

IOAN TĂNĂSESCU † und MARGARETA RUSE

Einwirkung von *p*-Nitroso-dimethylanilin auf Brenztraubensäure und ihre Derivate, II¹⁾

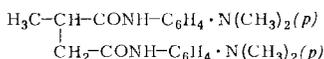
Aus dem Laboratorium für Organische Chemie der „Babes-Bolyai“ Universität,
Rumänische Volksrepublik

(Eingegangen am 10. Dezember 1962)

Bei der Einwirkung von *p*-Amino-dimethylanilin in der Kälte auf eine äthanolische Lösung von Brenztraubensäure entsteht α -Methyl-bernsteinsäure-bis-[*p*-dimethylamino-anilid] (I) und Kohlendioxyd. Die Reaktion von *p*-Amino-dimethylanilin mit Phenyl- und *o*-Nitro-phenylbrenztraubensäure liefert die entsprechenden Salze (II und III).

Um die decarboxylierende Wirkung von *p*-Nitroso-dimethylanilin auf Brenztraubensäure, *o*-Nitro- und *p*-Nitro-phenylbrenztraubensäure in äthanol. Lösung bei Raumtemperatur zu erklären, haben wir in einer vorhergehenden Mitteilung¹⁾ angenommen, daß *p*-Nitroso-dimethylanilin außer einer oxydativen Wirkung — es wird zu *p*-Amino-dimethylanilin reduziert — auch katalytische Eigenschaften besitzt. Es ist bekannt, daß α -Ketosäuren sowohl oxydativ²⁾, als auch katalytisch in Gegenwart von primären aromatischen Aminen³⁾ decarboxyliert werden können. Um den angenommenen Reaktionsmechanismus¹⁾ zu stützen, untersuchten wir nun auch die Einwirkung von *p*-Amino-dimethylanilin auf die obigen Brenztraubensäuren.

Brenztraubensäure und *p*-Amino-dimethylanilin reagieren in Äthanol bei Raumtemperatur unter heftiger CO₂-Entwicklung, wobei ein orangeroter Niederschlag ausfällt, der sich als α -Methyl-bernsteinsäure-bis-[*p*-dimethylamino-anilid] (I) erwies.



I

Die Hydrolyse dieses Dianilids lieferte Methylbernsteinsäure und *p*-Amino-dimethylanilin⁴⁾. Auch andere Autoren⁵⁾ haben aus Brenztraubensäure in Gegenwart von primären Aminen Methylbernsteinsäurederivate erhalten und dafür einen verwickelten Reaktionsmechanismus angegeben.

Phenylbrenztraubensäure reagiert mit *p*-Amino-dimethylanilin in Äthanol bei Raumtemperatur ohne CO₂-Entwicklung; der ausfallende gelbe Niederschlag erwies sich als *p*-Amino-dimethylanilin-Salz der Phenylbrenztraubensäure (II), das bei Zersetzung mit Salzsäure Phenylbrenztraubensäure und *p*-Amino-dimethylanilin-hydro-

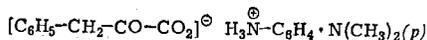
1) I. Mitteil.: I. TĂNĂSESCU und M. RUSE, Chem. Ber. **92**, 1265 [1959].

2) W. LANGENBECK, Organische Chemie, Steinkopf-Verlag Dresden, 1962.

3) E. DE BARRY BARNETT, Mechanism of Organic Chemical Reactions, S. 208—212, Interscience Publishers, Inc., New York 1956.

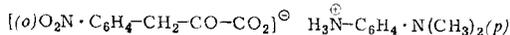
4) R. MÖHLAU, Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 2011 [1886].

5) E. DANE, O. BALCKE, H. HAMMEL und F. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **607**, 92 [1957].



II

chlorid liefert. Unter gleichen Bedingungen reagiert auch *o*-Nitro-phenylbrenztraubensäure, wobei das entsprechende Salz III entsteht.



III

Die Vermutung¹⁾, daß Brenztraubensäure anfangs unter dem Einfluß von *p*-Nitroso-dimethylanilin oxydativ decarboxyliert wird, ist damit bestätigt. Erst nachdem im System *p*-Amino-dimethylanilin auftritt, nimmt die katalytische Decarboxylierung überhand. Auf Phenylbrenztraubensäuren übt *p*-Nitroso-dimethylanilin ebenfalls eine oxydativ decarboxylierende Wirkung aus, doch wirkt das entstandene *p*-Amino-dimethylanilin in diesem Falle nicht katalytisch. Dieses Verhalten kann nach LANGENBECK damit erklärt werden, daß eine katalytische Decarboxylierung in Gegenwart von primären Aminen die Bildung eines Anils erfordert. Da die Phenylbrenztraubensäure stärker enolisiert ist als Brenztraubensäure, könnte die Bildung eines Anils erschwert sein, jedoch müssen auch die Dissoziationskonstanten der Säuren in Betracht gezogen werden. Diese nehmen in der Reihe Brenztraubensäure \ll Phenylbrenztraubensäure \ll *o*-Nitro-phenylbrenztraubensäure zu, wobei die katalytische Decarboxylierung gleichfalls in dieser Reihenfolge erschwert wird.

Die ausgeprägtere Tendenz stärkerer Säuren zur Salzbildung mit *p*-Amino-dimethylanilin kann ebenfalls hemmend auf die direkte Decarboxylierung wirken. Brenztraubensäure wird von *p*-Amino-dimethylanilin decarboxyliert, das Ammoniumsalz der Brenztraubensäure dagegen nicht mehr.

Anders ist das Verhalten dieser Säuren, wenn außerdem ein Oxydationsmittel zugegen ist. In einer Reihe von Versuchen wurden die obigen α -Ketosäuren mit *p*-Amino-dimethylanilin und H_2O_2 behandelt, wobei sämtliche decarboxyliert wurden. Die Phenylbrenztraubensäuren liefern in diesem Fall die Anilide der entsprechenden Phenylessigsäuren, genau so wie beim Behandeln mit *p*-Nitroso-dimethylanilin.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

a-Methyl-bernsteinsäure-bis-[*p*-dimethylamino-anilid] (I): 1 g Brenztraubensäure in 5 ccm Äthanol wird unter Eiskühlung stufenweise zu 1.5 g *p*-Amino-dimethylanilin in 5 ccm Äthanol gegeben. Unter heftiger CO_2 -Entwicklung fällt ein orangeroter Niederschlag aus. Dieser wird filtriert und liefert beim Umkristallisieren aus Dioxan eine farblose, in Wasser unlösliche, in verd. Säuren leicht lösliche Substanz vom Schmp. 274°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2$ (368.5) Ber. C 68.64 H 7.6 N 15.21

Gef. C 68.28 H 7.99 N 15.32 Mol.-Gew. (nach RAST) 341

Hydrolyse: 1 g I wird mit 5 ccm konz. Salzsäure und 1 ccm Toluol 45 Min. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich *Methylbernsteinsäure* in farblosen Kristallen vom Schmp. 112.5° ab. Der Misch-Schmp. mit Methylbernsteinsäure⁶⁾ ist ohne Depression. Die Lösung wird alkalisch gemacht und mit Benzol ausgezogen. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die mit CaCl_2 getrocknete Benzolschicht fällt *p*-Amino-dimethylanilin-hydrochlorid aus. Letzteres färbt ein in $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ getauchtes Filterpapier grün.

⁶⁾ C. BÖTTINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 11, 1352 [1878].

p-Amino-dimethylanilin-Salz der Phenylbrenztraubensäure (II): 1 g Phenylbrenztraubensäure in 10 ccm Äthanol wird mit 0.83 g *p*-Amino-dimethylanilin in 10 ccm Äthanol versetzt. Nach kurzer Zeit fällt ein gelber Niederschlag aus, der, filtriert und aus Benzol umkristallisiert, eine farblose Substanz vom Schmp. 105° ergibt. Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt Phenylbrenztraubensäure (Schmp. 156°) aus.

$C_8H_{12}N_2 \cdot C_9H_8O_3$ (300.4) Ber. C 68.00 H 6.66 N 9.33 Gef. C 67.80 H 6.96 N 9.27

p-Amino-dimethylanilin-Salz von *o*-Nitro-phenylbrenztraubensäure (III): 1.59 g *o*-Nitro-phenylbrenztraubensäure in 10 ccm Äthanol werden mit 1 g *p*-Amino-dimethylanilin in 5 ccm Äthanol versetzt. Nach 10–20 Min. fällt ein grüner Niederschlag aus, der, filtriert und aus Benzol umkristallisiert, gelblichgrüne Kristalle vom Schmp. 180° liefert.

$C_8H_{12}N_2 \cdot C_9H_7NO_5$ (345.4) Ber. N 12.17 Gef. N 12.30

Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt *o*-Nitro-phenylbrenztraubensäure (Schmp. 121°) aus.
