

# CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

## BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

96. Jahrg. Nr. 9

S. 2259—2538

HANS JÜRGEN BESTMANN, OTTO KLEIN, LUTZ GÖTHLICH  
und HEINZ BUCKSCHEWSKI

Phosphazine, V<sup>1)</sup>

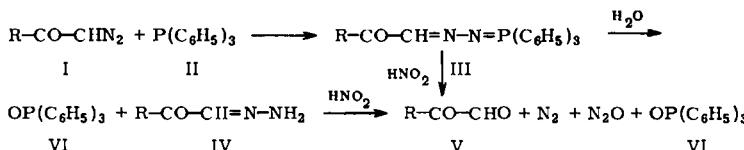
### Eine neue Synthese von homologen $\alpha$ -Ketoaldehyden aus Carbonsäuren

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München  
und der Technischen Universität Berlin  
(Eingegangen am 19. März 1963)

Die aus Diazoketonen und Triphenylphosphin entstehenden  $\alpha$ -Keto-triphenylphosphazine werden durch salpetrige Säure in wäßriger Tetrahydrofuranlösung in  $\alpha$ -Ketoaldehyde, Triphenylphosphinoxyd sowie N<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O gespalten. Die gleiche Umsetzung in absol. Alkoholen führt zu  $\alpha$ -Azido- $\beta$ -ketoäthern. Der Mechanismus der Spaltungsreaktion wird diskutiert.

#### A. $\alpha$ -KETOALDEHYDE AUS $\alpha$ -KETO-TRIPHENYLPHOSPHAZINEN

Diazoketone I, leicht erhältlich aus Säurechloriden und Diazomethan<sup>2)</sup>, setzen sich mit Triphenylphosphin II in sehr guten Ausbeuten zu  $\alpha$ -Keto-triphenylphosphazinen III um<sup>3)</sup>. Die Phosphazine III kann man als Derivate von  $\alpha$ -Ketoaldehyden auf-fassen, wie dies aus ihrer leichten Hydrolysierbarkeit zu  $\alpha$ -Ketoaldehyd-*al*-hydrazenen IV und Triphenylphosphinoxyd hervorgeht<sup>3)</sup>.



Versuche, aus III oder IV durch saure Hydrolyse die freien  $\alpha$ -Ketoaldehyde zu gewinnen, schlugen fehl. Die sehr stabile C=N-Doppelbindung<sup>4,5)</sup> erfordert zur hydro-

1) IV. Mitteil.: H. J. BESTMANN und H. KOLM, Chem. Ber. **96**, 1948 [1963].

2) F. ARNDT, B. EISTERT und W. PARTALE, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1364 [1927]; F. ARNDT und J. AMENDE, ebenda **61**, 1122 [1928].

3) H. J. BESTMANN, H. BUCKSCHEWSKI und H. LEUBE, Chem. Ber. **92**, 1345 [1959].

4) Vgl. dazu M. L. WOLFROM und J. B. MILLER, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1678 [1958].

5) Vgl. in diesem Zusammenhang die sehr leicht eintretende Wolff-Kishner-Reduktion der Hydrazone mit benachbarter Carbonylgruppe<sup>1,3)</sup>.

lytischen Spaltung so hohe Säurekonzentrationen, daß die freiwerdenden  $\alpha$ -Ketoaldehyde sofort zerstört werden.

Aus ähnlichen Gründen versagt der säurekatalysierte Austausch des Hydrazinrestes mit anderen Carbonylverbindungen. Wohl tritt bei der Reaktion mit *p*-Nitro-benzaldehyd in saurem Medium das *p*-Nitro-benzalazin auf, die Umsetzung verläuft aber nicht quantitativ und bleibt zum größten Teil auf der Stufe der gemischten Azine stehen<sup>4,6)</sup>.

Für die Spaltung von Osazonen<sup>7)</sup>, Oximen<sup>8)</sup>, Semicarbazonen<sup>9)</sup> und (in wenigen Fällen) Hydrazonen<sup>10)</sup> ist die Umsetzung mit salpetriger Säure herangezogen worden. Sie führt auch bei den  $\alpha$ -Ketoaldehyd-hydrazenen IV zum Ziel. Die  $\alpha$ -Ketoaldehyd-triphenylphosphazine können sogar direkt eingesetzt werden. Bei der Einwirkung von 2 Moll. salpetriger Säure werden sie in Tetrahydrofuran/Wasser in sehr guten Ausbeuten zu  $\alpha$ -Ketoaldehyden V (Tab.), Triphenylphosphinoxid VI, N<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub> zerlegt. Eine vorherige Hydrolyse von III zu IV ist also nicht erforderlich.

Damit ergibt sich ein neuer, besonders einfacher Weg zur Darstellung homologer  $\alpha$ -Ketoaldehyde aus Carbonsäuren über die entsprechenden Diazoketone<sup>11)</sup>.

$\alpha$ -Ketoaldehyde R-CO-CHO durch Spaltung von  $\alpha$ -Keto-triphenylphosphazinen R-CO-CH=N-N=P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> mit HNO<sub>2</sub>. Die Ausbeuten wurden auf das eingesetzte Phosphazin bezogen

Nr.	Ausgangssäurechlorid, aus dem das Diazoketon I und das Phosphazin III dargestellt wurden	R	isolierter $\alpha$ -Ketoaldehyd	Ausb. an rohem $\alpha$ -Ketoaldehyd in % d. Th.
1	Benzoylchlorid	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Phenylglyoxal	70 <sup>a</sup>
2	Phenylessigsäurechlorid	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>2</sub>	Benzylglyoxal	70 <sup>a</sup>
3	Hydrocinnamoylchlorid	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub>	$\beta$ -Phenäthylglyoxal	76 <sup>a</sup>
4	Cyclohexan-carbonsäurechlorid	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	Cyclohexylglyoxal	90 <sup>a</sup>
5	$\beta$ -Naphthoylchlorid	$\beta$ -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	$\beta$ -Naphthylglyoxal	62 <sup>a</sup>
6	$\alpha$ -Naphthoylchlorid	$\alpha$ -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	$\alpha$ -Naphthylglyoxal	83 <sup>b</sup>
7	<i>p</i> -Nitro-benzoylchlorid	( <i>p</i> )NO <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -Nitro-phenylglyoxal	73 <sup>b</sup>
8	Acetylchlorid	CH <sub>3</sub>	Methylglyoxal	86 <sup>c</sup>
a) Als Substanz isoliert		b) Als Tetrahydroimidazolderivat		c) Als Bis-2,4-dinitrophenylhydrazone

Im allgemeinen waren die Glyoxale durch Vakuumdestillation in einem rotierenden Kugelrohr isolierbar. Dabei erhält man Rohprodukte als mehr oder weniger intensiv gelbe Öle, die außerordentlich schnell Wasser aufnehmen und verschiedene Hydratformen bilden; diese sind insbesondere bei den Hemihydraten und Monohydraten zur Kristallisation zu bringen. Da sowohl die freien Glyoxale wie auch ihre Hydrate nur selten analysenrein erhalten wurden, haben wir in allen Fällen zur Charakteri-

6) H. J. BESTMANN und H. FRITZSCHE, Chem. Ber. 94, 2477 [1961].

7) H. OHLE, G. HENSEKE und A. CZYZEWSKI, Chem. Ber. 86, 316 [1953].

8) L. CLAISEN und O. MANASSE, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 530 [1889]; M. L. WOLFROM, L. W. GEORGES und S. SOLTZBERG, J. Amer. chem. Soc. 56, 1794 [1934].

9) ST. GOLDSCHMIDT, W. C. C. VEER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65, 796 [1946]; 66, 238 [1947].

10) R. N. CASTLE und M. ONDA, J. org. Chemistry 26, 4465 [1961]; A. GINGER-SOROLLA, I. ZIMMERMANN und A. BENDICH, J. Amer. chem. Soc. 81, 2515 [1959].

11) Über weitere Möglichkeiten zur Überführung von Diazoketonen in  $\alpha$ -Ketoaldehyde vgl. F. WEYGAND und H. J. BESTMANN, Angew. Chem. 72, 535 [1960].

sierung verschiedene Derivate dargestellt (vgl. Versuchsteil). Aromatische  $\alpha$ -Keto-aldehyde lassen sich aus dem Reaktionsgemisch mit Wanzlicks Reagenz (Dianilino-äthan) abfangen<sup>12)</sup>. Die dabei entstehenden Tetrahydroimidazole können durch Säuren leicht zerlegt werden.

Die Spaltung des Benzylglyoxal-triphenylphosphazins ergibt ein gelbes Öl, das sich nach kurzer Zeit ohne Zutritt von Feuchtigkeit in farblose Kristalle umwandelt, die nach vorherigem Erweichen bei 119–121° schmelzen. Diese Substanz ist mit der in der Literatur als Benzylglyoxal beschriebenen Verbindung<sup>13)</sup> identisch und kann leicht analysenrein dargestellt werden. Sie ist nicht hygroskopisch und stellt kein Hydrat dar. Diese von den anderen Glyoxalen abweichenden Eigenschaften ließen vermuten, daß es sich bei dem kristallinen Produkt um die Enolform des Benzylglyoxals, den  $\alpha$ -Hydroxy-zimtaldehyd  $C_6H_5-\text{CH}=\text{C(OH)}-\text{CHO}$ , handelt. In Übereinstimmung damit gibt die Verbindung mit Eisen(III)-chlorid eine intensive Färbung; das IR-Spektrum zeigt eine starke OH-Bande bei 2.9  $\mu$  (Chloroform). Das protonenmagnetische Resonanzspektrum zeigt Signale für 3 verschiedene Protonenarten (a: Singulett 0.70  $\tau$ , b: Multiplett 2.03  $\tau$ , 2.27  $\tau$ , 2.66  $\tau$ , 2.78  $\tau$ , c: Singulett 3.68  $\tau$ ) im ungefährigen Verhältnis 1:6:1. Für das Benzylglyoxal  $C_6H_5-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CHO}$  wäre dagegen ein Verhältnis 5:2:1 zu erwarten.

Wir nehmen an, daß das bei der Destillation zunächst übergehende gelbe Öl das Benzylglyoxal ist, das sich schnell in die energetisch günstigere, durch Konjugation stabilisierte Enolform, den kristallinen  $\alpha$ -Hydroxy-zimtaldehyd, umwandelt.

#### B. ZUM MECHANISMUS DER SPALTUNG VON $\alpha$ -KETO-TRIPHENYLPHOSPHAZINEN MIT SALPETRIGER SÄURE

Mechanistische Untersuchungen über den Verlauf der Spaltung der C=N-Doppelbindung durch salpetrige Säure liegen nur für die Oxime<sup>14)</sup> und die Semicarbazone<sup>15)</sup> vor.

Führt man die Spaltung der Phosphazine III oder der Hydrazzone IV in wäßrigem, salzaurem Äthanol durch, so erhält man später ein Destillat, das eine IR-Bande bei 2100/cm zeigt, eine Erscheinung, die durch die Spaltung des *p*-Nitro-phenylglyoxal-triphenylphosphazins (III, R = (*p*)NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) mit salpetriger Säure in absolutem Äthanol aufgeklärt werden konnte. Man isoliert dabei eine kristalline Verbindung mit starker Bande bei 2100/cm (22.30% N). Bei dieser Wellenzahl absorbieren Diazoverbindungen und Azide. Eine Diazogruppierung scheidet aus, da die Substanz bei einem pH-Wert dargestellt wurde, bei dem aliphatische Diazoverbindungen nicht beständig sind. Weiter weist das Spektrum eine Carbonylbande bei 1709/cm auf, auf ein Säureazid oder ein Azidoketon hindeutend. Da jedoch keine Reaktion mit Anilin zum Säureanilid stattfindet, darf erstere Annahme ausgeschlossen

<sup>12)</sup> H. W. WANZLICK und W. LÖCHEL, Chem. Ber. 86, 1463 [1953].

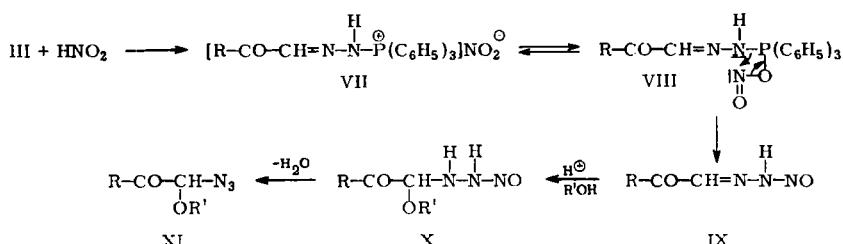
<sup>13)</sup> H. D. DAKIN und H. W. DUDLEY, J. biol. Chemistry 18, 29 [1914]; W. BRADLEY und J. K. EATON, J. chem. Soc. [London] 1937, 1913; F. WEYGAND und H. J. BESTMANN, Chem. Ber. 90, 1230 [1957].

<sup>14)</sup> TH. WIELAND und D. GRIMM, Chem. Ber. 96, 275 [1963].

<sup>15)</sup> ST. GOLDSCHMIDT und A. DANGL, unveröffentlicht; vgl. A. DANGL, Diplomarb. Techn. Hochschule München 1950, Dissertat. Techn. Hochschule München 1953.

werden. Mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin erhält man das gleiche Osazon wie bei der analogen Umsetzung mit *p*-Nitro-phenylglyoxal. Die endgültige Strukturaufklärung gelang durch die Feststellung, daß bei Verwendung verschiedener Alkohole als Lösungsmittel verschiedene Produkte erhalten werden, d. h. daß das Lösungsmittel an der Reaktion beteiligt ist. Die Alkoxy-Bestimmung bestätigte je *eine* solche Gruppe im Molekül, so daß die Konstitution XI ( $R = (p)\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ ) als bewiesen angesehen werden darf.

Ganz allgemein entstehen bei der Spaltung von  $\alpha$ -Keto-triphenylphosphazinen mit  $\text{HNO}_2$  in absoluten Alkoholen  $\beta$ -Keto- $\alpha$ -azido-äther (XI), deren Bildung man folgendermaßen formulieren kann:



Aus dem Phosphazin III bildet sich mit salpetriger Säure das Salz VII, das auch aus einem beim Zutropfen der Salzsäure primär entstandenen Phosphazin-hydrochlorid durch Anionenaustausch gebildet werden kann<sup>16)</sup>. VII zerfällt dann, eventuell durch vorherigen Übergang in eine Verbindung VIII mit pentavalentem Phosphor<sup>17)</sup>, zum N-Nitroso-hydrazon IX, das bei Verwendung der Hydrazone IV als Ausgangssubstanz direkt mit  $\text{HNO}_2$  entstehen kann. An die Nitrosoverbindung IX lagert sich, protonen-katalysiert, Alkohol an<sup>18)</sup>. Das so gebildete X geht durch Abspaltung von Wasser in den  $\beta$ -Keto- $\alpha$ -azido-äther XI über.

Die Spaltung der  $\alpha$ -Keto-triphenylphosphazine bzw. der entsprechenden Hydrazone IV in wäßrigem Medium (unter Ausschluß von Alkohol) dürfte dem gleichen Schema folgen. Anstelle von Alkohol lagert sich jetzt jedoch Wasser an IX an. Dabei bildet sich das Azido-hydrin XI, R' = H, das im Gleichgewicht mit Stickstoffwasserstoff-säure und  $\alpha$ -Ketaldehyd steht. Die Stickstoffwasserstoff-säure wird aus dem Gleichgewicht durch Umsetzung mit einem weiteren Mol.  $\text{HNO}_2$  ( $\text{HN}_3 + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ) laufend entfernt, so daß es zur Bildung der freien Glyoxale kommt.

Dieser Mechanismus wird durch die Feststellung gestützt, daß zur vollständigen Spaltung der Phosphazine 2 Moll. salpetrige Säure benötigt werden und daß als gasförmige Spaltprodukte Stickstoff und Distickstoffmonoxid nachgewiesen werden können.

<sup>16)</sup> Über Phosphazinsalze vgl. H. J. BESTMANN und L. GÖTHLICH, Liebigs Ann. Chem. 655, 1 [1962].

17) [1962].  
Vgl. dazu die Spaltung von Phosphoniumhydroxyden, J. MEISENHEIMER, J. CASPER, M. HÖRING, W. LAUTER, L. LICHTENSTADT und W. SAMUEL, Liebigs Ann. Chem. **449**, 213 [1926]; L. HEY und C. K. INGOLD, J. chem. Soc. [London] **1933**, 531; H. HOFFMANN, Liebigs Ann. Chem. **634**, 1 [1960], und außerdem den Zerfall des Triphenylphosphin-[1-nitrobenzylens], L. HORNER und H. OEDIGER, Chem. Ber. **91**, 437 [1958].

18) Über die Anlagerung von Alkohol an die C=N-Doppelbindung eines Azins vgl. P. YATES, D. G. FARNUM und D. W. WILEY, Chem. and Ind. 1958, 69; Tetrahedron [London] 18, 881 [1962].

Orientierende Versuche haben gezeigt, daß die Spaltung von Phosphazinen und Hydrazonen, die wesentlich stärker polarisierte C=N-Doppelbindungen besitzen als III und IV, nach einem anderen Mechanismus verlaufen können. Hierüber, sowie über die Darstellung und Reaktionen weiterer  $\beta$ -Keto- $\alpha$ -azido-äther werden wir später berichten.

Herrn Prof. Dr. F. WEYGAND und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die ständige Förderung unserer Arbeiten. Herrn Prof. Dr. F. KORTE und Herrn Dr. WEITKAMP von der Shell Grundlagenforschung, Schloß Biringhoven, gilt unser Dank für die Aufnahme und Diskussion des kernmagnetischen Resonanzspektrums.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von  $\alpha$ -Ketoaldehyden: 10 mMol  $\alpha$ -Keto-triphenylphosphazin III<sup>3,16)</sup> werden in 30 ccm Tetrahydrofuran (frei von Aldehyden und Ketonen!) gelöst oder suspendiert; nach Zugabe von 22 mMol (1.52g) Natriumnitrit werden in die Lösung unter Eiskühlung und Röhren 18 ccm 2n HCl eingetropft. Man röhrt 1 Stde. und läßt dann so lange bei Raumtemperatur stehen, bis die Gasentwicklung aufhört. Nach Abtrennen der Tetrahydrofurananschicht im Scheiderichter wird die wäßr. Phase zweimal ausgeäthert. Die vereinigten organischen Phasen trocknet man über Magnesiumsulfat, vertreibt sodann das Lösungsmittel und destilliert den ölichen Rückstand i. Vak. aus einem rotierenden Kugelrohr. (Das Triphenylphosphinoxid geht i. Ölumpenvak. erst ab 130° über.) Bei Verwendung von Aceton als Lösungsmittel bildet sich als Nebenprodukt Isonitrosoaceton, das von den Glyoxalen schwer abzutrennen ist.

Saugt man bei der Spaltung die gasförmigen Reaktionsprodukte ab, so lassen sich in ihnen als Hauptprodukte gaschromatographisch Stickstoff und Distickstoffmonoxid nachweisen; letzteres kann bei Tiefkühlung leicht ausgefroren und durch die Glimmspanprobe nachgewiesen werden.

Auf dem beschriebenen Wege wurden folgende Verbindungen dargestellt (die angeführten Sdpp. geben die Badtemperatur an). Die Glyoxale wurden direkt nach der Kugelrohrdestillation zur Analyse gebracht. Im IR-Spektrum ließ sich jedoch immer eine OH-Bande nachweisen, da sich beim Öffnen der Apparatur sofort etwas Hydrat bildet. Aus diesem Grunde weichen auch die Analysendaten oft von den berechneten Werten ab. Ausbeuten an destillierten Verbindungen vgl. Tab. Die Darstellung der einzelnen, zur Spaltung eingesetzten  $\alpha$ -Keto-triphenylphosphazine ist I. c. 3.<sup>16)</sup> beschrieben):

**Phenylglyoxal** (Tab., Nr. 1): Sdp.<sub>1,2</sub> 70–80°. Lit.<sup>19)</sup>: Sdp.<sub>50</sub> 120°. Gelbes Öl. Dianilino-äthanderivat: Schmp. und Misch-Schmp. 107°.

„Benzylglyoxal“ =  $\alpha$ -Hydroxy-zimtaldehyd (Tab., Nr. 2): Sdp.<sub>0,3</sub> 60–80°. Zähes gelbes Öl, das zum größten Teil innerhalb weniger Minuten in farblose Kristalle übergeht. Aus Toluol Schmp. 121° (nach vorherigem Erweichen ab 112°). Lit.<sup>13)</sup>: Schmp. 120–122°.

$C_9H_8O_2$  (148.2) Ber. C 72.98 H 5.44 Gef. C 72.87 H 5.43

**Bis-2,4-dinitrophenylhydrazone:** Schmp. und Misch-Schmp. 248°.

$\beta$ -Phenäthylglyoxal (Tab., Nr. 3): Sdp.<sub>1</sub> 80°. Lit.<sup>20)</sup>: Sdp.<sub>3-5</sub> 99–102°. Gelbes Öl.

$C_{10}H_{10}O_2$  (169.2) Ber. C 74.06 H 6.22 Gef. C 72.56 H 6.29

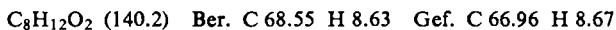
**Bis-2,4-dinitrophenylhydrazone:** Rote Kristalle (aus wenig Nitrobenzol), Schmp. 252–253°.

$C_{22}H_{18}N_8O_8$  (522.5) Ber. C 50.58 H 3.47 N 21.45 Gef. C 50.83 H 3.64 N 21.15

<sup>19)</sup> J. SMEDLEY, J. chem. Soc. [London] **95**, 218 [1909].

<sup>20)</sup> H. D. DAKIN und H. W. DUDLEY, J. biol. Chemistry **18**, 42 [1914]; J. chem. Soc. [London] **105**, 2453 [1914].

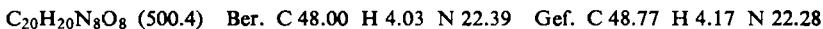
*Cyclohexylglyoxal* (Tab., Nr. 4): Sdp.<sub>2</sub> 60°. Lit.<sup>21)</sup>: Sdp.<sub>17</sub> 71—72°. Grüngelbes Öl.



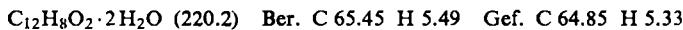
*Hemihydrat*: Aus währ. Tetrahydrofuran. Schmp. 112—113°. Lit.<sup>22)</sup>: Schmp. 110—120°.



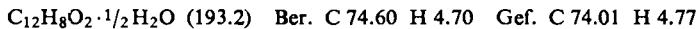
*Bis-2,4-dinitrophenylhydrazone*: Rote Kristalle aus wenig Nitrobenzol. Schmp. 254—255°.



*β-Naphthylglyoxal* (Tab., Nr. 5): Sdp.<sub>0.7</sub> 80°. Gelbes Öl, das spontan Wasser anzieht.

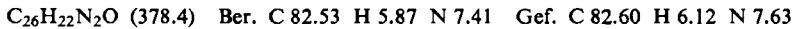


*Hemihydrat*: Aus währ. Tetrahydrofuran. Schmp. 113—115°.

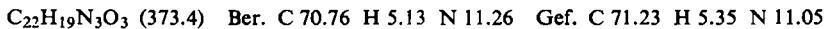


*2-[β-Naphthyl]-chinoxalin*: Schmp. 137°. Lit.<sup>23)</sup>: Schmp. 137°.

2. *α-Naphthylglyoxal* (Tab., Nr. 6, als Tetrahydroimidazolderivat): 3.5 g *α-Naphthylglyoxal-1-triphenylphosphazin* werden in 30 ccm Tetrahydrofuran aufgeschlämmt und mit einer Lösung von 1.3 g *Natriumnitrit* in 10 ccm Wasser versetzt. Zu dem Gemisch läßt man unter Rühren und Kühlung 7.8 ccm halbkonz. Salzsäure zutropfen. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung geschieht analog Versuch 3. Man erhält 2.4 g (83% d. Th.) des *Dianilino-äthanderivates des α-Naphthylglyoxals* in farblosen Kristallen, die aus Toluol/Methanol (3 : 2) umkristallisiert werden können.



3. *p-Nitro-phenylglyoxal* (Tab., Nr. 7): Eine Aufschlämmung von 3.5 g *p-Nitro-phenylglyoxal-1-triphenylphosphazin* in 30 ccm Tetrahydrofuran wird mit einer Lösung von 1.5 g *Natriumnitrit* in 10 ccm Wasser versetzt. Unter Rühren und Kühlung läßt man in die Lösung 5.8 ccm halbkonz. Salzsäure tropfen. Nach 1 stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur ist die Gasentwicklung beendet. Man destilliert das Tetrahydrofuran i. Vak. bei 30—40° Badtemperatur ab und extrahiert den Rückstand mit Äther. Die Ätherphase wird ohne weitere Trocknung vom Lösungsmittel befreit und der hinterbleibende Sirup mit einer Lösung von 3.0 g *Dianilinoäthan* in 10 ccm Aceton und 0.5 ccm Eisessig versetzt. Man kocht das Ganze 15 Min. unter Rückfluß und läßt anschließend das Lösungsmittel verdunsten. Der Rückstand wird mit 30 ccm Methanol versetzt, nach kurzer Zeit abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Man erhält 2.2 g (73% d. Th.) des *Dianilinoäthanderivates des p-Nitro-phenylglyoxals* in rotbraunen Kristallen, die aus wenig Aceton umkristallisiert werden können. Schmp. 176 bis 178°.



*Spaltung zum p-Nitro-phenylglyoxal*: Eine Lösung von 4.0 g des *Tetrahydroimidazolderivates* in 250 ccm Essigester schüttelt man mit 15 ccm einer Mischung von 3 Teilen konz. Salzsäure und 1 Teil Wasser. Dabei fällt *Dianilinoäthan-hydrochlorid* aus. Man saugt ab, trennt die beiden Phasen und wäscht die währ. Schicht mit Essigester. Die vereinigten Essigesterauszüge werden mit festem *Natriumhydrogencarbonat* geschüttelt, das Lösungsmittel destilliert man sodann i. Vak. ab. Es hinterbleibt ein Öl, das an der Luft als Hydrat kristallisiert.

21) M. RUBIN, W. D. PAIST und R. C. ELDERFIELD, J. org. Chemistry **6**, 260 [1941].

22) B. D. TIFFANY, J. B. WRIGHT, R. B. MOFFETT, R. V. HEINZELMAN, R. E. STRUBE, B. D. ASPERGREN, E. H. LINCOLN und J. L. WHITE, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1682 [1957].

23) L. N. GOLDYREW und I. JA. POSSTOWSKI, J. Gen. Chim. [UdSSR] **10** [72], 39 [1940]; C. A. **34**, 4732 [1940].

Ausb. 1.7 g (86% d. Th.). Die Verbindung kann aus wäsr. Aceton umkristallisiert werden. Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. *p-Nitro-phenylglyoxal-hydrat* 98°.

*2-[p-Nitro-phenyl]-chinoxalin:* Schmp. 186°. Lit.<sup>24)</sup>: 186°.

*Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon:* Rote Kristalle aus wenig Nitrobenzol. Schmp. 282°.

C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>N<sub>9</sub>O<sub>10</sub> (539.4) Ber. C 44.53 H 2.43 N 23.37 Gef. C 45.46 H 2.36 N 23.24

4. *Methylglyoxal:* Eine Lösung von 7.0 g *Methylglyoxal-1-triphenylphosphazin* in 50 ccm Dioxan wird mit einer Lösung von 3 g *Natriumnitrit* in 10 ccm Wasser versetzt. Dazu läßt man unter Röhren und Kühlen 18 ccm halbkonz. Salzsäure tropfen. Sobald die Gasentwicklung beendet ist, wird das entstandene *Methylglyoxal* zur Ausbeutebestimmung mit Wasserdampf in eine salzaure 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung übergetrieben. Das sich abscheidende *Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon* wird abgesaugt und mit Äthanol sowie Äther gewaschen. Ausb. 7.3 g (85% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. 298°.

5. *ω-Azido-ω-äthoxy-p-nitro-acetophenon:* 5.0 g *p-Nitro-phenylglyoxal-1-triphenylphosphazin* schlammst man in einer Lösung von 1.5 g *Äthylnitrit* in 60 ccm absol. Äthanol auf und leitet unter Röhren bei 0° etwa 10 Min. einen langsamem Strom von trockenem *Chlorwasserstoff* ein. Der sich abscheidende Niederschlag geht bei anschließendem Erwärmen auf Raumtemperatur wieder in Lösung. Nach 18 Stdn. bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel bei 30° Badtemperatur eingedampft, der Rückstand mit wenig Äthanol versetzt. Beim Abkühlen auf -40° kristallisieren 0.80 g der Azidoverbindung aus. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit 100 ccm absol. Äther geschüttelt, wobei ein Teil des Triphenylphosphinoxyds ungelöst zurückbleibt. Man saugt ab, versetzt das Filtrat unter gutem Röhren mit 3 g wasserfreiem Zinkchlorid, gießt anschließend durch ein Faltenfilter und wascht die Ätherlösung nacheinander 3 mal mit je 30 ccm Wasser, 1 mal mit Natriumhydrogencarbonatlösung und wiederum mit Wasser. Die so vom restlichen Triphenylphosphinoxyd befreite Lösung wird über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. auf 10 ccm eingengt. Beim Tiefkühlen kristallisieren 0.70 g des Azidoäthers aus. Aus der Mutterlauge können noch weitere 0.30 g gewonnen werden. Gesamtausb. 1.8 g (65% d. Th.). Zur Analyse wird aus verd. Äthanol umkristallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 84–86°. ν<sub>max</sub> 2100/cm.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (250.2) Ber. C 48.01 H 4.03 N 22.40 OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 18.01  
Gef. C 48.12 H 4.16 N 22.30 OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 17.58

Die Verbindung gibt in saurer Lösung mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin das *Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon des p-Nitro-phenylglyoxals*. Schmp. und Misch-Schmp. 281°.

6. *ω-Azido-ω-methoxy-p-nitro-acetophenon* wird genau wie das vorstehende Äthoxyderivat, jedoch mit *Methanol* als Lösungsmittel, dargestellt. Ausb. 60% d. Th. Aus verd. Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 87–89°.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (236.2) Ber. C 45.79 H 3.41 N 23.72 OCH<sub>3</sub> 13.14  
Gef. C 46.21 H 3.49 N 23.60 OCH<sub>3</sub> 12.83

<sup>24)</sup> C. MUSANTE und V. PARRINI, Gazz. chim. ital. **81**, 451 [1951].