁷⁾. Das rotbraune bis dunkelrote Reaktionsgemisch läßt man 24 Stdn. bei Raumtemp. stehen, gießt dann in 600 ccm Eiswasser, schüttelt kurz durch und nimmt sofort mit Chloroform auf. Die wäßr. Schicht wird noch so oft mit Chloroform ausgeschüttelt, bis sich dieses nicht mehr merklich gelb färbt. Man wäscht die vereinigten Chloroform-Auszüge mit Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und entfernt das Chloroform, zuletzt unter vermindertem Druck. Aus dem hinterbleibenden dunkelbraunen Öl destilliert *VIa* unter 0.3 Torr bei 128–130° über; Ausb. 15.2 g, gelbl. Öl, λ_{max} (in Isooctan) 314 m μ , ϵ 23420.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (191.2) Ber. C 69.09 H 6.85 Gef. C 68.98 H 7.01

Die Identität mit dem früher¹¹⁾ auf verschiedenen Wegen synthetisierten „öiligen Dimethylderivat“ des Trioseredukton-monoanils wurde durch Umwandlung in das *1-[N-Methyl-anilino]-2-methoxy-3-anilo-propen-(2)-perchlorat*¹⁵⁾ erbracht. Die erhaltenen gelben Nadeln wurden mit kaltem Methanol und Äther gewaschen. Ausb. 93 % d. Th., Schmp. und Misch-Schmp. 184–185°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HClO}_4$ (366.8) Ber. C 55.66 H 5.22 N 7.64 Gef. C 55.32 H 5.24 N 7.46

Methoxy-malondialdehyd (Ia bzw. IIa): Die Lösung von 10 g *VIa* in 120 ccm 10-proz. Salzsäure wurde ca. 50 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach dieser Zeit war im UV-Spektrum einer Probe der Lösung das Maximum des Ausgangsstoffes bei ca. 303 m μ verschwunden. Die Lösung wurde nun in einem Perforator 5 Stdn. mit 250 ccm Äther extrahiert, der äther. Extrakt mit Natriumsulfat getrocknet; sein ölicher Rückstand (ca. 5 g) lieferte im Säbelkolben unter 13 Torr bei 98° ca. 3 g eines farblosen Öls, das alsbald erstarrte. Aus Benzol farblose Blättchen vom Schmp. 72° (mit Trioseredukton-3-methyläther Schmp.-Depression).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ (102.1) Ber. C 47.05 H 5.93 Gef. C 46.55 H 5.54

(Die gefundenen Werte sind etwas zu niedrig, weil nicht vermieden werden konnte, daß der hygroskopische Aldehyd Wasser aufnahm.)

Eisenchlorid-Reaktion: Bei Zugabe einiger Tropfen methanol. FeCl_3 -Lösung zur methanol. Lösung des Aldehyds zunächst schwache, dann sich verstärkende Blaufärbung, die bei Zugabe von etwas Natriumacetatlösung über Blaugrün und Grün in Blutrot überging.

Kupfer(II)-Chelat: Zu einer Lösung von 0.1 g des Aldehyds in möglichst wenig Wasser gab man die Lösung von 0.1 g krist. Kupfer(II)-acetat (0.5 Moll.) in wenig Wasser und erwärmte im Wasserbad kurz auf 40–50°. Nach Anreiben und Abkühlen erhielt man hellgrüne Kriställchen, Zers.-P. ca. 200°, die in allen gebräuchlichen Solvenzien unlöslich waren. Beim Erhitzen der wäßr. Suspension wandelten sie sich in rotes Kupfer(I)-oxyd um.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{CuO}_6$ (265.7) Ber. Cu 23.9 Gef. Cu 23.5, 24.3

Umwandlung in das „Dianil-Perchlorat“ *VIIa*: 0.1 g des Aldehyds, in wenig Methanol gelöst, wurden mit 0.19 g Anilin und 0.16 g 60-proz. Perchlorsäure versetzt. Man ließ 3 Stdn. im Eisschrank stehen und kristallisierte den gelben Niederschlag aus Methanol um. Schmp. und Misch-Schmp. mit auf andere Weise¹⁵⁾ hergestelltem *1-Anilino-2-methoxy-3-anilo-propen-(2)-perchlorat* (*VIIa*): 238–239°. Am Licht reversible Rotfärbung.

¹⁷⁾ S. M. McELVAIN und CH. H. STAMMER, J. Amer. chem. Soc. 73, 915 [1951].

3-[*N*-Methyl-anilino]-2-äthoxy-propen-(2)-al-(1) (β -[*N*-Methyl-anilino]- α -äthoxy-acrolein) (*VIb*): Wie oben wurden zu 60 g reinem Phosphoroxychlorid unter Eiskühlung 51 g frisch destilliertes *N*-Methyl-formanilid und nach 10 Min. tropfenweise 40 g 1,2-Diäthoxy-äthylen¹⁸⁾ binnen 30 Min. gegeben, worauf man das dunkelrote Gemisch 15 Stdn. bei Raumtemp. verschlossen stehenließ, dann in 1000 ccm Eiswasser goß und wie oben aufarbeitete. Bei der Destillation des öligen Produkts ging unter 0.8 Torr bei 148–151° ein zähes gelbliches Öl über (bei erneuter Destillation Sdp._{0.25} 138°), das im Eisschrank erstarrte. Schmp. 28°.

Beim Versetzen mit konz. HBr-Lösung entstand ein farbloses *Hydrobromid*, Schmp. 167 bis 168° (aus Butanon)¹⁸⁾.

$C_{12}H_{15}NO_2 \cdot HBr$ (286.0) Ber. C 50.35 H 5.64 Br 27.94 N 4.90 O 11.1
Gef. C 50.56 H 5.80 Br 28.20 N 4.77 O 10.6

1-[*N*-Methyl-anilino]-2-äthoxy-3-anilo-propen-(2)-perchlorat: a) Äquimolare Mengen von *VIb*, *Anilin* und 60-proz. *Perchlorsäure* wurden in wenig Methanol gelöst. Beim Anreiben der gelben Lösung begann Kristallabscheidung. Nach mehrstündigem Aufbewahren im Eisschrank wurde abgesaugt, mit wenig Methanol und Äther gewaschen und zweimal aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 199.5°, Ausb. ca. 85 % d. Th.

$C_{18}H_{20}N_2O \cdot HClO_4$ (380.8) Ber. C 56.77 H 5.56 Cl 9.31 N 7.36
Gef. C 56.54 H 5.96 Cl 9.25 N 7.20

b) 0.5 g aus Triosereduktion und *N*-Methyl-anilin hergestelltes¹⁹⁾ 1-[*N*-Methyl-anilino]-2-hydroxy-propen-(2)-al-(1) wurden in wenig Methanol gelöst und mit einem Überschuß einer äther. Lösung von *Diazoäthan* (aus Nitrosoäthylharnstoff und KOH) versetzt. Die zunächst sehr lebhaft entwickelte N_2 -Entwicklung war nach 2 Stdn. beendet. Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. hinterblieben 0.85 g eines roten Öls, das das entstandene²⁰⁾ *VIb* enthielt. Ohne weitere Reinigung wurden 0.5 g davon wie unter a) in Methanol mit 0.25 g *Anilin* und 0.5 g 60-proz. *Perchlorsäure* umgesetzt und aufgearbeitet. Schmp. und Misch-Schmp. mit dem nach a) hergestellten Perchlorat 199–200°.

Die Identität wurde auch durch Debye-Scherrer-Aufnahmen bestätigt.

Äthoxy-malondialdehyd *Ib* bzw. *IIB*: Die Lösung von 20 g *VIb* in 200 ccm 10-proz. HCl wurde 50 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen und dann 4–5 Stdn. mit 300 ccm Äther im Perforator extrahiert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Verjagen des Äthers ergab der ölige Rückstand bei der Destillation unter 13 Torr bei 104° ein farbloses Destillat (6.8 g), das im Eisschrank kristallisierte und dann bei ca. 5° schmolz. Es erwies sich als sehr hygroskopisch.

$C_5H_8O_3$ (116.1) Ber. C 51.72 H 6.95 Gef. C 50.45 H 7.15

(Für einen Gehalt von 0.17 Moll. H_2O Ber. C 50.46 H 7.03)

Die $FeCl_3$ -Farbreaktion war der des Methoxy-malondialdehyds analog. Das analog hergestellte *Kupfer(II)*-Chelat bildete grüne, in den üblichen Solvenzien unlösl. Kriställchen, die sich oberhalb 200° allmählich zersetzten.

$C_{10}H_{14}CuO_6$ (293.7) Ber. Cu 21.63 Gef. Cu 21.2, 21.4

1-Anilino-2-äthoxy-3-anilo-propen-(2)-perchlorat (*VIIb*): Zur Lösung von 0.6 g Äthoxy-malondialdehyd in 2 ccm Äthanol gab man die Lösung von 1.2 g *Anilin* und 2.0 g 60-proz. *Perchlorsäure* in 3 ccm Äthanol. Es entstand ein orangegelber Niederschlag, der mit wenig Äthanol und Äther gewaschen wurde. Ausb. 1.7 g (ca. 87 % d. Th.). Schmp. 225° (aus Äthanol).

$C_{17}H_{18}N_2O \cdot HClO_4$ (366.8) Ber. C 55.66 H 5.22 N 7.63 Gef. C 55.66 H 5.38 N 7.70

¹⁸⁾ Zur Konstitution derartiger Salze s. B. EISTERT, F. ARNEMANN und F. HAUPTER, Chem. Ber. **88**, 946 [1955].

¹⁹⁾ W. COCKER, R. A. Q. O'MEARA, J. C. P. SCHWARZ und E. R. STUART, J. chem. Soc. [London] 1950, 2052.

²⁰⁾ Vgl. die analoge Umsetzung mit Diazomethan¹⁵⁾.