

Ähnliche Wellen wurden in den gleichen Lösungsmittelgemischen bei der Reduktion von nicht komplex gebundenem Kupfer (als Kupfersulfat) beobachtet. Weiterhin wurde in allen Lösungen eine mehr oder weniger stark ausgeprägte zusätzliche Welle gefunden, deren Potential zwischen dem der beiden oben genannten Wellen lag. Wurde dieselbe Lösung an mehreren, einander folgenden Tagen gemessen, so nahm die Höhe dieser dritten Welle ständig zu, bis sie nach einer Woche höher war als die der Reduktion des Kupfers entsprechenden polarographischen Wellen. Die Höhe dieser beiden Wellen blieb jedoch konstant. Somit ist die dritte Welle, bei etwa  $-0.3$  Volt, wahrscheinlich auf eine aus dem Pyridin gebildete Verunreinigung zurückzuführen.

*Fällungsteste:* Die Metallsalze lagen als Sulfate ( $\text{Fe}^{2\oplus}$ ,  $\text{Al}^{3\oplus}$ ), Chloride ( $\text{Sn}^{2\oplus}$ ,  $\text{Mn}^{2\oplus}$ ), Nitrate ( $\text{Bi}^{3\oplus}$ ,  $\text{Ag}^{\oplus}$ ,  $\text{Ni}^{2\oplus}$ ), die übrigen als Acetate vor. 1 ccm einer  $0.02m$  Vorratslösung des Kations wurde mit 4 ccm einer  $0.01m$  Lösung des Chelatbildners versetzt. Man erhielt so eine Lösung, die in Bezug auf das Kation  $0.004m$  und hinsichtlich des Chelatbildners  $0.008m$  war. Die Lösungen wurden nur dann als positiv beurteilt, wenn sich nach 5 Min. ein Niederschlag bildete (Tab. 2); in manchen Fällen trat ein solcher erst nach 12 oder 48 Stdn. auf.

*Messung der Toxizität:* Die fungitoxische Wirkung der Chelatbildner wurde an *Aspergillus niger* nach der P. D. C.-Standard-Methode<sup>14)</sup> auf Agar-Platten getestet. Die Dosis-Wirkungs-Abhängigkeit wurde im Bereich von  $0.1 \cdot 10^{-4}m$  bis  $10.0 \cdot 10^{-4}m$  bestimmt und die in Tab. 1 und 3 angegebenen Toxizitäten den geglätteten Kurven entnommen. Aus den  $\text{LD}_{50}$ -Werten wurden dieselben relativen Toxizitäten erhalten. Es wurden Dreifach-Bestimmungen durchgeführt und diese nach mehreren Tagen wiederholt.

<sup>14)</sup> Prevention of Deterioration Center, National Research Council, Washington, D. C. 1948.

## CHRISTIAN JUTZ

### Über ungesättigte Aldehyde und Ketone, I

### **Darstellung ungesättigter Aldehyde nach Art der Vilsmeier-Reaktion**

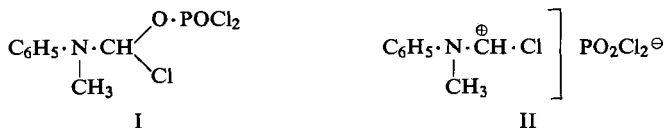
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München  
(Eingegangen am 30. Januar 1958)

Die VILSMEIER-Reaktion, bei der formal eine Formylgruppe mittels Phosphoroxchlorids von einem disubstituierten Formamid (*N*-Methyl-formanilid) auf reaktionsfähige Aromaten, Heteroaromaten und Äthylenverbindungen übertragen wird, führt bei Verwendung von Vinylogen des *N*-Methyl-formanilids zu ungesättigten Aldehyden. Es werden Umsetzungen beschrieben und ein wahrscheinlicher Reaktionsmechanismus angegeben.

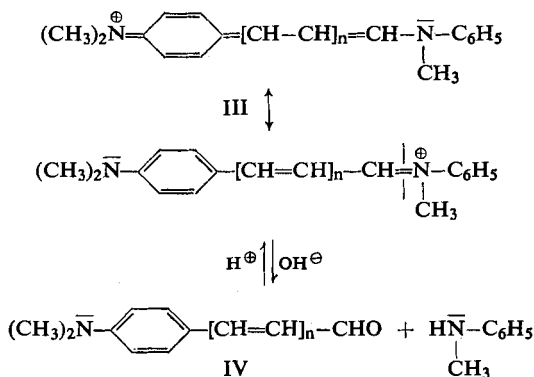
Bei einer großen Anzahl elektrophiler, aromatischer Substitutionen wird das reagierende Agens erst durch Komplexbildung mit einer weiteren Komponente, meist einer Lewis-Säure gebildet. Eine solche Reaktion stellt auch die Einführung der

Aldehydgruppe in entsprechend nucleophile Aromaten, Heterocyclen und aktivierte Äthylenverbindungen nach VILSMEIER und HAACK<sup>1)</sup> dar. Formal wird dabei die Formylgruppe eines Dialkyl- oder Alkyl-aryl-formamids auf den nucleophilen Partner übertragen. Komplexbildung des Formamids zur Erhöhung des elektrophilen Potentials erfolgt zumeist mit Phosphoroxychlorid. Aber auch mit Thionylchlorid, Phosgen, Acetanhydrid und Zinkchlorid kann das Formamid reaktionsfähig gemacht werden.

Im Falle des gewöhnlich verwendeten *N*-Methyl-formanilids konnte der Komplex mit Phosphoroxychlorid von Vilsmeier in kristalliner Form gefaßt und analysiert werden und wurde als Additionsprodukt (I) des Phosphoroxychlorids an eine Carbonyl-Doppelbindung des *N*-Methyl-formanilids formuliert<sup>1)</sup>. Später schrieb WIZINGER<sup>2)</sup> dann den Komplex salzartig (II).



Wir haben nun im Verlauf der Substitutionsreaktion von Dimethylanilin mit *N*-Methyl-formanilid/Phosphoroxychlorid erstmals gefunden, daß Farbe und Spektrum des *p*-Dimethylamino-benzaldehyd-methylanil-Kations (III,  $n=0$ ) in der Reaktionslösung auftraten. Schließlich wurde dieses Ion auch nahezu quantitativ als Perchlorat aus der Lösung isoliert. Treibendes Moment der Substitutionsreaktion ist also nicht nur das „elektrophile Potential“ des *N*-Methyl-formanilid-phosphoroxychlorid-Komplexes, sondern auch der Gewinn an Mesomerieenergie bei der Bildung des mesomeren Kations III ( $n=0$ ). Diese ist immerhin so groß, daß sich andererseits aus den basischen Aldehyden, z. B. *p*-Dimethylamino-benzaldehyd, *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd und 1-*[p*-Dimethylamino-phenyl]-pentadien-(1.3)-al-(5) mit Methylanilin in saurer, wäßriger Lösung die gleichen Kationen III ( $n=0, 1, 2, \dots$ ) rasch bilden und als Perchlorate fast quantitativ ausfällen lassen.



1) A. VILSMEIER und A. HAACK, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 121 [1927]; A. VILSMEIER, Chemiker-Ztg. **75**, 133 [1951]; Zusammenfassung und Literatur in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. VII/1, S. 29, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1954.

2) H. LORENZ und R. WIZINGER, Helv. chim. Acta **28**, 600 [1945].



Raumtemperatur ließ man dann das Gemisch zu Ende reagieren. Nur in einigen Fällen war schwaches Erwärmen bis auf 40° von Vorteil. Dann wurde das salzartige Zwischenprodukt (Farbsalz) durch Zugabe von reichlich Petroläther vollständig ausgefällt (im Petroläther verblieb überschüssiges Phosphoroxychlorid).

Die weitere Aufarbeitung war je nach dem Produkt etwas verschieden, verlief jedoch immer über die Hydrolyse des Farbsalzes und Entfernung des abgespaltenen Methylanilins.

Beim Ansatz von Dimethylanilin und Methylanilino-propenal (V,  $n=1$ ) trat sofort wieder die rotviolette Farbe des Kations III ( $n=1$ ) auf, und nach einiger Zeit setzte sich an den Wänden des Reaktionskolbens ein dunkelgrün glänzender, teilweise kristallisierender Sirup von Salzen (Chlorid und Phosphatdichlorid) des *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd-methylanil-Kations (III,  $n=1$ ) ab. Ein Teil davon wurde in das schön kristallisierte, in Wasser fast unlösliche Perchlorat übergeführt. Bei der alkalischen Hydrolyse des mit Petroläther gewaschenen Farbstoffsirups entstand Methylanilin und *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd, der, frei von Homologen, auf diesem Wege in bis zu 70–80-proz. Ausbeute erhalten werden kann. Ganz analog wurde *p*-Diäthylamino-zimtaldehyd gewonnen.

Der Versuch, 1-Methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5) („Zincke-Aldehyd“) ( $\bar{V}$ ,  $n=2$ ), als höheres Vinyloges des *N*-Methyl-formanilids, mit Dimethylanilin in der angegebenen Weise umzusetzen, wollte zunächst nicht gelingen. Es bildeten sich stets große Mengen Harze, wohl als Folge der Einwirkung von Phosphoroxychlorid und entstandenem Chlorwasserstoff auf den empfindlichen Zincke-Aldehyd. Im Tetrahydrofuran wurde schließlich ein genügend basisches und polares Lösungsmittel gefunden, das auch ein notwendiges Erwärmen bis 50° ohne vollständige Zersetzung erlaubte. Die Reaktionslösung war zwar sehr dunkel, zeigte aber einen deutlichen, blauvioletten Farbstich, wie er für das Kation III ( $n=2$ ) zu erwarten war. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab eine Rohausbeute von 15–20% d. Th. an dem erwarteten 1-[*p*-Dimethylamino-phenyl]-pentadien-(1.3)-al-(5) (IV,  $n=2$ ), das durch Sublimation im Hochvakuum und Kristallisation aus Ligroin gereinigt wurde.

Die Vinylogen des *p*-Dimethylamino-benzaldehyds wurden bisher nur durch Kondensation von *p*-Dimethylamino-benzaldehyd mit Paraldehyd in konz. Schwefelsäure dargestellt<sup>4)</sup>. Dabei entstanden nebeneinander die verschiedenen Homologen mit 2, 4 und 6 Methin-gruppen in der Kette, deren Trennung nicht einfach ist und nur unvollständig gelang.

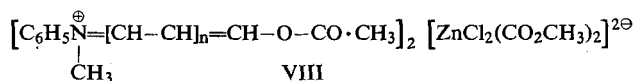
KÖNIG und Mitarbb. haben das *p*-Dimethylaminophenyl-pentadienal (IV,  $n=2$ ) aus *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd (IV,  $n=1$ ) und Brenztraubensäure durch Kondensation mittels konz. Schwefelsäure dargestellt. Die Ausbeuten waren aber so gering, daß eine Analyse der noch nicht ganz reinen Verbindung nicht ausgeführt wurde.

Statt Dimethylanilin wurden auch Dimethyl- $\alpha$ - und  $\beta$ -naphthylamin mit Methylanilino-propenal und Phosphoroxychlorid umgesetzt. Es traten in jedem Fall tiefviolettrote Lösungen auf, die sicherlich die entsprechenden Methylanil-Kationen der [Dimethylamino-naphthyl]-propenale enthielten. Einheitliche, kristallisierte Produkte wurden aber bisher noch nicht erhalten. Auch die der Vilsmeier-Synthese des Anisaldehyds entsprechende Darstellung des *p*-Methoxy-zimtaldehyds aus Anisol, Methylanilino-propenal und Phosphoroxychlorid glückte noch nicht.

<sup>4)</sup> W. KÖNIG, W. SCHRAMEK und G. RÖSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 2074 [1928].

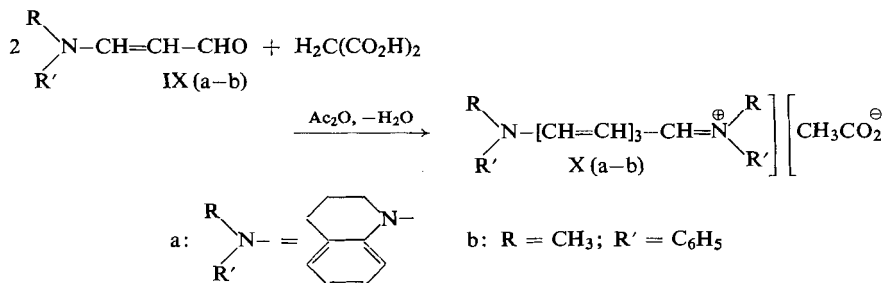
Der sehr viel stärker nucleophile Resorcin-dimethyläther dagegen ergab in 90-proz. Ausbeute 2,4-Dimethoxy-zimtaldehyd, dessen Konstitution durch Oxydation mit Silberoxyd zur bekannten 2,4-Dimethoxy-zimtsäure bewiesen wurde.

Als Beispiel für ein reaktionsfähiges Äthylenderivat wurde 1-Phenyl-1-[*p*-dimethylamino-phenyl]-äthylen gewählt, das auch mit Methylanilino-propenal in Gegenwart von Acetanhydrid und Zinkchlorid in Eisessig unter schonenden Bedingungen leicht reagierte. Die Farbe des gebildeten Kations war tiefblau, trat aber erst bei Zugabe von Zinkchlorid zum Gemisch der übrigen Komponenten auf, während andererseits, mit Zinkchlorid allein, ebenfalls keine Reaktion stattfand. Methylanilino-propenal dürfte mit Acetanhydrid und Zinkchlorid einen ähnlichen Komplex VIII bilden wie den mit Phosphoroxychlorid postulierten (VIIa ↔ VIIb):



Aus dem Reaktionsgemisch wurde das 1-Phenyl-1-[*p*-dimethylamino-phenyl]-penta-dien-(1.3)-al-(5)-methylanil-perchlorat in ca. 80-proz. Ausbeute isoliert. Es konnte durch Extraktion mit Methanol in moosgrün glänzenden Blättchen erhalten werden. Die alkalische Verseifung ergab den Aldehyd in goldorangefarbenen Nadeln vom Schmp. 119.5–120.5°.

W. DIETERLE und O. RIESTER<sup>5)</sup> fanden, daß 2 Moll. Tetrahydrochinolino-propenal (IXa) mit 1 Mol. Malonsäure in Gegenwart von Acetanhydrid unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung kleine Mengen des Heptamethinfarbstoffes Xa bilden. Diese Reaktion scheint ebenfalls eine Art vinyloger Vilsmeier-Reaktion zu sein, wenn auch die entsprechende Darstellung der Trimethinverbindung aus 2 Moll. *N,N*-Alkyl-aryl-formamid und Malonsäure noch nicht gelungen ist.



Zugabe von wasserfreiem Zinkchlorid zum Reaktionsgemisch erlaubt nun, wie wir fanden, einen viel glatteren Verlauf mit wesentlich besseren Ausbeuten schon bei 0° statt bei 60°.

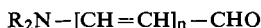
Aus Methylanilino-propenal (IXb) und Malonsäure bildete sich so das entsprechende Heptamethinsalz Xb, das Vinyloge des Königschen Farbstoffs. Es lag allerdings in der Reaktionsmischung zusammen mit dem Trimethinsalz vor und konnte als Perchlorat weder durch Kristallisation noch durch Extraktion davon getrennt werden.

<sup>5)</sup> Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 36, 68 [1937]; 36, 141 [1937] und Patente.

Die alkalische Hydrolyse des Salzgemisches erlaubte aber die Abtrennung des reinen, dem Zincke-Aldehyd vinylogenen Methylanilino-heptatrien-(1.3.5)-als-(7) (V,  $n=3$ ). In gleicher Weise entstand aus Tetrahydrochinolino-propenal (IXa) und Malonsäure der Xa entsprechende Heptamethinfarbstoff in ca. 50-proz. Ausbeute. Seine weitgehende Scheidung vom begleitenden, weniger löslichen Trimethinsalz gelang durch mehrfache Extraktion.

A. ZOCHER<sup>6)</sup> hatte erstmals durch langwierige, chromatographische Auftrennung des nur wenige Prozent Xa enthaltenden Produktes nach DIETERLE reines Tetrahydrochinolino-heptatrienal darstellen können. Dieser Umweg ist nun bei der Arbeitsweise mit Zinkchlorid nicht mehr nötig. Die dargestellten Verbindungen sind Ausgangssubstanzen zur Gewinnung wertvoller Photosensibilisatoren des nahen Infrarot.

Allgemein läßt sich aus den bisherigen Ergebnissen der vinylogenen Vilsmeier-Reaktion folgern: In der Reihe der Verbindungen des allgemeinen Typs



kommt wie beim Anfangsglied mit  $n=0$ , also einem *N,N*-disubstituierten Formamid, der Vb entsprechenden polaren Grenzstruktur erhebliches Gewicht zu. Methylanilino-propenal und Piperidino-propenal,  $n=1$ , zeigen nur einige und dabei wenig ausgeprägte Aldehydreaktionen, so daß F. WILLE und L. SAFFER<sup>7)</sup> wegen einer Rotfärbung mit Eisen(III)-chlorid die Allenstruktur eines enolisierten Aminoacroleins  $R_2N-CH=C=CHOH$  für diese Verbindungsklasse annahmen. Man darf wohl auch hier die polare Grenzstruktur Vb als nahezu gleichwertig mit der Aldehydstruktur Va betrachten.

Mit zunehmender Länge der Methinkette, beim Zincke-Aldehyd (V,  $n=2$ ) und 1-Methylanilino-heptatrien-(1.3.5)-al-(7) (V,  $n=3$ ), kommt der polaren Schreibweise Vb immer weniger Bedeutung zur Beschreibung der realen Elektronenverteilung zu; mit anderen Worten, die Grenzform mit Ladungstrennung wird im Vergleich zur Polyenalform Va energiereicher.

Parallel dieser Zunahme des Aldehydcharakters nehmen auch die bei den Synthesen erzielten Ausbeuten in der folgenden Reihe ab:

*p*-Dimethylamino-benzaldehyd (IV,  $n=0$ ) (90%) > *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd (IV,  $n=1$ ) (70%) > 1-*p*-Dimethylamino-phenyl]-pentadien-(1.3)-al-(5) (IV,  $n=2$ ) (15%).

Die Vinylogenen des *N*-Methyl-formanilids sind schwache Basen. In stark saurer Lösung gelingen Umsetzungen z. B. des Methylanilino-propenals (VI,  $n=1$ ) nicht oder nur schlecht. Ebenso unterbleibt eine Reaktion in Gegenwart einer starken tertiären Base, wie Triäthylamin, weil diese vermutlich das Phosphoroxychlorid bzw. den gebildeten elektrophilen Komplex VIIa  $\leftrightarrow$  VIIb abfängt. Alle diese Befunde sprechen zu Gunsten des angenommenen Phosphoroxychlorid-Komplexes als elektrophiles Agens der Vilsmeier-Reaktion gemäß den Formulierungen V und VII, da hiernach maßgebend die polare Grenzform in den Komplex eintritt.

<sup>6)</sup> Dissertat., Techn. Hochschule München, 1954.

<sup>7)</sup> Liebigs Ann. Chem. **568**, 34 [1950].

Die Erweiterung des Vinylogieprinzips gestattet es schließlich auch, dem *N*-Methylformanilid entsprechend der Regel von ANGELI *p*-Dimethylamino-benzaldehyd, *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd, 1-Phenyl-1-*[p*-dimethylamino-phenyl]-propen-(1)-al-(3), 1-Phenyl-1-*[p*-dimethylamino-phenyl]-pentadien-(1.3)-al-(5) usw. bezüglich ihrer Reaktionsweise zur Seite zu stellen. Bei Reaktionen dieser Verbindungen mit Dimethylanilin, 1-Phenyl-1-*[p*-dimethylamino-phenyl]-äthylen und 1.1-Bis-*[p*-dimethylamino-phenyl]-äthylen als Beispiele könnten dann nach Art einer Vilsmeier-Reaktion Vinyloge der Diphenylmethan-, Triphenylmethan- und der phenylsubstituierten Triphenylmethan-Farbstoffreihe entstehen. Im einfachsten Fall, der Reaktion von *p*-Dimethylamino-benzaldehyd mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid, haben wir das Farbsalz von Michlers Hydrol erhalten und als Perchlorat in ca. 90-proz. Ausbeute isoliert. Auch die Arbeiten von R. WIZINGER und Mitarbb.<sup>2,8)</sup> beschreiben die Synthese solcher Farbstoffsalze und bilden formal ein Beispiel für vinyloge Vilsmeier-Reaktionen, auch wenn dort Acetanhydrid/Perchlorsäure an Stelle von Phosphoroxychlorid verwendet wird.

Die ganze Klasse dieser Farbsalze zeigt gewisse gemeinsame Eigenschaften. So erleiden die Farbsalze, soweit sie wasserlöslich sind, leicht Hydrolyse bzw. Alkoholyse. Die dabei freiwerdende Säure führt einen weiteren Teil der Verbindungen in ihre zweifach geladenen Kationen über, die meist bei kürzeren Wellen absorbieren als die einfach geladenen Kationen. Eine Reindarstellung selbst der meist schwerlöslichen Perchlorate oder der zugrunde liegenden Pseudobasen der höheren Vinylogen von Michlers Hydrol ist mit Schwierigkeiten verbunden. Auch verblassen die Farbstofflösungen am Licht bald.

Farbsalze von Vinylogen des Michlerschen Hydrols entstehen auch durch Kondensation der erwähnten konjugiert-ungesättigten Dialkylamino-aldehyde mit Malonsäure in Gegenwart von Zinkchlorid und Acetanhydrid. Arbeiten darüber sind im Gange\*).

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. ST. GOLDSCHMIDT, sei an dieser Stelle für die Bereitstellung von Institutsmitteln, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK für ihre Unterstützung gedankt.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Das für die Versuche verwendete 1-Methylanilino-propen-(1)-al-(3) (*V*, *n* = 1) ist leicht durch Anlagerung von Methylanilin an Propargylaldehyd in alkoholischer Lösung darstellbar. Nach einmaliger Destillation der Verbindung bei ca. Sdp.<sub>0,8</sub> 144–145° konnten durch Verreiben des zähen, gelben Öles mit etwas Äther und Petroläther schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 48–49° (aus Äther) erhalten werden. Der benötigte Propargylaldehyd wurde durch Oxydation des Propargylalkohols mit Chromtrioxyd/Schwefelsäure nach O. HUBER<sup>9)</sup> gewonnen.

<sup>8)</sup> R. WIZINGER und G. BENCKHOFF, Helv. chim. Acta **24**, 369E [1941].

\* ) *Ann. b. d. Korr.*: In der Zwischenzeit gelang nach der beschriebenen Methode erstmalig die Darstellung der Propenale und Pentadienale von in 1- oder 3-Stellung unsubstituierten Azulenen (C. JUTZ, Angew. Chem., im Druck [1958]). Die neuen Aldehyde erlauben wiederum in gleicher Weise eine Umsetzung mit Azulenen zu Polymethinfarbstoffsalzen, deren organisches Kation nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthält.

<sup>9)</sup> Dissertat. Techn. Hochschule München, 1953.

Zur Darstellung von *1-Methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5)* ( $V, n = 2$ ) (Zincke-Aldehyd) wurde Pyridin in Gegenwart von Methylanilin mit Bromcyan aufgespalten und das entstandene *1-Methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-methylanil-bromid* (KÖNIGScher Farbstoff<sup>10)</sup>) anschließend alkalisch hydrolysiert.

*p-Dimethylamino-zimtaldehyd* ( $IV, n = 1$ ): Der Lösung von 16,2 g *1-Methylanilino-propen-(1)-al-(3)* ( $V, n = 1$ ) (0,1 Mol) und 14 g *Dimethylanilin* (0,1 Mol + 15 % Überschuß) in 50 ccm wasserfreiem Chloroform oder Tetrahydrofuran ließ man unter Rühren und Außenkühlung mit Eis/Kochsalz im Verlauf  $\frac{1}{2}$  Stde. 16 g frisch destilliertes *Phosphoroxchlorid*, in 50 ccm Chloroform oder Tetrahydrofuran gelöst, zutropfen. Bereits beim ersten Tropfen trat eine tief rotviolette Färbung auf; im weiteren Verlauf schied sich das Salz des *p-Dimethylamino-zimtaldehyd-methylanils* als dunkelgrün glänzender, teilweise krist. Sirup an den Gefäßwänden ab. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur noch 2 Stdn. weitergerührt und über Nacht stehengelassen. Durch Zugabe von 200 ccm Petroläther zum Gemisch wurde das Farbstoffsalz weitgehend ausgefällt und nach einiger Zeit die überstehende, nur noch schwach gefärbte Petrolätherschicht vorsichtig abdekantiert und verworfen. Den Farbstoffsirup im Kolben wusch man 2–3mal mit Petroläther durch. Seiner Lösung in ca. 100 ccm Methanol ließ man, evtl. unter schwachem Erwärmen und unter Rühren und Außenkühlung, eine 10-proz. Natriumcarbonatlösung bis zur bleibenden alkalischen Reaktion zutropfen. Dabei schied sich ein gelbbraunes Öl aus, die Lösung war leuchtend gelb und milchig getrübt.

Zur Entfernung des abgespaltenen Methylanilins wurde das Gemisch mit Wasserdampf destilliert, aber nicht zu lange, da auch der Aldehyd deutlich wasserdampf-flüchtig ist. Der zurückbleibende, abgekühlte Kolbeninhalt (kristallisierendes, dunkles Öl und feine, gelbe Aldehydkristalle in der wäbr. Lösung) wurde 4 mal mit je 50 ccm Chloroform ausgeschüttelt; aus den vereinigten Chloroformextrakten hinterblieb der rohe Aldehyd nach Entfernen der letzten Chloroformreste i. Wasserstrahlvak. als gelbbraune, krist. Masse. Ausb. 12–14 g (70–80% d. Th.). Reinigung durch Sublimation oder Destillation bei ca. 1 Torr, Heißextraktion aus der Hülse mittels Ligroins (Sdp. 60–90°) und Kristallisation aus wasserhaltigem, 70-proz. Methanol. Die reine Verbindung gab in halbkonz. Salzsäure eine farb. Lösung! Leuchtend gelbe Blättchen vom Schmp. 141° (Lit. 4): 141°).

*p-Dimethylamino-zimtaldehyd-methylanil-perchlorat* (entspr. III,  $n = 1$ ): a) Aus dem vorstehenden Ansatz: Eine Probe Farbsirup aus dem obigen Ansatz wurde in einigen ccm Methanol gelöst und mit einer wäbr. Natriumperchloratlösung versetzt, wobei das Salz sofort als dunkelviolett Kristallpulver ausfiel. Das gleiche Produkt erhielt man beim Durchschütteln einer Probe des Sirups in Chloroform mit  $\text{NaClO}_4$ -Lösung, Abtrennen der gefärbten Chloroformschicht und Versetzen derselben mit Äther.

b) Aus den Komponenten: *p-Dimethylamino-zimtaldehyd* ( $IV, n = 1$ ) und *Methylanilin* wurden in der minimalen Menge 2 n HCl gelöst, einige Min. auf 50° erwärmt, und das Methylanil-perchlorat mit wäbr.  $\text{NaClO}_4$ -Lösung ausgefällt. Durch Umkristallisation aus Aceton/Äther oder Methanol/Äther metallisch, blaugrün glänzende Kristalle vom Schmp. 158–159°. Wenig lösl. in Wasser, Äther und Benzol; lösl. in Alkoholen, Aceton und Chloroform.

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{ClO}_4$  (364,8) Ber. C 59,26 H 5,80 N 7,68 Gef. C 59,34 H 5,93 N 7,57

*p-Diäthylamino-zimtaldehyd*: Aus 8,1 g *Methylanilino-propenal* ( $V, n = 1$ ), 8 g *Diäthylanilin* in 50 ccm Chloroform und 8 g  $\text{POCl}_3$  in weiteren 30 ccm Chloroform wurden, wie oben be-

<sup>10)</sup> W. KÖNIG, J. prakt. Chem. 69, 134 [1904]; TH. ZINCKE und W. WÜRCKER, Liebigs Ann. Chem. 338, 109 [1905].



schrieben, 8,6 g (84% d. Th.) roher Aldehyd erhalten. Gelbe Blättchen vom Schmp. 73—74° (aus Methanol).

$C_{13}H_{17}NO$  (203.3) Ber. C 76.81 H 8.43 N 6.89 Gef. C 76.90 H 8.54 N 6.74

*p*-Dimethylamino-benzaldehyd-methylanil-perchlorat (entspr. III,  $n = 0$ ): Aus einem Ansatz molarer Mengen *N*-Methyl-formanilid,  $POCl_3$  und Dimethylanilin<sup>11)</sup> entnahm man vor der Hydrolyse mit Eiswasser und Natriumacetat eine Probe des Reaktionsgemisches, fällte das Methylanil-Salz mit Äther oder Petroläther und stellte daraus das Perchlorat, wie oben beschrieben, dar. Auch hier ist eine direkte Darstellung aus den Komponenten Methylanilin, *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und Säure bzw. Perchlorsäure möglich. Blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 179—180° (aus Aceton/Äther oder Methanol/Äther).

$C_{16}H_{19}N_2ClO_4$  (338.8) Ber. C 56.72 H 5.65 N 8.27 Gef. C 56.79 H 5.74 N 8.13

Auch mit primären, aromatischen Aminen gaben *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd in saurer, wäßr. Lösung mit  $NaClO_4$  schwer lösl. Anil-perchlorate, die in Lösung gegenüber den entsprechenden Methylanil-Salzen eine Farbvertiefung aufwiesen.

*p*-Dimethylamino-benzaldehyd-anil-perchlorat: Orangefarbene Nadeln vom Schmp. 230 bis 231° (Zers.) (aus Aceton/Äther).

$C_{15}H_{17}N_2ClO_4$  (324.8) Ber. C 55.47 H 5.28 N 8.63 Gef. C 55.45 H 5.27 N 8.61

*p*-Dimethylamino-zimtaldehyd-anil-perchlorat: Feine, violette Nadeln vom Schmp. 190° (Zers.) (aus Methanol/Äther).

$C_{17}H_{19}N_2ClO_4$  (350.8) Ber. C 58.20 H 5.46 N 7.99 Gef. C 57.80 H 5.50 N 7.51

1-[*p*-Dimethylamino-phenyl]-pentadien-(1.3)-al-(5) (IV,  $n = 2$ ): Zur Lösung von 9,4 g 1-Methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5) (V,  $n = 2$ ) (Zincke-Aldehyd) und 7 g Dimethylanilin in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran wurde bei  $-20^\circ$  eine Mischung von 9 g  $POCl_3$  und 5 g Dimethylanilin in weiteren 30 ccm Tetrahydrofuran gefügt. Nach mehrstündigem Stehenlassen bei Raumtemp. erwärmte man die tiefgefärbte Lösung noch  $\frac{1}{2}$  Stde. auf  $50^\circ$  und versetzte dann mit 200 ccm Petroläther. Nach einiger Zeit wurde die über dem dunklen Sirup befindliche, nur ganz schwach gefärbte Lösung abgegossen und verworfen. Die Lösung dieses dunklen Sirups in 30 ccm Methanol schied nach Versetzen mit  $2n$  NaOH bis zur deutlich alkalischen Reaktion ein schwarzbraunes, bald erstarrendes Öl ab, das neben Verunreinigungen, überschüss. Dimethylanilin und Methylanilin den erwarteten Aldehyd enthalten mußte. Zur Abtrennung wurde das ganze Gemisch kräftig mit 50 ccm Petroläther durchgeschüttelt, abgesaugt und die noch schmierige, braune Masse unter Erhitzen in 60 ccm Äthanol gelöst, filtriert und abgekühlt. Es hatten sich 2 g (18—20% d. Th.) hellbraunes Pulver abgeschieden.

Diese Menge wurde in Portionen von je  $\frac{1}{2}$  g aus dem Reagenzglas i. Hochvak. sublimiert. Orangegelbe Kristalle. Nach Heißextraktion mit Ligroin (Sdp. 80—120°) aus der Hülse goldgelbe, glänzende Blättchen, Schmp. 156—157°.

$C_{13}H_{15}NO$  (201.3) Ber. C 77.59 H 7.51 N 6.96 Gef. C 77.45 H 7.58 N 6.86

1-[*p*-Dimethylamino-phenyl]-pentadien-(1.3)-al-(5)-methylanil-perchlorat (entspr. III,  $n = 2$ ): Einige Milligramme des Aldehyds IV ( $n = 2$ ) wurden in schwach saurer, wäßr. Lösung mit einigen Tropfen in  $2n$  HCl gelöstem Methylanilin versetzt und kurz erwärmt. Durch Zugabe wäßr.  $NaClO_4$ -Lösung fiel beim Abkühlen aus der tief violettblauen Lösung das fast schwarze Perchlorat. Nach 3 maliger Kristallisation aus Aceton/Äther metallisch-blauviolett glänzende Nadeln vom Schmp. 205° (Zers.).

$C_{20}H_{23}N_2ClO_4$  (390.9) Ber. C 61.45 H 5.93 N 7.17 Gef. C 61.73 H 5.98 N 6.95

<sup>11)</sup> Org. Syntheses 33, 28 [1953].

*1-Phenyl-1-[p-dimethylamino-phenyl]-pentadien-(1.3)-al-(5)-methylanil-perchlorat*: 4 g *Methylanilino-propenal* ( $V, n = 1$ ) (0.025 Mol) wurden gemeinsam mit 5.6 g *1-Phenyl-1-[p-dimethylamino-phenyl]-äthylen* in 25 ccm wasserfreiem Benzol gelöst, in der Kälte 10 ccm Acetanhydrid zugegeben und unter Umschütteln tropfenweise eine Lösung von 2.5 g wasserfreiem Zinkchlorid in 10 ccm Eisessig zugefügt. Schon nach dem ersten Tropfen der  $ZnCl_2$ -Lösung setzte deutlich eine Verfärbung der Lösung nach Blau-Violett ein. In wenigen Minuten war die Reaktionsmischung bereits so intensiv gefärbt, daß sie undurchsichtig geworden war. An den Kolbenwänden setzte sich bald ein kleiner Teil des Zn-Komplexsalzes kristallin ab. Man ließ 24 Stdn. stehen oder beschleunigte die Reaktion durch mehrstündiges Erwärmen auf 40°. Überschüss. Acetanhydrid, Eisessig und Benzol wurden i. Vak. bei 60° Wasserbadtemp. weitgehend abdestilliert, der halbste Rückstand im Kolben wurde dann in 50 ccm Methanol und 150 ccm Wasser aufgenommen, 1 g *Methylanilin*, in einigen ccm 2 *n* HCl gelöst, zugefügt und das Gemisch nach Erwärmen auf ca. 50° filtriert. Beim Zufügen einer gesätt.  $NaClO_4$ -Lösung zum Filtrat fiel das Perchlorat krist. aus. (Sollte ein Teil der Verbindung sich ölig abscheiden, so empfiehlt es sich, das Gemenge schwach auf dem Wasserbad zu erwärmen und mit dem Glasstab zu reiben). Ausb. 9.3 g (80% d. Th.) messingglänzende, feine Kristalle. Nach 2maliger Heißextraktion mit Methanol aus der Hülse moosgrün glänzende Blättchen vom Schmp. 214—215° (Zers.). In Methanol, Äthanol, Aceton und Chloroform mit tintenblauer Farbe lösl.; unlösl. in Wasser, Äther und Benzol.

$C_{26}H_{27}N_2ClO_4$  (466.9) Ber. C 66.87 H 5.83 N 6.00 Gef. C 66.85 H 5.88 N 5.95

*1-Phenyl-1-[p-dimethylamino-phenyl]-pentadien-(1.3)-al-(5)*: Die Suspension von 2 g des obigen Perchlorats in 50 ccm Chloroform wurde mit einer Lösung von 5 g Kaliumcarbonat in 20 ccm Wasser solange geschüttelt, bis die blaue Lösungsfarbe des Methylanil-Salzes im Chloroform über Grünblau und Grün einem bleibenden Gelborange gewichen war. Die Mischung wurde dann vom entstandenen Kaliumperchlorat abfiltriert und die Chloroformschicht abgetrennt. Die wäßr., fast farb. Phase wurde erneut mit 20 ccm Chloroform durchgeschüttelt. Die vereinigten und über wasserfreiem  $K_2CO_3$  getrockneten Chloroformlösungen hinterließen nach Verdampfen des Chloroforms den Aldehyd, mit Methylanilin gemischt, als gelbbraunes Öl, das beim Durchschütteln mit 30 ccm Petroläther sogleich krist. erstarrte. Ausb. 1 g (94% d. Th.) roher Aldehyd, Schmp. 110—113°. Nach Heißextraktion aus der Hülse mit Ligroin (Sdp. 80—120°) leuchtend gelborangefarbene Nadeln vom Schmp. 119.5—120.5°.

$C_{19}H_{19}NO$  (277.4) Ber. C 82.28 H 6.91 N 5.05 Gef. C 82.48 H 7.05 N 5.13

*2.4-Dimethoxy-zimtaldehyd*: 16.2 g *Methylanilino-propenal* ( $V, n = 1$ ) (0.1 Mol) und 16 g *Resorcin-dimethyläther* (0.1 Mol + 15% Überschuß), in wasserfreiem Chloroform gemeinsam gelöst, wurden unter Rühren und Außenkühlung mit Eis/Kochsalz mit 16 g frisch destilliertem  $POCl_3$  in 20 ccm Chloroform versetzt. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. wurde langsam auf 35° erwärmt und noch 1 Stde. bei dieser Temperatur gerührt. Die Farbe der Reaktionsmischung war tieforange-rot. Nun fügte man 200 ccm Ligroin (Bildung zweier Phasen) hinzu und verwarf die überstehende Petrolätherschicht. Das ölige Reaktionsprodukt, ein Methylanil-Salzgemisch des Aldehyds, wurde noch mehrmals mit Petroläther durchgeschüttelt und gewaschen. Schließlich nahm man das Produkt in ca. 150 ccm Chloroform auf, wusch die Lösung mit Wasser, 2 *n* HCl, Wasser, 10-proz. Natriumcarbonatlösung und wieder mit Wasser durch. Die über Natriumsulfat getrocknete Chloroformlösung hinterließ den rohen Aldehyd in gelblich-braunen Kristallen. Man nahm den Kolbeninhalt in wenig heißem Benzol auf und fügte bis zur beginnenden Trübung Ligroin hinzu. Ausb. 17—17.5 g (90% d. Th.) gelbe Kristalle vom Schmp. 98.5—99.5°; nach Kristallisation aus *n*-Hexan und wäßr. Methanol farb., lange Nadeln vom Schmp. 99.5—100°.

$C_{11}H_{12}O_3$  (192.2) Ber. C 68.68 H 6.29 Gef. C 68.65 H 6.29

*Semicarbazon*: Blaßgelbe, fast weiße Blättchen vom Schmp. 198—201° (Zers.) (aus Äthanol).

Eine Probe des *2.4-Dimethoxy-zimtaldehyds* wurde in alkohol. Natronlauge mit Silberoxyd zur bereits bekannten *2.4-Dimethoxy-zimsäure*<sup>12)</sup> oxydiert, die im Gemisch mit einem aus *2.4-Dimethoxy-benzaldehyd* und *Malonsäure* nach Art einer Doebner-Miller-Synthese hergestellten Vergleichspräparat ohne Depression bei 186–187° schmolz.

*1.7-Bis-tetrahydrochinolino-heptamethin-monoperchlorat* (entspr. *Xa*): 9.4 g *1-Tetrahydrochinolino-propen-(1)-al-(3)* (*IXa*) und 10 g reine *Malonsäure*, in 60 ccm Eisessig gelöst, wurden mit 15 ccm Acetanhydrid und 2 g wasserfreiem  $ZnCl_2$  in 5 ccm Eisessig versetzt. Unter Verfärbung über Braun→Grün→Tiefblau und schwacher  $CO_2$ -Entwicklung setzte fast augenblicklich die Reaktion ein. Man ließ 24 Stdn. stehen, fügte dann 50 ccm Methanol hinzu und erhitzte auf dem Wasserbad  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 50°. Das Gelöste wurde in eine wäßr. Lösung von 20 g  $NaClO_4$  in 1 l Wasser gegeben. Da bereits ein großer Teil des Farbstoffs als Acetat auskristallisiert war und an den Wänden des Reaktionskolbens haftete, benötigte man insgesamt ca. 200 ccm siedendes Methanol in kleinen Portionen, um die gesamte Menge in Lösung zu bringen. Die jeweils gelösten Anteile des Farbstoffs gab man sogleich in obige  $NaClO_4$ -Lösung. Die entstandenen, in Wasser sehr schwerlöslichen Perchlorate schieden sich zum Teil in glitzernden, metallisch-blau glänzenden Kristallen aus. Nach Absaugen und Trocknen erhielt man ca. 9.6 g rohes, noch uneinheitliches Perchlorat. Nach 2maliger Heißextraktion des Rohproduktes mit je 100 ccm Aceton und Versetzen des Acetonextraktes mit 70 ccm Benzol erhielt man ca. 6 g (53% d. Th.) Perchlorat in verfilzten, langen Nadeln von metallisch-blauem Glanz; Schmp. 166–168° (Zers.). Nach nochmaliger Kristallisation aus Aceton Schmp. 168° (Zers.).

$C_{25}H_{27}N_2ClO_4$  (454.9) Ber. C 65.98 H 5.99 N 6.15 Gef. C 65.69 H 6.30 N 5.83

In der Extraktionshülse hinterblieb ein gelbgrüner Rückstand (3 g), der sich als *1.3-Bis-tetrahydrochinolino-trimethin-monoperchlorat* erwies. (Vergleich der aus Dimethylformamid/Methanol umkrist. Verbindung mit bekannter, anderweitig dargestellter Substanz).

*1-Tetrahydrochinolino-heptatrien-(1.3.5)-al-(7)*: Durch Schütteln einer Suspension des vorstehend beschriebenen *Perchlorats* (entspr. *Xa*) in Chloroform mit wäßr.  $K_2CO_3$ -Lösung und Aufarbeiten, wie beim *1-Phenyl-1-[p-dimethylamino-phenyl]-pentadienal* beschrieben. Schmp. 149–150°<sup>5,6)</sup> (aus n-Hexan).

*1-Methylanilino-heptatrien-(1.3.5)-al-(7)-methylanil-perchlorat* (entspr. *Xb*): 8 g *1-Methylanilino-propen-(1)-al-(3)* und 6 g reine *Malonsäure* wurden ohne Erwärmen in der Mischung von 7.5 ccm Eisessig und 15 ccm Acetanhydrid gelöst, wobei bereits eine deutliche, bald intensiver werdende Farbvertiefung nach Rot zu beobachten war. Sobald nun 2.5 g wasserfreies  $ZnCl_2$ , gelöst in 5 ccm Eisessig, zugefügt wurden, setzte die Kondensation sofort unter schwacher Selbsterwärmung und deutlicher  $CO_2$ -Entwicklung ein. Man kühlte die erste halbe Stde. mit Eiswasser. Die Mischung war bald intensiv violett und undurchsichtig geworden; an den Kolbenwandungen war die grüne Reflexfarbe auskristallisierten Farbstoffs zu sehen. Nach 24 stdg. Aufbewahren bei Raumtemp. fügte man dem Gemisch 25 ccm Methanol zu, erwärmte auf dem Wasserbad  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 50° und goß die dunkel-permanganatfarbene Lösung unter lebhaftem Schütteln in eine Lösung von 20 g  $NaClO_4$  in 400 ccm Wasser. Das ausgefallene, feinkrist. und fast schwarze Salz wurde nach einiger Zeit abgesaugt, mit wäßr.  $NaClO_4$ -Lösung und Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Ausb. ca. 9.4 g vom Schmp. 145–155° (Zers.).

<sup>12)</sup> F. THIEMANN und R. KRAAZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 2079, 2080 [1882]; W. A. PERKIN JR. und E. SCHIESS, J. chem. Soc. [London] **85**, 159 [1904].

Eine gewisse Reinigung erreichte man durch Heißextraktion des rohen Salzes mit Aceton aus der Hülse (5 g Substanz/50 ccm Aceton) und Zugabe von 50 ccm Äther zum Extrakt. Es wurden 82 Gew.-% des eingesetzten Materials als fast schwarze, dunkel-blaugrün glänzende, kleine Nadeln erhalten; Schmp. 163–164° (nach vorherigem Sintern bei 155°; Zers.).

Das vorliegende Produkt stellte ein Gemisch von *1-Methylanilino-heptatrien-(1.3.5)-al-(7)-methylanil-perchlorat* (entspr. *Xb*):



und *1-Methylanilino-propen-(1)-al-(3)-methylanil-perchlorat*, Schmp. 166° (Zers.)\*

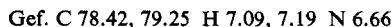
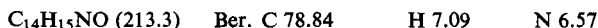


dar. Analyse:



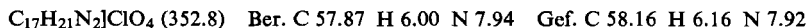
Bezieht man sich auf die C- und N-Werte der Analyse, so errechnet sich ein Gehalt von ca. 30–35% an reinem Heptamethinfarbstoff im gereinigten Produkt. Durch weitere Extraktionen ließ sich keine bessere Anreicherung bzw. Reingewinnung des Heptamethinfarbstoffsalzes erreichen.

*1-Methylanilino-heptatrien-(1.3.5)-al-(7)* (*V*, *n*=3) (Vinyloges des Zincke-Aldehyds): 4 g des vorstehenden Perchloratgemisches wurden in 50 ccm Chloroform suspendiert und mit einer Lösung von 5 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 20 ccm Wasser geschüttelt, bis die Chloroformschicht gelbbraun und nicht mehr rotviolett erschien. Das Gemisch wurde abfiltriert, die Chloroformschicht abgetrennt, die wäbr. Phase noch mit 20 ccm Chloroform ausgeschüttelt und die vereinigten Chloroformextrakte mit Wasser und Natriumcarbonatlösung gewaschen. Die mit geglühtem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknete Chloroformlösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter schwach vermindertem Druck ein braunes Öl, das nach 2maligem Extrahieren mit siedendem Ligroin (Sdp. 60–80°) und Köhlen kristallin erstarrte. Die Ligroinextrakte wurden verworfen und das Rohprodukt im Kolben der Heißextraktion mit Ligroin (Sdp. 80–120°) aus der Hülse unterworfen. Feine, tief orange-braune, verfilzte Nadeln; Ausb. ca. 0.7–0.9 g (30–40% d. Th.), Schmp. 120–121° (Zers.).



*Perchlorat des 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrols* (Michlerschen Hydrols): Der Lösung von 3 g *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und 3 g Dimethylanilin in 20 ccm Chloroform ließ man unter Kühlung mit Eis/Kochsalz 3.5 g  $\text{POCl}_3$  in 10 ccm Chloroform zutropfen. Die Reaktionslösung färbte sich von Gelb über Grün nach Blau. Man ließ bei Zimmertemp. einige Stdn. stehen und erwärmte dann noch 1 Stde. auf 35°. Schließlich fällte man die Farbstoffsalze mit 100 ccm Petroläther aus der Lösung und wusch den Farbstoffsirup noch mehrmals mit frischem Petroläther. Die Gewinnung des krist. Perchlorats erfolgte durch Lösen des Farbstoffsirups in wenig kaltem (!) Äthanol und sofortiges Versetzen der Lösung mit einer wäbr.  $\text{NaClO}_4$ -Lösung. Ausb. ca. 5.5–6.5 g (78–92% d. Th.) violettblaue Blättchen.

Aus Aceton/Äther schillernde, metallblaue Blättchen vom Schmp. 161–163° (Zers.), stark von der Dauer und Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig.



\*) Vergleichspräparat, dargestellt aus Methylanilino-propenal, Methylanilin und  $\text{NaClO}_4$  in saurer, wäbr. Lösung.