

Zur Darstellung von Di- $\alpha$ -naphthoxy- bzw. Di- $\beta$ -naphthoxy-dimethyläther suspendiert man das getrocknete Naphtholat in Äther, setzt wie bei Methode I mit Dichloräther um und destilliert die mit Wasser und Kalilauge gut durchgeschüttelte Reaktionsmischung i. Vak. (Säbelkolben). Das bei 220–225°/0.1–0.2 Torr übergehende Produkt wird aus Alkohol umkristallisiert. Natriumsalze empfindlicher Phenole kann man auch bequem herstellen, wenn man äquimolare Mischungen von Phenol und Natriummethylat i. Vak. eindampft.

#### *Chlormethyläther aus Dialkoxy-dimethyläther*

Man leitet unter Kühlung mit Eis einen trockenen Chlorwasserstoffstrom in Dialkoxy-dimethyläther. Nach 2 bis 5 Min. beginnt die Ausscheidung einer wäßrigen Phase. Man setzt das Chlorwasserstoffeinleiten bis zur Sättigung fort, trennt die wäßrige Phase ab, trocknet den Chlormethyläther mit Calciumchlorid und destilliert über eine kleine Kolonne. Sdpp. in Tab. 3.

BERND EISTERT und FRITZ HAUPTER<sup>\*)</sup>

### Cyclische Dianilsalze von Malondialdehyden

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

(Eingegangen am 24. September 1959)

Durch Umsetzen von Trioseredukton sowie anderen Abkömmlingen des Malondialdehyds mit 1.2-Dianilino-äthan und Perchlorsäure wurden 1.4-Diphenyl-2.3-dihydro-1.4-diazepinium-perchlorate erhalten. Die Herstellung der „aromatischen“ 1.4-Diphenyl-1.4-diazepiniumsalze gelang nicht. Umsetzung der Malondialdehyde mit Dianilinomethan ergab unter Hydrolyse des letzteren die bereits bekannten *strepto*-Dianilsalze. — Die Absorptionsmaxima der einen Siebenring enthaltenden „*cis*-fixierten“ Farbstoffe haben erheblich niedrigere Extinktion als ihre *strepto*-Analoge.

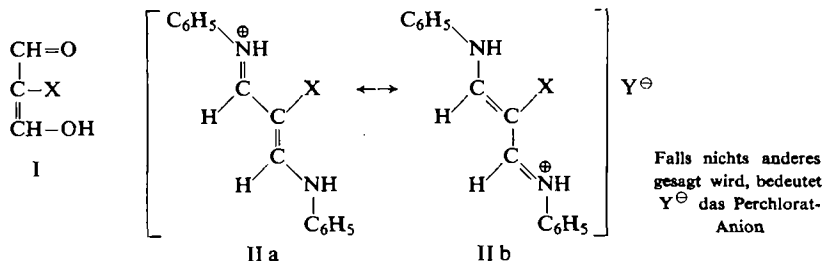
Im Hinblick auf das große Interesse, das seit einiger Zeit 7-gliedrigen Ringen entgegengebracht wird, berichten wir im folgenden über die Synthese einiger Farbstoffe der 2.3-Dihydro-1.4-diazepinium-Reihe, die wir im Rahmen einer noch nicht abgeschlossenen größeren Untersuchung über Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe ausgeführt haben.

Die enolisierten Malondialdehyde I und ihre Enoläther und Acetale, wie z. B. das  $\beta$ -Äthoxy-acroleinacetal oder das 1.1.3.3-Tetraäthoxy-propan, liefern bei der Umsetzung mit 2 Moll. Anilin und 1 Mol. Mineralsäure intensiv gelbe „Malondialdehyd-Dianilsalze“ vom Typus der *strepto*-Cyaninfarbstoffe<sup>1)</sup>. Für diese erscheint bis zum Nachweis des Gegenteils

<sup>\*)</sup> Aus der Dissertat. F. HAUPTER, Techn. Hochschule Darmstadt 1957, erweitert durch in Saarbrücken ausgeführte Versuche.

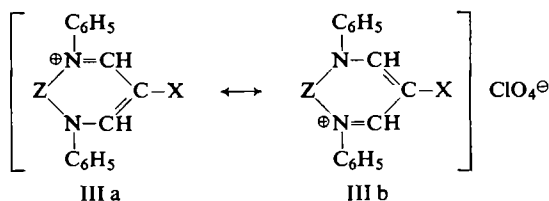
<sup>1)</sup> Dianilsalze des unsubstit. Malondialdehyds: L. CLAISEN, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 3667 [1903]; des Chlor- und Brommalondialdehyds: W. DIECKMANN und L. PLATZ, ebenda 37, 4638 [1904]; des Methylmalondialdehyds: P. PINO, Gazz. chim. ital. 80, 768 [1950]; des Triosereduktons: B. EISTERT, F. ARNEMANN und F. HAUPTER, Chem. Ber. 88, 939 [1955]; dort weitere vorgängige Literatur. — Zur Bezeichnung „*strepto*-Cyaninfarbstoffe“ s. W. KÖNIG, J. prakt. Chem. [2] 109, 330 [1925]; 112, 1 [1926]; Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1274, 2112 [1934].

eine „*all-trans*“-Konformation IIa  $\leftrightarrow$  IIb plausibel, in der die beiden, sich in die positive Ladung des mesomeren Kations teilenden N-Atome am weitesten voneinander entfernt sind.

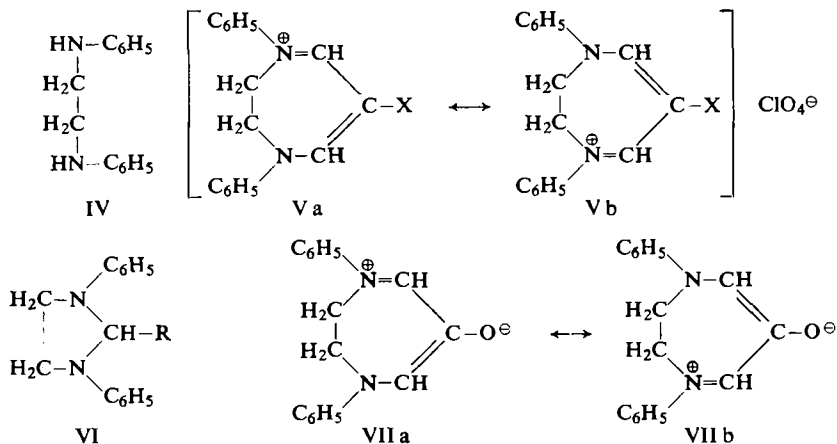


Phototropie-Erscheinungen, besonders bei Dianilsalzen II mit  $\text{X} = \text{OCH}_3$ <sup>2)</sup>, deuten auf die Möglichkeit von *trans-cis*-Isomerie hin.

Es interessierte uns nun, Malondialdehyd-Dianilsalze mit „fixierter“ *cis*-Konformation IIIa  $\leftrightarrow$  IIIb herzustellen, bei denen die beiden N-Atome durch eine zweiwertige Gruppe Z miteinander verbunden sind, und die Eigenschaften dieser mit denen der *strepto*-Analoge IIa  $\leftrightarrow$  IIb zu vergleichen.



Zur Synthese von Farbstoffen des Typus III setzten wir zunächst das *Triosereduktion*, I ( $\text{X} = \text{OH}$ ), also den Hydroxymalondialdehyd, mit 1,2-Dianilino-äthan (IV) um. Letzteres wurde bekanntlich von H. W. WANZLICK<sup>3)</sup> als Reagenz auf Aldehydgruppen



<sup>2)</sup> B. EISTERT, F. ARNEMANN und F. HAUPTER, Chem. Ber. 88, 945 [1955].

<sup>3)</sup> H. W. WANZLICK und W. LÖCHEL, Chem. Ber. 86, 1463 [1953].

empfohlen: Es bildet mit zahlreichen *Mono*-Aldehyden und nicht-enolisierten Dialdehyden in schwach essigsauerm Medium schwerlösliche *farblose* Derivate des Tetrahydroimidazols VI, die durch starke Säuren wieder zu den Ausgangsstoffen hydrolysiert werden.

Als wir jedoch Trioseredukton, I ( $X = OH$ ), in methanolischer Lösung unter Zusatz von Perchlorsäure mit IV versetzten, bildete sich rasch in guter Ausbeute ein intensiv *gelbes*, prächtig kristallisierendes, gegen überschüssige Säure auch beim Erwärmen beständiges Salz, dessen Analyse auf die Formel V ( $X = OH$ ) stimmt. Es war hier also nicht das Tetrahydroimidazol-Derivat VI ( $R = -CH(OH)=CHOH$ ) entstanden, sondern der erste Vertreter der Verbindungsklasse III.

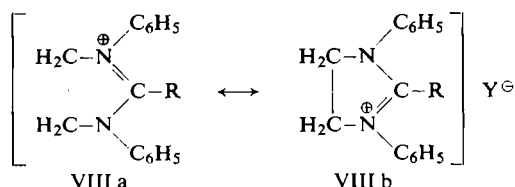
Gegen eine (an sich mögliche) Formulierung als lineares *all-trans*-Poly-Cyaninfarbsalz spricht außer der ausgezeichneten Kristallisationsfähigkeit auch der Befund, daß das aus Trioseredukton erhaltene Produkt, im Gegensatz zum *strepto*-Analogon<sup>4)</sup>, mit  $FeCl_3$  keine Farbreaktion gibt. Näheres s. Versuchsteil.

Analoge cyclische Farbsalze vom Typus V erhielten wir durch Umsetzen von IV mit Acetalen des unsubstituierten Malondialdehyds, I ( $X = H$ ), ferner mit Brommalondialdehyd, I ( $X = Br$ ), bzw. seinen Acetalen sowie mit Methoxy- und Äthoxymalondialdehyd, I ( $X = OCH_3$  bzw.  $OC_2H_5$ ). — Mit Nitromalondialdehyd, I ( $X = NO_2$ ), entstand keine analoge Verbindung.

Das aus Trioseredukton und IV erhaltene Farbsalz V ( $X = OH$ ) ließ sich, wie sein *strepto*-Analoges II ( $X = OH$ ), durch Erwärmen mit Acetanhydrid in ein *O*-Acetyl-derivat V ( $X = -OOC-CH_3$ ) umwandeln. Mit Diazomethan reagierte das nicht-acetylierte Farbsalz lebhaft; das *O*-Methylderivat ließ sich jedoch nicht isolieren.

Beim Versetzen einer methanol. Lösung des Farbsalzes V ( $X = OH$ ) mit Natronlauge färbte sie sich sofort intensiv rot, vermutlich infolge Bildung des Zwitterions VIIa  $\leftrightarrow$  VIIb<sup>5)</sup>. Die rote Lösung verblaßt rasch; es gelang daher nicht, VII zu isolieren. — Auch die Lösungen der anderen Farbsalze vom Typus V entfärbten sich nach Zugabe von Alkalilauge allmählich, jedoch ohne daß ein rotes Zwischenprodukt auftritt.

Die neuen cyclischen Derivate V der Malondialdehyde können als *1,4-Diphenyl-2,3-dihydro-1,4-diazepiniumsalze* bezeichnet werden<sup>6)</sup>. Sie sind Diaza-Analoga der bisher unbekannten (und vermutlich kaum beständigen) Dihydro-tropylium-Salze.



Orientierende Versuche der Dehydrierung zu den „aromatischen“ Diazepiniumsalzen III ( $Z = CH=CH$ ) waren bisher ohne Erfolg (s. Versuchsteil). Inzwischen

<sup>4)</sup> B. EISTERT, F. ARNEMANN und F. HAUPTER, Chem. Ber. **88**, 952/3 [1955].

<sup>5)</sup> Über analoge Bathochromie durch Zwitterion-Bildung s. R. A. JEFFREYS, J. chem. Soc. [London] **1954**, 503; Zwitterion-Bildung aus *strepto*-Dianilsalzen des Triosereduktions s. B. EISTERT, F. ARNEMANN und F. HAUPTER, Chem. Ber. **88**, 943/4 [1955].

<sup>6)</sup> Wir danken Hrn. Prof. Dr. F. RICHTER von der BEILSTEIN-Redaktion für freundliche Beratung.

wurde bekannt<sup>7)</sup>, daß sich 1.3-Diphenyl-tetrahydroimidazole VI in saurem Medium zwar zu den Dihydroverbindungen VIII dehydrieren lassen, welche „niedere Vinylenhomologe“ von V sind, daß VIII aber ebenfalls nicht weiter zu dem „aromatischen“ Grundkörper, dem 1.3-Diphenyl-imidazolium-Kation, dehydriert wird.

Versuche, die „aromatischen“ 1.4-Diphenyl-1.4-diazepiniumsalze III ( $Z = CH=CH$ ) unmittelbar aus den entspr. Malondialdehyden und 1.4-Dianilino-äthylen unter Zusatz von Perchlorsäure zu synthetisieren, führten ebenfalls nicht zum Erfolg; dieses Äthylenderivat liegt in der sehr stabilen *trans*-Form vor (Näheres s. Versuchsteil).

Auch die Herstellung der nächst-niedereren Ringhomologen III ( $Z = CH_2$ ) gelang nicht: Bei der Umsetzung von Trioseredukton mit Dianilino-methan und Perchlorsäure erhielten wir lediglich das gewöhnliche *strepto*-Dianilsalz II ( $X = OH$ ), vermutlich weil das Dianilinomethan in saurem Medium unter Bildung von Anilin zerfällt und letzteres rascher mit dem Malondialdehyd reagiert.

Andererseits ließ sich auch aus unseren Dihydro-diazepiniumsalzen V das 1.2-Dianilino-äthan leicht durch 2 Moll. Anilin „verdrängen“: Beim Erwärmen von V ( $X = OCH_3$ ) mit Anilin und Wasser entstand das *strepto*-Dianilsalz II ( $X = OCH_3$ ).

In der folgenden Tabelle sind die *Absorptionsmaxima* der von uns hergestellten cyclischen „*cis*-fixierten“ Dianilsalze vom Typus V denen der analogen „*strepto*“-Dianilsalze vom Typus II gegenübergestellt. Sämtliche Farbstoffe wurden zunächst in kleinen Mengen Methanol gelöst<sup>8)</sup>, worauf man mit wäßriger Britton-Robinson-Pufferlösung vom  $p_H$  2.2 auffüllte. In diesen Lösungen blieb, wenn man bei Raumtemperatur arbeitete, die Extinktion genügend lange unverändert.

Maxima ( $m\mu$ ) und Extinktionskoeffizienten der Absorptionsbanden von Perchloraten der Typen II und V in ca. 1% Methanol enthaltenden wäßrigen Britton-Robinson-Pufferlösungen vom  $p_H$  2.2 (Konz. ca.  $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  Mol/l)

Verbindungs- typus	X = H		X = OOC-CH <sub>3</sub>		X = OCH <sub>3</sub>		X = OH		X = Br	
	$\lambda_{max}$	$\epsilon$	$\lambda_{max}$	$\epsilon$	$\lambda_{max}$	$\epsilon$	$\lambda_{max}$	$\epsilon$	$\lambda_{max}$	$\epsilon$
II ( <i>strepto</i> )	384	56 800	385	45 600	392	58 900	400	54 400	379	47 500
	242	13 800	243	11 230	244	13 230	245	11 130	240	11 700
V ( <i>cyclo</i> )	380	25 200	396	28 700	386	26 000	419	29 200	409	24 500
	230	6 900	232	8 650	235	7 250	243	9 500	228	11 290

Der Ringschluß hat also in jedem Falle eine beträchtliche Minderung der Extinktion der langwelligen (und z. T. auch der kurzwelligen) Absorptionsbande zur Folge; dagegen liegt das Maximum beider Banden in den *cyclo*-Farbstoffen teils bei längeren, teils bei kürzeren Wellen, und zwar kann sie bei beiden Banden in verschiedener Richtung verschoben werden. Auf die Folgerungen, die sich aus diesen Befunden für das Problem „Konstitution und Farbe“ ergeben, hoffen wir später an Hand eines umfangreicheren Versuchsmaterials eingehen zu können.

Auch die Veränderungen, die die UV-Spektren beim Stehenlassen der Lösungen und bei Variierung des  $p_H$ -Wertes und des Lösungsmittels erleiden, sollen erst in größerem Zusammenhang besprochen werden. Es sei aber bereits erwähnt, daß sämtliche Malondialdehyd-

<sup>7)</sup> L. JAENICKE und E. BRODE, Liebigs Ann. Chem. **624**, 126 [1959].

<sup>8)</sup> Es wurde nur so viel Methanol verwendet, daß die Meßlösung ca. 1% davon enthielt.

Dianilsalze in wasserhaltigen Lösungsmitteln mehr oder weniger rasch hydrolytischen Abbau zu „Mono-Anilen“ und weiter zu den freien Dialdehyden und Aminen erleiden, was sich im Auftreten neuer Maxima bei ca. 350 bis 360  $m\mu$  bzw. 250 bis 280  $m\mu$  äußert. Im Falle des aus Trioseredukton hergestellten cyclischen Dianilsalzes V ( $X = OH$ ) geht diesem hydrolytischen Abbau offenbar eine Hydrolyse zum roten Zwitterion VII voraus: Die Lösung dieses Salzes in „gewöhnlichem“ Methanol zeigte bei sofortiger Messung ein Maximum bei ca. 435  $m\mu$  ( $\epsilon$  ca. 18200).

Für die Unterstützung unserer Arbeiten sind wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, Düsseldorf, und der RESEARCH CORPORATION, New York<sup>9)</sup>, zu großem Dank verpflichtet.

Die Mikroanalysen der vorliegenden Arbeit wurden größtenteils in der analytischen Abteilung unseres Instituts durch Frl. E. RIEDSCHY ausgeführt; die oben mitgeteilten UV-spektroskopischen Daten beruhen auf Messungen, die Herr Dipl.-Chem. H. G. HAHN mit dem uns von der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT als Leihgabe überlassenen DK-1-Gerät der Fa. Beckman ausgeführt hat.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Brommalondialdehyd-tetraäthylacetal*: In Anlehnung an eine Vorschrift zur Bromierung eines anderen 1.1.3.3-Tetraalkoxy-propans<sup>10)</sup> wurden 110 g *Malondialdehyd-tetraäthylacetal* (= 1.1.3.3-Tetraäthoxy-propan<sup>11)</sup>) in 150 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff allmählich unter gutem Rühren mit 80 g *Brom* versetzt, wobei sich das Gemisch unter lebhafter HBr-Entwicklung schließlich entfärbte. Es wurde unter heftigem Rühren in einen Überschuß von Natriumhydrogencarbonat-Lösung eingetragen, worauf man die organische Schicht möglichst rasch abtrennte, mit wenig Wasser wusch und dann über  $Na_2SO_4$  trocknete. Nach Verjagen des Lösungsmittels wurde aus einem *Vigreux*-Kolben fraktioniert destilliert. Ausb. ca. 105 g (70% d. Th.) vom Sdp.<sub>12</sub> 130–132°.

Das in analoger Weise aus 1.1.3.3-Tetramethoxypropan<sup>11)</sup> hergestellte Bromderivat zeigte Sdp.<sub>12</sub> 110–114°.

Der freie *Brommalondialdehyd* wurde aus diesen Acetalen gewonnen, indem man deren Lösung im gleichen Vol. Tetrachlorkohlenstoff mit der berechneten Menge Wasser 6 Stdn. auf der Maschine schüttelte<sup>10)</sup> und die Kristalle absaugte oder indem man das Acetal in dünner Schicht an feuchter Luft einige Tage stehenließ. Die Kristalle wurden mit wenig Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und zeigten dann den Schmp. 138–140° (Zers.). Ausb. 50–60% d. Th. Dieses Präparat war für die unten beschriebenen Umsetzungen genügend rein. Sublimation i. Vak. bei Wasserbad-Temperatur ergab farblose Nadeln vom Schmp. 144° (Zers.); aus Phenetol umkristallisiert, Schmp. 148° (Zers.)<sup>12)</sup>.

<sup>9)</sup> Bei dieser Gelegenheit sei berichtet, daß es sich auch bei den folgenden Arbeiten statt um eine „Research Foundation“ um die RESEARCH CORPORATION, New York, handelt, der unser Dank für großzügige Unterstützung galt: Chem. Ber. 91, 2715 [1958]; 92, 1244, 1254, 1925, 2066 und 2073 [1959].

<sup>10)</sup> GENERAL ANILINE & FILM CORP. (Erf.: R. F. KLEINSCHMIDT), Franz. Pat. 980968; C. 1952, 3405.

<sup>11)</sup> GENERAL ANILINE & FILM CORP. (Erf.: J. W. COPENHAVER), Dtsch. Bundes-Pat. 821 201; C. 1952, 3733. — Wir danken Hrn. Dr. POMMER, Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen a. Rh., für die freundliche Überlassung dieser Acetale.

<sup>12)</sup> E. ROTHSTEIN und R. WHITELEY, J. chem. Soc. [London] 1953, 4016; diese Autoren hydrolysierten mit konz. Salzsäure, gaben aber keine Ausbeute an.

**1.4-Diphenyl-2.3-dihydro-1.4-diazepiniumperchlorat:** Zur Lösung von 3 g *Malondialdehyd-tetraäthylacetal*<sup>(1)</sup> in 5 ccm Methanol gab man 3 g *1.2-Dianilino-äthan*<sup>3)</sup> und dann eine Lösung von 4 g 60-proz. *Perchlorsäure* in 30 ccm Methanol. Nach 24 stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde die ausgefallene zähe, mit Kristallen durchsetzte Masse durch Abgießen der Methanolschicht isoliert und mit Wasser verrieben, wobei sie weitgehend erstarrte. Dann wurde abgesaugt und mit Aceton/Äther gewaschen. Ausb. 3.2 g. Zur Reinigung wurde in Dimethylformamid gelöst und durch allmählichen Zusatz von Wasser ausgefällt. Gelbe Kristalle vom Zers.-P. 203° (nach Sintern ab 190°).

$C_{17}H_{17}N_2]ClO_4$  (348.8) Ber. C 58.53 H 4.91 Cl 10.16 N 8.03 O 18.35

Gef. C 59.12 H 5.03 Cl 9.65 N 7.93 O 18.30

**1.4-Diphenyl-6-brom-2.3-dihydro-1.4-diazepiniumperchlorat**

a) In 15 ccm Methanol wurden nacheinander 0.5 g *Brommalondialdehyd*, 0.8 g *1.2-Dianilino-äthan* und 0.7 g 70-proz. *Perchlorsäure* eingetragen. Nach 24 Stdn. wurden die intensiv gelben Kristalle abgesaugt (Ausb. 1.28 g); aus Methanol gelbe Nadeln vom Zers.-P. 228°.

b) In 8 ccm Methanol wurden 2 g *Brommalondialdehyd-tetraäthylacetal*, 1 g *1.2-Dianilino-äthan* und 1 g 60-proz. *Perchlorsäure* gelöst. Nach 24 Stdn. wurde wie unter a) aufgearbeitet. Ausb. 1.4 g.

$C_{17}H_{16}BrN_2]ClO_4$  (427.7) Ber. C 47.74 H 3.77 Br 18.70 Cl 8.29 N 6.55 O 14.96

Gef. C 47.73 H 3.94 Br 19.26 Cl 7.92 N 6.19 O 15.26

Bei 30stdg. Kochen von 1 g des Salzes mit 0.6 g Quecksilberoxyd in 25 ccm absol. Äthanol erfolgte praktisch keine Hg-Abscheidung; der Ausgangsstoff wurde unverändert zurück-erhalten.

Auch 1 stdg. Kochen von 1 g des Produkts mit 0.7 g Chloranil in 30 ccm Nitrobenzol ergab nach Abkühlen, Absaugen des Chloranils und Zugabe des doppelten Volumens Äther zum Filtrat unverändertes Ausgangsmaterial (0.95 g vom Zers.-P. und Misch-Zers.-P. 228°).

**1.4-Diphenyl-6-hydroxy-2.3-dihydro-1.4-diazepiniumperchlorat:** Die Lösung von 0.7 g *1.2-Dianilino-äthan* und 1 g 60-proz. *Perchlorsäure* in 10 ccm Methanol wurde mit der Lösung von 0.22 g *Trioseredukton* in 10 ccm Methanol vereinigt. Nach kurzem Erwärmen auf 60° oder 24 stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wurden die ausgefallenen gelben Nadeln abgesaugt und mit etwas Methanol und Äther gewaschen. Ausb. 0.7 g, Schmp. 197° (unter Dunkel-färbung).

$C_{17}H_{17}N_2O]ClO_4$  (364.6) Ber. C 55.95 H 4.70 Cl 9.7 N 7.68 O 21.94

Gef. C 55.96 H 4.67 Cl 9.9 N 7.45 O 21.82

Das Salz reduziert, im Gegensatz zum *strepto*-Dianilsalz II (X = OH), Tillmans-Reagenz *nicht* und gibt auch nach Zusatz von methanol. Natriumacetat-Lösung mit  $FeCl_3$  keine Farb-reaktion. Dagegen färbt sich seine methanol. Lösung bei Zugabe von Natronlauge sofort tiefrot, worauf sie rasch farblos wird.

Bei Zugabe einer äther. Diazomethanolösung zur äther. Suspension des Produkts trat sofort sehr lebhaft Reaktion ein. Es bildete sich ein Öl, das bisher nicht zum Kristallisieren veran-läßt werden konnte, auch nicht durch Zugabe von *Perchlorsäure*.

**Acetylderivat:** 0.4 g des Produkts wurden mit 3 ccm Acetanhydrid 5 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Abkühlen und Anreiben fielen gelbe Kristalle aus, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Ausb. 0.35 g. Aus Methanol zitronengelbe Prismen vom Schmp. 205–206.5°.

$C_{19}H_{19}N_2O_2]ClO_4$  (406.7) Ber. C 56.06 H 4.71 Cl 8.72 N 6.89

Gef. C 56.26 H 4.93 Cl 8.52 N 6.45

*1.4-Diphenyl-6-methoxy-2.3-dihydro-1.4-diazepiniumperchlorat*: In 5 ccm Methanol wurden nacheinander 0.2 g *Methoxymalondialdehyd*<sup>13)</sup>, 0.43 g *1.2-Dianilino-äthan* und 0.5 g 60-proz. *Perchlorsäure* eingetragen. Nach mehrstündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wurden die gelben Kristalle abgesaugt und mit Methanol und Äther gewaschen. Ausb. 0.7 g. Schmp. 207°.

$C_{18}H_{19}N_2O]ClO_4$  (378.8) Ber. C 57.06 H 5.06 Cl 9.36 N 7.40  
Gef. C 56.99 H 5.12 Cl 9.55 N 7.39

*1.4-Diphenyl-6-äthoxy-2.3-dihydro-1.4-diazepiniumperchlorat*: Herstellung wie beim 6-Methoxy-Analogen, aber mit 0.25 g *Äthoxymalondialdehyd*<sup>13)</sup>. Schöne, intensiv gelbe Kristallblättchen vom Schmp. 167°.

$C_{19}H_{21}N_2O]ClO_4$  (392.8) Ber. C 58.09 H 5.39 Cl 9.03 N 7.13  
Gef. C 57.95 H 5.51 Cl 9.15 N 7.63

„Verdrängung“ des *1.2-Dianilino-äthans* durch 2 Moll. *Anilin*<sup>14)</sup>: 0.9 g des cyclischen *Perchlorats V* ( $X = OCH_3$ ) wurden mit 3 g *Anilin* und 10 ccm Wasser einige Minuten auf 60 bis 70° erwärmt. Dann wurde die wäßr. Schicht dekantiert und das Öl mit Methanol angerieben. Es kristallisierten 0.4 g des *strepto-Perchlorats II* ( $X = OCH_3$ ) aus. Aus Methanol feine, gelb-orange, am Licht reversibel rot werdende Nadeln; Schmp. und Misch-Schmp. mit einem authentischen<sup>15)</sup> Präparat 238–239° (Zers.).

*1.2-Dianilino-äthylen*: Da über die Herstellung und die Eigenschaften dieses Diamins nur unzulängliche Angaben vorlagen<sup>15)</sup>, seien unsere Erfahrungen mitgeteilt:

Ein Gemisch aus 10 g techn. *1.2-Dichlor-äthylen*, 50 g *Anilin*, 1 g Kupferpulver, 1 g Kupfer(II)-chlorid und 15 g Kaliumcarbonat wurde 24 Stdn. auf 120° erhitzt. Nach dem Absaugen wurden unumgesetzte Ausgangsstoffe abdestilliert, das hinterbleibende dunkle Öl mit Äther aufgenommen, mit Wasser ausgeschüttelt, die Ätherschicht eingedampft, der Rückstand in halbkonz. Salzsäure gelöst und das vom Unlöslichen abfiltrierte salzsaure Filtrat alkalisch gemacht. Nach einigem Stehenlassen erstarrte das zunächst ölig anfallende Diamin. Es wurde auf Ton abgepreßt, in Methanol gelöst, die Lösung mit Kohle aufgeköcht und vorsichtig mit Wasser versetzt. Nach erneutem Umkristallisieren aus wenig Methanol erhielt man 0.11 g farblose Nadeln vom Schmp. 132.5° (Lit.<sup>15)</sup>: 132.5°). Die methanol. Lösung zeigte  $\lambda_{\max}$  264 m $\mu$  ( $\epsilon$  13100). Es handelt sich offenbar um die *trans*-Form. Nach 30 Min. langem Belichten der Lösung war das Maximum flacher geworden und hypsochrom nach 249 m $\mu$  ( $\epsilon$  11500) verschoben (*cis*-Form), doch bildete sich im Dunkeln rasch die ursprüngliche Form zurück.

*Versuche zur Umsetzung von Malondialdehyden mit 1.2-Dianilino-äthylen*: Weder die unbelichtete noch die belichtete methanol. Lösung des Diamins ergab beim Erwärmen mit Trioseredukton und Perchlorsäure eine Gelbfärbung, die die Bildung eines Dianilsalzes angezeigt hätte. Auch beim Erwärmen mit Brommalondialdehyd und einigen Tropfen konz. HBr-Lösung in Äthanol oder in n-Butanol trat keine Gelbfärbung ein.

#### *Umsetzungen von Malondialdehyden mit Dianilinomethan*

a) Zur Lösung von 0.7 g *Dianilinomethan*<sup>16)</sup> und 0.35 g konz. *Salzsäure* in wenig Methanol gab man 0.22 g *Trioseredukton* und erwärmte einige Min. auf dem Wasserbad. Beim Abkühlen und Anreiben fielen aus der roten Lösung 0.06 g gelbe Kristalle aus, die sich nach

<sup>13)</sup> B. EISTERT und F. HAUPTER, Chem. Ber. **92**, 1921 [1959].

<sup>14)</sup> Über derartige „Verdrängungsreaktionen“ s. B. EISTERT, F. ARNEMANN und F. HAUPTER, Chem. Ber. **88**, 945 [1955]; Dissertat. F. ARNEMANN, Techn. Hochschule Darmstadt 1954.

<sup>15)</sup> R. SHIBATA, C. 1933 II, 3566.

<sup>16)</sup> A. EIBNER, Liebigs Ann. Chem. **302**, 349 [1897].

Misch-Schmp. (249–250° u. Zers.) sowie durch das Reduktionsvermögen gegen Tillmans-Reagenz sowie die mit  $\text{FeCl}_3$  nach Zugabe von Natriumacetat auftretende schwarzbraune Farbreaktion als das offenkettige *Trioseredukton-dianil-hydrochlorid II* ( $X = \text{OH}$ ,  $Y = \text{Cl}$ ) erwiesen<sup>17)</sup>. Aus der roten Mutterlauge fiel auf Zusatz von Wasser ein amorphes Produkt aus, das sich nicht zum Kristallisieren bringen ließ.

b) In analoger Weise wurde *Brommalondialdehyd* mit *Dianilinomethan* und *Perchlorsäure* in Methanol umgesetzt. Man erhielt das offenkettige *Brommalondialdehyd-dianilperchlorat* vom Schmp. 246° (Zers.); aus der Mutterlauge fielen auf Wasserzusatz ebenfalls amorphe Produkte aus.

*Synthese von Brommalondialdehyd-dianilperchlorat*<sup>18)</sup>: Zur Lösung von 5 g *Brommalondialdehyd-tetraäthylacetal* in 25 ccm Methanol gab man 5 ccm 60-proz. *Perchlorsäure* und 5 ccm *Anilin* und erwärmte 5 Min. auf dem Wasserbad zum Sieden. Es erfolgte alsbald Ausscheidung gelber Kristalle. Nach einigem Stehenlassen im Eisschrank wurde abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Ausb. 7.5 g; gelbe sechseckige Blättchen vom Schmp. 246°. Der Misch-Schmp. mit dem obigen Produkt ergab keine Depression.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{BrN}_2 \cdot \text{HClO}_4$  (401.7) Ber. C 44.86 H 3.51 Br 19.90 Cl 8.83 N 6.97 O 16.0  
Gef. C 44.68 H 3.55 Br 19.32 Cl 9.00 N 7.18 O 16.6

<sup>17)</sup> W. COCKER, R. A. Q. O'MEARA, J. C. P. SCHWARZ und E. R. STUART, J. chem. Soc. [London] **1950**, 2052.

<sup>18)</sup> B. EISTERT und F. ARNEMANN, Dissertat. F. ARNEMANN, Techn. Hochschule Darmstadt 1954.

## RUDOLF TSCHESCHE und HORST JENSSEN

### Untersuchungen an 3.4-Dihydro-2-carbolin-carbonsäuren-(3)

Aus der Biochemischen Abteilung des Organisch-Chemischen Instituts  
der Universität Hamburg

(Eingegangen am 26. September 1959)

Bildungsbedingungen und Eigenschaften von 3.4-Dihydro-2-carbolin-carbonsäuren-(3) werden untersucht. Für die benötigten *N*-Acyl-tryptophane werden bessere Herstellungsverfahren angegeben. Das Azlacton des *N*-Propionyl-L-tryptophans wurde optisch rein isoliert, seine Umsetzungen wurden studiert.

Bei der Aufklärung der Tryptophanverluste während der sauren Hydrolyse von Proteinen war von R. TSCHESCHE und Mitarbb.<sup>1)</sup> die Harmalan-carbonsäure-(3) (1-Methyl-3.4-dihydro-2-carbolin-carbonsäure-(3)) (Ib) als Reaktionsprodukt erkannt und ihre Synthese beschrieben worden. Da Säuren dieses Typs kaum untersucht worden sind, wurden ihre Eigenschaften näher geprüft. Es gelang, Ib auch in optisch aktiver Form aus L-Tryptophan zu erhalten, vom Racemat ließ sich das Hydrochlorid des sehr empfindlichen Methylesters gewinnen. Die Säure konnte ferner durch Dehydrierung von Tetrahydroharman-dicarbonsäure-(1.3) oder -monocarbonsäure-(3)

<sup>1)</sup> R. TSCHESCHE, H. JENSSEN und P. N. RANGACHARI, Chem. Ber. **91**, 1732 [1958].