

Gerhard W. Fischer

Vinyloge Acylverbindungen, III<sup>1)</sup>

## Synthese und Reaktionen quartärer *N*-[ $\beta$ -Formyl-vinyl]-ammoniumsalze

Aus dem Institut für Biophysik der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Buch

(Eingegangen am 10. Februar 1969)

Propargylaldehyd reagiert mit mineral-sauren Salzen tertiärer aliphatischer Amine zu quartären *N*-[ $\beta$ -Formyl-vinyl]-ammoniumsalzen **4**. Alkalien bewirken Hydrolyse von **4** zu Salzen des Malondialdehyds, unter schärferen Bedingungen auch Fragmentierung. Primäre aromatische Amine setzen sich mit **4** in neutraler Lösung zu Anilen **6**, in saurer Lösung zu Malondialdehyd-dianilsalzen **7**, sekundäre Amine zu entsprechenden vinylogenen Amidiniumsalzen **9** um. 1.2-Dianilino-äthan reagiert mit **4** in Abhängigkeit vom Medium zu Imidazolidin-Derivaten **11** oder zum Dihydro-1.4-diazepiniumsalz **12**. Während die aus **4** resultierenden Arylhydrazone **15** einem Ringschluß zu 1-substituierten Pyrazolen **16** widerstehen, bilden sich letztere aus den Dianilen **8**. Mit Barbitur- und 2-Thio-barbitursäure entstehen Farbstoffe vom Oxonol-Typ **18**.

Dem außergewöhnlichen Acylierungsvermögen quartärer Acyl-ammoniumsalze<sup>2)</sup> **1** entspricht der leichte nucleophile Austausch des tertiären Aminrestes in den vinylogenen *N*-[ $\beta$ -Acyl-vinyl]-ammoniumsalzen<sup>3-6)</sup> **2** (R = Alkyl; R' = Alkyl; Aryl), die als reaktive Abkömmlinge von  $\beta$ -Chlor-vinylketonen<sup>7)</sup> neue präparative Möglichkeiten bieten<sup>5,8)</sup>. Die gleichermaßen interessierenden *N*-[ $\beta$ -Formyl-vinyl]-ammoniumsalze **4** bzw. substituierte Vertreter vom Typ **3** konnten bisher nicht dargestellt werden.



**1**



**2**



**3**

1) II. Mitteil.: G. W. Fischer, Z. Chem. 8, 379 (1968).

2) F. Klages und E. Zange, Liebigs Ann. Chem. 607, 35 (1957); K. C. Murdock, J. org. Chemistry 33, 1367 (1968).

3) C. J. Cavallito, J. Amer. chem. Soc. 77, 4159 (1955).

4) V. T. Klimko, A. J. Chorlin, V. A. Michalev, A. P. Skoldinov und N. K. Kochetkov, J. allg. Chem. (russ.) 27, 62 (1957), C. A. 51, 1202 (1957).

5) A. N. Nesmejanov und M. I. Rybinskaja, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 115, 315 (1957), C. A. 52, 7158 (1958).

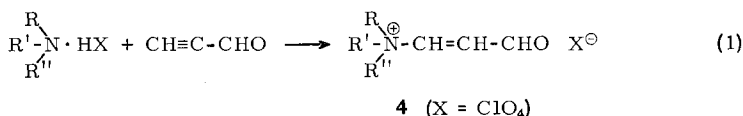
6) N. K. Kochetkov, E. J. Nifantjev und L. Nifantjeva, J. allg. Chem. (russ.) 30, 241 (1960), C. A. 54, 22606 (1960).

7) Zusammenfassungen über  $\beta$ -Chlor-vinylketone: N. K. Kochetkov, Fortschr. Chem. [UdSSR] 24, 32 (1955), deutsche Version in: Chem. Techn. 7, 518 (1955); A. E. Pohland und W. R. Benson, Chem. Reviews 66, 161 (1966).

8) A. N. Nesmejanov und M. I. Rybinskaja, [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.] 1962, 816, C. A. 58, 3408 (1963); M. I. Rybinskaja, L. W. Rybin und A. N. Nesmejanov, ebenda 1963, 899, C. A. 59, 7413 (1963); A. N. Nesmejanov und M. I. Rybinskaja, ebenda 1966, C. A. 66, 8888 (1967).

So lassen sich nach *Benson* und *Pohland*<sup>9,10</sup> substituierte  $\beta$ -Chlor-acroleine der Struktur  $\text{Cl}-\text{CR}'=\text{CR}''-\text{CHO}$  selbst unter drastischen Bedingungen (Druck, höhere Temperaturen) nicht mit tertiären Aminen zu **3** umsetzen. Von den gleichen Komponenten ausgehend wurden dagegen Salze dieses Typs kürzlich als Intermediate einer Heterocyclensynthese formuliert<sup>11</sup>). Ein sich aus  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -äthyl-acrolein und Trimethylamin bildendes, extrem hygroskopisches salzartiges Produkt der mutmaßlichen Struktur **3** ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$ ) konnte nicht näher charakterisiert werden<sup>10</sup>). Die Quartärsalzbildung aus  $\beta$ -Dialkylamino-acroleinen<sup>12,13</sup>) als formal möglicher Weg zu **3** bzw. **4** scheidet aus, da  $\alpha,\beta$ -ungesättigte  $\beta$ -Amino-carbonylverbindungen elektrophile Partner bevorzugt am Sauerstoff addieren<sup>14</sup>).

Wie bereits kurz mitgeteilt<sup>15</sup>), gelingt die Synthese von *N,N,N*-Trialkyl-*N*-[ $\beta$ -formylvinyl]-ammoniumsalzen **4** nach Art einer zum Quartärsalz führenden *Reppe*-Vinylierung<sup>16,3</sup>) aus Propargylaldehyd und mineral-sauren Salzen tertiärer aliphatischer Amine:



	R	R'	R''
<b>4a</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>d</b>	CH <sub>3</sub>		-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -
<b>e</b>	CH <sub>3</sub>		-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -
<b>f</b>	CH <sub>3</sub>		-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -O-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -
<b>g</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -O-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -

Die zweckmäßig mit Amin-hydrochloriden in äthanolischer Lösung ausgeführte Reaktion verläuft exotherm und wird durch geringe Mengen freies Amin katalysiert. Die als Perchlorate in 40–67proz. Ausbeute isolierbaren Salze **4a–g** bilden gut kristallisierende, farblose Verbindungen, denen spektroskopischen Befunden zufolge (s. Tab. 2) *trans*-Konfiguration zukommt (IR: CH-Waggingschwingung bei 952 bis 972/cm; NMR: Kopplungskonstanten  $J_{\text{HC}=\text{HC}} = 14$  Hz). Charakteristische IR-Absorptionen bei 1650–1655, 1695–1709 und 3030–3080/cm entsprechen den

<sup>9)</sup> *W. R. Benson* und *A. E. Pohland*, *J. org. Chemistry* **29**, 385 (1964).

<sup>10)</sup> *W. R. Benson* und *A. E. Pohland*, *J. org. Chemistry* **30**, 1126 (1965).

<sup>11)</sup> *S. Hauptmann*, *M. Weißenfels*, *E.-M. Werner*, *H.-J. Köhler* und *J. Weisflog*, *Tetrahedron Letters* [London] **1968**, 1317.

<sup>12)</sup> *F. Wille* und *L. Saffer*, *Liebigs Ann. Chem.* **568**, 34 (1950). Zur Struktur des Propargylaldehyd-Trimerisierungsproduktes vgl. *E. Winterfeldt*, *Chem. Ber.* **97**, 1959 (1964).

<sup>13)</sup> *F. Wille* und *F. Knörr*, *Chem. Ber.* **85**, 841 (1952).

<sup>14)</sup> *N. J. Leonard* und *J. A. Adamcik*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 595 (1959); *H. Meerwein*, *W. Florian*, *N. Schön* und *G. Stopp*, *Liebigs Ann. Chem.* **641**, 1 (1961); *R. Gompper*, *Angew. Chem.* **76**, 412 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 560 (1964); *G. H. Alt* und *A. J. Speziale*, *J. org. Chemistry* **29**, 749 (1964), **30**, 1407 (1965); *H. E. A. Kramer*, *Liebigs Ann. Chem.* **696**, 15, 28 (1966); *H. Bredereck*, *F. Effenberger*, *D. Zeyfang* und *K. Hirsch*, *Chem. Ber.* **101**, 4036 (1968).

<sup>15)</sup> *G. W. Fischer*, *Z. Chem.* **8**, 269 (1968).

<sup>16)</sup> *W. Reppe* und Mitarbb., *Liebigs Ann. Chem.* **601**, 81 (1956).

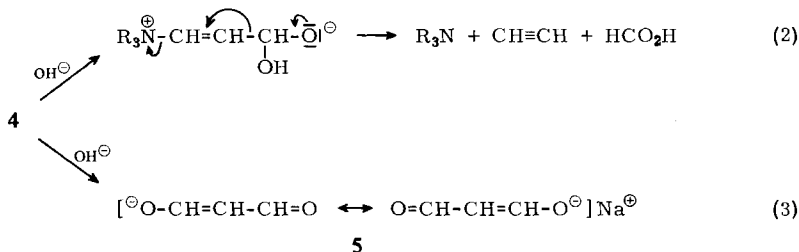
Valenzschwingungen der Strukturelemente  $C=C$ ,  $C=O$  und  $=CH$ . Bemerkenswert für  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde sind die im Vergleich zum Acrolein ( $\lambda_{\max}$  210  $m\mu$ , in Wasser<sup>17)</sup>) hypsochrom verschobenen UV-Maxima von **4** ( $\lambda_{\max}$  204–205  $m\mu$ , in Wasser). Ein ähnlicher Effekt wurde bereits bei Salzen vom Typ **2** beobachtet<sup>9)</sup>.

Freie tertiäre Amine wie Triäthylamin, Dimethylanilin oder Pyridin bewirken eine explosionsartige Zersetzung des Propargylaldehyds, doch kann unter geeigneten Bedingungen ein Trimerisierungsprodukt abgefangen werden<sup>12)</sup>. Sekundäre Amine addieren sich sowohl an Propargylaldehyd als auch an Phenylpropargylaldehyd zu *N,N*-disubstituierten  $\beta$ -Aminoacroleinen<sup>12,13)</sup>. Dagegen ist Phenylpropargylaldehyd nicht zu einer Reaktion im Sinne von Gl. (1) befähigt. Ebenso reagiert Propargylaldehyd nicht in nennenswertem Ausmaß mit Salzen tert.-aromatischer Amine, wohl aber mit mineralischen Pyridinsalzen<sup>15)</sup>, worüber gesondert berichtet wird. Über die Formylvinylierung biologisch aktiver Amine vgl. l. c.<sup>18)</sup>.

### Reaktionen quartärer *N*-[ $\beta$ -Formyl-vinyl]-ammoniumsalze **4**

Verbindungen vom Typ **4** besitzen, wie erwartet, ein ähnliches Reaktionsvermögen wie die Homologen **2**. Wie diese bieten sie nucleophilen Partnern neben der Carbonylgruppe das  $\alpha$ -Vinyl-C-Atom als reaktive Position dar. Die in **4** naturgemäß stärker ausgeprägte Carbonylaktivität dirigiert einen Primärangriff bevorzugt an die Carbonylgruppe und läßt, insbesondere bei der Reaktion mit primären und sekundären Aminen, den nucleophilen Austausch des tertiären Aminrestes meist erst als Folgereaktion zu (s. u.).

Beim Erhitzen von **4** mit überschüssiger Natronlauge konkurriert eine gemäß Gl. (2) unter Acetylenbildung verlaufende Fragmentierung mit der Hydrolyse zum Natriumsalz **5** des Malondialdehyds. Unter milden Bedingungen (Raumtemp., äquivalente Mengen Natriumhydroxid) kann die Fragmentierung weitgehend zugunsten von Gl. (3) zurückgedrängt werden. Aus dem im Gemisch mit Natriumperchlorat anfallenden Natriumsalz **5** wurde Malondialdehyd isoliert. Da Eisen(III)-chlorid mit **4** keine farbigen Komplexe bildet, gibt sich Hydrolyse zu **5** auch leicht durch Eisen(II)-chlorid-Reaktion zu erkennen.



Die Fragmentierung von **4** wird zweifellos durch die *trans*-Anordnung<sup>19)</sup> sowie durch die ausgeprägte nucleofuge Abgangstendenz des tertiärenamins begünstigt. Vergleichbare

<sup>17)</sup> R. M. Silverstein und G. C. Bassler, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 2. Aufl., S. 100, John Wiley and Sons, Inc., New York 1964.

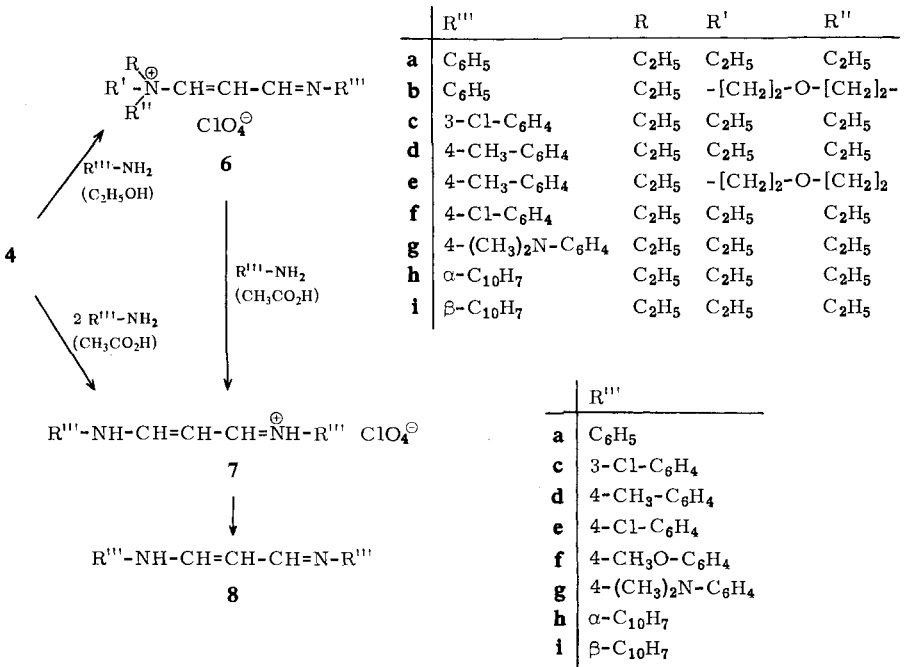
<sup>18)</sup> G. W. Fischer und Kh. Lohs, Z. Chem. **8**, 416 (1968).

<sup>19)</sup> Zur Stereochemie von Fragmentierungsreaktionen vgl. C. A. Grob, Bull. Soc. chim. France **1960**, 1360.

Reaktionen werden bei geeigneten halogensubstituierten Olefinen, z. B.  $\beta$ -Chlor-acroleinen<sup>20</sup>,  $\beta$ -halogenierten Zimt-, Croton- und Acrylsäuren<sup>21</sup>), beobachtet<sup>22</sup>). Eine gewisse Parallele bietet auch die Fragmentierung der Quartärsalze von  $\beta$ -Amino-acetaldehyden<sup>23</sup>).

Primäre aromatische Amine reagieren mit **4** in äthanolischer Lösung zu den farblosen bis blaßgelben Anilen **6**, in essigsaurer Lösung zu teils bekannten, farbigen Malondialdehyd-dianilsalzen **7**. Eine ähnliche Mediumabhängigkeit primären Arylaminen gegenüber zeigen substituierte Malondialdehyde<sup>24,25</sup>).

Setzt man **6** mit weiterem Amin in Essigsäure um, so resultieren ebenfalls Dianilsalze **7**. Letztere entstehen auch beim bloßen Erhitzen von **6** in saurer Lösung. Hier bewirkt hydrolytisch freiwerdendes Arylamin den Austausch des tert. Amins.



Der Einfluß von Substituenten auf das langwellige UV-Maximum der Farbsalze **7** erreicht in **7g** mit einer bathochromen Verschiebung um 73 m $\mu$  (**7a**:  $\lambda_{\text{max}}$  378 m $\mu$ ; **7g**:  $\lambda_{\text{max}}$  451 m $\mu$ , in Äthanol) einen besonders hohen Wert (s. Tab. 4). Eine, z. T. nur geringfügige, hypsochrome Verschiebung beobachtet man beim Übergang von **7** zu den jeweiligen Dianilbasen **8** (s. Tab. 5).

<sup>20</sup>) K. Bodendorf und R. Mayer, Chem. Ber. **98**, 3554 (1965).

<sup>21</sup>) C. A. Grob, J. Csapilla und G. Cseh, Helv. chim. Acta **47**, 1590 (1964).

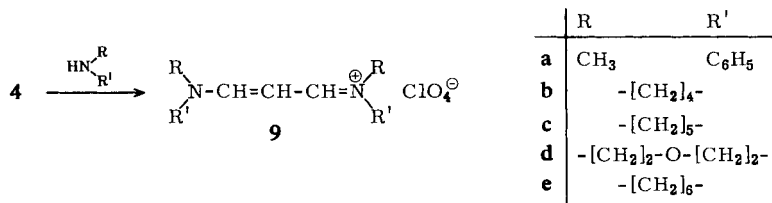
<sup>22</sup>) Vgl. auch die Übersichten von G. Köbrich, Angew. Chem. **77**, 75 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 49 (1965); sowie C. A. Grob und P. W. Schiess, Angew. Chem. **79**, 1 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 1 (1967).

<sup>23</sup>) F. Nerdel, D. Frank und H.-J. Lengert, Chem. Ber. **98**, 728 (1965).

<sup>24</sup>) W. Dieckmann und L. Platz, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 4638 (1904).

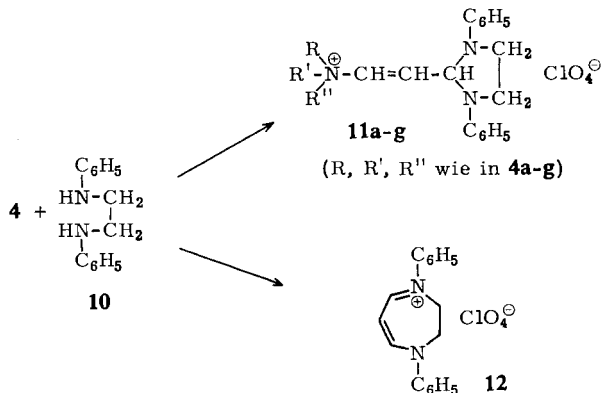
<sup>25</sup>) P. Pino, Gazz. chim. ital. **80**, 768 (1950); B. Eistert, F. Arnemann und F. Haupter, Chem. Ber. **88**, 939 (1955).

Sekundäre Amine wie *N*-Methyl-anilin, Pyrrolidin, Piperidin u. a. reagieren in äthanolischer Lösung mit **4** zu Trimethincyaninsalzen **9**:



Von den aus **4** erhaltenen Verbindungen der Struktur **7**, **8** und **9** wurden auf anderem Wege bereits dargestellt: **7a** ( $\rightarrow$  **8a**) aus Propargylaldehyd<sup>26</sup>) oder Propargylaldehydacetal<sup>27</sup>), **7c** ( $\rightarrow$  **8c**), **7d** -- faus Malondialdehyd-tetraäthylacetal<sup>28</sup>), **9a** aus  $\beta$ -[*N*-Methyl-anilino]-acrolein<sup>29</sup>), **9b** und **9c** aus **9a**<sup>29,30</sup>). Die spektralen Eigenschaften der aus **4** und Morpholin sowie Perhydro-1*H*-azepin resultierenden Cyanine **9d** und **9e** folgen denen der Cyanine **9b** und **9c** (s. Tab. 6).

Ein ähnlich abgestuftes Reaktionsverhalten wie prim. Arylaminen gegenüber zeigen *N*-[ $\beta$ -Formyl-vinyl]-ammoniumsalze **4** auch bei der Umsetzung mit 1,2-Dianilino-äthan (**10**): Während sich in schwach saurer wäßriger Lösung unter Erhalt der quartären Ammoniumgruppe in für Aldehyde charakteristischer Weise<sup>31</sup>) die farblosen Tetrahydroimidazol-Derivate **11** bilden, führt Erhitzen in Essigsäure neben polymerem Material in geringer Ausbeute zu dem bereits auf anderem Wege<sup>32</sup>) dargestellten gelben Dihydro-1,4-diazepiniumperchlorat **12**.



Die schwerlöslichen, kristallisationsfreudigen cyclischen Aminale **11** eignen sich gut zur Charakterisierung von **4** (s. Tab. 7).

<sup>26</sup>) R. Hüttel, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1825 (1941).

<sup>27</sup>) L. Claisen, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 3664 (1903).

<sup>28</sup>) H.-G. Hahn, Dissertat., Univ. Saarbrücken, 1964.

<sup>29</sup>) G. Scheibe, W. Seiffert, H. Wengenmayr und C. Jutz, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **67**, 560 (1963).

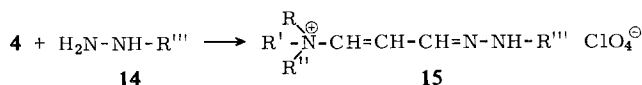
<sup>30</sup>) D. Grosse, Dissertat., Techn. Hochschule München, 1964.

<sup>31</sup>) H.-W. Wanzlick und W. Löchel, Chem. Ber. **86**, 1463 (1953).

<sup>32</sup>) B. Eistert und F. Haupter, Chem. Ber. **93**, 264 (1960).

Während Verbindungen vom Typ **2** mit Arylhydrazinen **14** unmittelbar zu 1,3-disubstituierten Pyrazolen cyclisieren<sup>33)</sup>, widerstehen die aus **4** resultierenden Arylhydrazone **15** selbst unter energischeren Bedingungen (Kochen in Eisessig) einem Ringschluß zu 1-Aryl-pyrazolen **16**. Letztere bilden sich dagegen leicht aus **14** und den Malondialdehyd-dianilen **8**. Einen analogen Ringschluß gibt Phenylhydrazin mit Chlormalondialdehyd-dianil<sup>24)</sup>.

Hydrazin-hydrat setzt sich mit **4a** zum Azin **17** um.

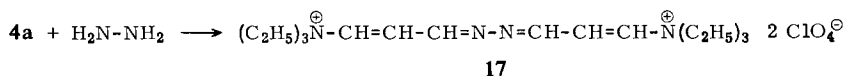
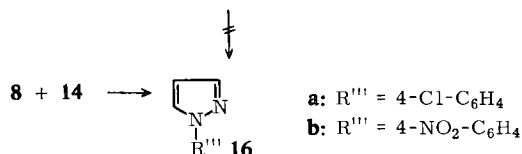


**a:** R<sup>'''</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R = R' = R'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

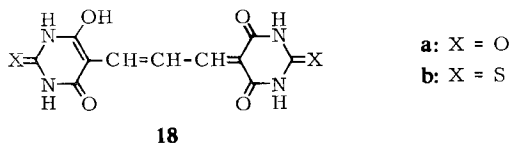
**b:** R<sup>'''</sup> = 4-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R = R' = R'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

**c-i:** R<sup>'''</sup> = 2,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>;

R, R', R'' wie in **4a-g**



Barbitur- und 2-Thiobarbitursäure reagieren mit **4** zu tiefenfarbigen Verbindungen, die sich als identisch mit den aus Malondialdehyd bzw. seinem Tetraäthylacetal erhältlichen Oxonol-Farbstoffen **18a**<sup>28,34)</sup> und **18b**<sup>35)</sup> erweisen.



Herrn Prof. Dr. *Kh. Lohs*, Direktor des Institutes für Biophysik, sei für die Förderung der Arbeit, dem Zentrallaboratorium für Elementaranalyse (Leitung: Dr. *W. Knobloch*) des medizinisch-biologischen Forschungszentrums der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Buch, für die Ausführung der Elementaranalysen und Herrn Dr. *E. Gründemann*, Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof, für die Aufnahme und Interpretation von NMR-Spektren gedankt.

<sup>33)</sup> *G. W. Fischer*, unveröffentlicht.

<sup>34)</sup> *K. Täufel* und *R. Zimmermann*, *Naturwissenschaften* **47**, 133 (1960).

<sup>35)</sup> *H. Schmidt*, *Naturwissenschaften* **46**, 379 (1959).

## Beschreibung der Versuche

Die Schmp. wurden auf dem Mikroheiztisch nach Boetius bestimmt. IR-Spektren wurden in KBr mit dem Zeiss-Spektrophotometer UR 10, UV-Spektren mit den Spektrophotometern Beckman DK-2A und Unicam SP 800, NMR-Spektren mit dem Gerät Varian A-60-A gegen Tetramethylsilan als inneren Standard aufgenommen. Zur Elementaranalyse wurde ein Perkin-Elmer Elemental Analyzer Modell 240 benutzt.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von N.N.N-Trialkyl-N-[\beta-formyl-vinyl]-ammoniumperchloraten 4:* Zu 10 mMol *tert.-Amin-hydrochlorid* in 10 ccm Äthanol werden 1 Tropfen freies Amin und unter Schütteln 0.54 g (10 mMol) *Propargylaldehyd*<sup>36)</sup> gegeben, wobei leichte Erwärmung eintritt. Nach 1 Stde. wird mit 80 ccm Äther versetzt und nach Stehenlassen über Nacht vom ölig abgeschiedenen Reaktionsprodukt dekantiert. Der mehrmals mit Äther gewaschene und i. Vak. von Lösungsmittelresten befreite ölige Rückstand wird in einer minimalen Menge Wasser gelöst und mit 1 ccm 70proz. *Perchlorsäure* versetzt. Der sich nach Anreiben beim Stehen in der Kälte bildende farblose Kristallbrei wird auf Ton abgepreßt. Für weitere Umsetzungen genügen mehrmals mit Äther gewaschene Rohprodukte. Zur Reinigung wird aus sehr wenig Wasser umkristallisiert (Tab. 1 und 2).

Tab. 1. *N.N.N-Trialkyl-N-[\beta-formyl-vinyl]-ammoniumperchlorate 4*

-perchlorat	% Ausb.	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	
				C	H
<i>N.N.N-Triäthyl-N-[\beta-formyl-vinyl]-ammonium- (4a)</i>	67	215° (Zers.) Nadeln	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> NO]ClO <sub>4</sub> (255.7)	Ber. 42.28 Gef. 42.19	7.10 7.06
<i>N-Methyl-N,N-diäthyl-N-[\beta-formyl-vinyl]-ammonium- (4b)</i>	42a)	198—199° Blättchen	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> NO]ClO <sub>4</sub> (241.7)	Ber. 39.76 Gef. 40.04	6.67 6.62
<i>N,N-Dimethyl-N-benzyl-N-[\beta-formyl-vinyl]-ammonium- (4c)</i>	49	117—118° Nadeln <sup>b)</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> NO]ClO <sub>4</sub> (289.7)	Ber. 49.75 Gef. 49.69	5.57 5.61
<i>N-Methyl-N-[\beta-formyl-vinyl]-pyrrolidinium- (4d)</i>	40	134—135° Nadeln	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> NO]ClO <sub>4</sub> (239.7)	Ber. 40.09 Gef. 40.38	5.89 6.05
<i>N-Methyl-N-[\beta-formyl-vinyl]-piperidinium- (4e)</i>	46	128—129° Nadeln	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> NO]ClO <sub>4</sub> (253.7)	Ber. 42.61 Gef. 42.63	6.36 6.32
<i>N-Methyl-N-[\beta-formyl-vinyl]-morpholinium- (4f)</i>	53	157° Nadeln	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> (255.7)	Ber. 37.58 Gef. 37.44	5.52 5.64
<i>N-Äthyl-N-[\beta-formyl-vinyl]-morpholinium- (4g)</i>	48	160° Prismen	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> (269.7)	Ber. 40.08 Gef. 39.81	5.98 5.84

a) Reaktionsprodukt in Äthanol aufnehmen, nach Perchlorsäurezusatz mit Äther fällen.

b) Aus Aceton/Äthanol/Äther.

### Einwirkung von Alkalien auf 4

a) *Fragmentierung (qualitativer Nachweis):* 0.51 g (2 mMol) **4a** werden in 5 ccm Wasser gelöst und unter Durchleiten von Stickstoff mit 5 ccm 30proz. *Natronlauge* erhitzt. Zur Absorption des *Triäthylamins* wird der Gasstrom durch 2*n* HCl und anschließend in *Ilosvay-Lösung*<sup>37)</sup> geleitet, wobei sich *Acetylen* als rotbraunes Kupferacetylid zu erkennen gibt. Zum Nachweis der *Ameisensäure* wird die Reaktionslösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert

<sup>36)</sup> J. C. Sauer, Org. Syntheses **36**, 66 (1956).

<sup>37)</sup> Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. II, S. 135, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1962.

Tab. 2. IR-, UV- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Daten von **4a** – **g**

Verb.	$\gamma(\text{HC}=\text{CH})$	IR <sup>a)</sup> [cm <sup>-1</sup> ]		$\nu(=\text{CH})$	UV <sup>b)</sup> [m $\mu$ ]		NMR <sup>e)</sup> [ $\tau$ ]		
		$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$		$\lambda_{\text{max}}$	( $\epsilon \cdot 10^4$ )	H $\alpha$ <sup>f)</sup>	H $\beta$ <sup>g)</sup>	H $\gamma$ <sup>f)</sup>
<b>4a</b>	972	1655	1698	3048 3075	204	(0.74)	0.34	3.44	2.80
<b>4b</b>	961	1650	1695	3050 3075	204	(0.65)	0.32	3.22	2.62
<b>4c</b>	971	1652	1701	3045 3075	205 <sup>e)</sup>	(1.52)	0.32	3.50	–
<b>4d</b>	970	1651	1698	3045 3079	204	(0.77)	0.34	3.24	2.40
<b>4e</b>	952	1653	1709	3032 3080	205	(0.77)	0.32	3.18	2.45
<b>4f</b>	962	1653	1704	3030 3082	– <sup>d)</sup>		0.32	3.12	2.40
<b>4g</b>	970	1651	1706	3032 3080	– <sup>d)</sup>		0.32	3.15	2.45

a) In KBr.

b) In Wasser.

c) Schulter.

d) Breite, nicht scharf ausgeprägte Maxima.

e) In Dimethylsulfoxid-d<sub>6</sub>; die Protonen sind wie folgt beziffert:  $\text{>N-CH}_\gamma=\text{CH}_\beta-\text{CH}_\alpha=\text{O}$ ; die Kopplungskonstanten betragen durchweg:  $J_{\alpha\beta}=7$  Hz;  $J_{\beta\gamma}=14$  Hz.

f) Dublett.

g) Quadruplett.

und mit Äther extrahiert. Der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wird mit einer wäßr. Thiobarbitursäurelösung erhitzt und das entstehende Farbstoffgemisch spektrophotometrisch vermessen. Das Maximum bei 450 m $\mu$  entspricht dem aus Ameisensäure, das bei 526 m $\mu$  dem aus Malondialdehyd gebildeten Farbstoff<sup>35)</sup>.

b) *Hydrolyse*: 2.55 g (10 mMol) **4a** in 15 ccm Wasser werden mit 0.80 g (20 mMol) *Natriumhydroxid* in 3 ccm Wasser versetzt. Nach 1 Sde. wird bei Raumtemperatur i. Vak. bis fast zur Trockne eingedampft und aus dem verbleibenden Salzgemisch (**5** + NaClO<sub>4</sub>) nach *Hüttel*<sup>26)</sup> mit 10proz. ätherischer Salzsäure *Malondialdehyd* freigelegt. 0.23 g (32%) farblose, schnell zerfließende Kristalle vom Schmp. 75–75.5° (Lit.<sup>26)</sup>: 72–74°).

*Darstellung von Anilen 6 aus quartären N-[\beta-Formyl-vinyl]-ammoniumsalzen 4*: Man erhitzt 1 mMol *Quartärsalz 4* mit 1 mMol *prim. arom. Amin* 10 Min. in wenig Äthanol und bringt nach dem Abkühlen das Reaktionsprodukt durch Ätherzugabe zur Abscheidung. Zunächst ölig anfallende *Anile* werden nach mehrmaligem Waschen mit Äther in wenig warmem Aceton gelöst und durch Zugabe von Äther und Anreiben zur Kristallisation gebracht. In gleicher Weise werden die Verbindungen gereinigt (Tab. 3).

#### *Darstellung von Malondialdehyd-dianil-perchloraten 7*

a) *Aus N-[\beta-Formyl-vinyl]-ammoniumsalzen 4*: 1 mMol *Quartärsalz 4* wird mit 2 mMol *prim. arom. Amin* in wenig *Eisessig* 5 Min. erhitzt. Setzt man dieser heißen Lösung Wasser bis zur beginnenden Trübung zu, so scheiden sich die *Dianil-perchlorate 7* beim Erkalten in nahezu quantitativer Ausb. ab. Zur Reinigung wird aus Äthanol umkristallisiert (Tab. 4).

b) *Aus den Anilen 6*: Beim Erhitzen der *Anile 6* mit äquivalenten Mengen entsprechender *prim. arom. Amine* in *Eisessig*, aber auch beim Erhitzen von **6** in *Eisessig* allein, bilden sich die *Dianil-perchlorate 7*, die analog a) isoliert und gereinigt werden.

*Malondialdehyd-dianile 8*: Man löst die *Dianil-perchlorate 7* in heißem Äthanol und versetzt mit 2n NaOH. Die sich quantitativ abscheidenden *Dianilbasen 8* werden mit Wasser gewaschen und aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert (Tab. 5).



Tab. 3. Anile quartärer *N*-[ $\beta$ -Formyl-vinyl]-ammoniumperchlorate 6

Perchlorat von	% Ausb.	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
				C	H	N
4a-Anil (6a)	98	132–133° farbl. Nadeln Kristalle	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (330.8)	Ber. 54.46 Gef. 54.61	7.01 7.38	8.47 8.67
4g-Anil (6b)	90	92–93° farbl. Nadeln	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> OClO <sub>4</sub> (344.8)	Ber. 52.25 Gef. 52.45	6.14 6.25	8.13 7.95
4a-[3-Chlor-anil] (6c)	95	121.5–122° farbl. Kristalle	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (365.3)	Ber. 49.32 Gef. 49.08	6.07 5.97	7.67 7.52
4a-[4-Methyl-anil] (6d)	92	137–138° farbl. Kristalle	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (344.9)	Ber. 55.73 Gef. 55.52	7.31 7.13	8.12 7.90
4g-[4-Methyl-anil] (6e)	89	147–148° farbl. Kristalle	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> OClO <sub>4</sub> (358.8)	Ber. 53.56 Gef. 53.62	6.46 6.75	7.81 8.02
4a-[4-Chlor-anil] (6f)	94	138–139° farbl. Kristalle	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (365.3)	Ber. 49.32 Gef. 49.37	6.07 5.80	7.67 7.67
4a-[4-Dimethyl- amino-anil] (6g)	86	143–144° blaßgelbe Kristalle	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> N <sub>3</sub> ClO <sub>4</sub> (373.9)	Ber. 54.61 Gef. 54.64	7.55 7.32	11.24 10.93
4a-[ $\alpha$ -Naphthyl- imid] (6h)	87	172–173° farbl. Kristalle	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (381.0)	Ber. 59.92 Gef. 59.63	6.62 6.78	7.36 7.51
4a-[ $\beta$ -Naphthyl- imid] (6i)	90	139–140° blaßgelbe Kristalle	C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (381.0)	Ber. 59.92 Gef. 59.62	6.62 6.84	7.36 7.47

Tab. 4. Malondialdehyd-dianil-perchlorate 7

Hydroperchlorat von Malondialdehyd-	Zers.-P.	$\lambda_{\max}^{\text{H}^2}$ [m $\mu$ ] (log $\epsilon$ )	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
				C	H	N
-dianil (7a)	220–221 <sup>b)</sup> gelbe Kristalle	378 (4.64)	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (322.8)	Ber. 55.82 Gef. 55.58	4.68 4.61	8.68 8.83
-bis-[3-chlor-anil] (7c)	232–233 <sup>c)</sup> gelbe Nadeln	362 (4.64)	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (391.7)	Ber. 46.00 Gef. 45.83	3.35 3.27	7.15 7.09
-bis-[4-methyl-anil] (7d)	231–232 <sup>d)</sup> gelbe Kristalle	386 (4.65)	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (350.8)	Ber. 58.20 Gef. 58.17	5.46 5.34	7.99 8.10
-bis-[4-chlor-anil] (7e)	246–247 <sup>e)</sup> gelbe Nadeln	369 (4.60)	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (391.7)	Ber. 46.00 Gef. 46.13	3.35 3.21	7.15 7.19
-bis-[4-methoxy- anil] (7f)	224 <sup>f)</sup> orangegelbe Nadeln	398 (4.60)	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (382.8)	Ber. 53.34 Gef. 53.32	5.00 4.87	7.32 7.38
-bis-[4-dimethyl- amino-anil] (7g) <sup>g)</sup>	270–272° braune Blättchen	451 (4.48)	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> ·3 HClO <sub>4</sub> (609.8)	Ber. 37.42 Gef. 37.17	4.46 4.40	9.19 8.98
-bis-[ $\alpha$ -naphthylimid] (7h)	197–198° orangegelbe Nadeln	377 (4.36)	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (422.9)	Ber. 65.33 Gef. 65.24	4.53 4.31	6.63 6.70
-bis-[ $\beta$ -naphthylimid] (7i)	222° orangegelbe Nadeln	397 (4.63)	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (422.9)	Ber. 65.33 Gef. 65.18	4.53 4.59	6.63 6.61

a) Liegt nach dem Umkristallisieren aus perchlorsaurem Äthanol als Tri-perchlorat vor.

b) Lit.<sup>28)</sup>: 214°.

c) Lit.<sup>28)</sup>: 195–196°.

d) Lit.<sup>28)</sup>: 218°.

e) Lit.<sup>28)</sup>: 237°.

f) Lit.<sup>28)</sup>: 225°.

g) In Äthanol; zur Absorption in anderen Lösungsmitteln vgl. l. c.<sup>28)</sup>.

Umsetzung von 4 mit sek. Aminen zu Trimethincyaninen 9: 1 mMol Quartärsalz 4 wird mit 2 mMol sek. Amin in wenig Äthanol 10 Min. erhitzt. 9c und 9e scheiden sich beim Abkühlen kristallin, 9a, b und d beim Versetzen mit Äther als Öle ab, die nach Waschen mit Äther in Aceton gelöst und durch Ätherzugabe und Anreiben zur Kristallisation gebracht werden. Ausbeuten 75–80%. Zur Reinigung wird aus heißem Äthanol, dem man nach dem Lösen etwas Äther zusetzt, umkristallisiert (Tab. 6).

Tab. 5. Malondialdehyd-dianile 8

Malondialdehyd-	Schmp.	$\lambda_{\max}^c$ [m $\mu$ ] (log $\epsilon$ )	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
				C	H	N
-dianil (8a)	114–115 <sup>a)</sup> gelbe Nadeln (Äthanol)	365 (4.60)	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> (222.3)	Ber. 81.05 Gef. 80.89	6.35 6.21	12.60 12.55
-bis-[3-chlor-anil] (8c)	135–136 <sup>b)</sup> gelbe Nadeln (Äthanol)	359 (4.61)	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (291.2)	Ber. 61.87 Gef. 61.50	4.15 4.19	9.62 9.56
-bis-[4-methyl-anil] (8d)	164 <sup>o</sup> gelbe Blättchen (Methanol)	373 (4.59)	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> (250.3)	Ber. 81.56 Gef. 81.29	7.25 7.13	11.19 11.03
-bis-[4-chlor-anil] (8e)	157–158 <sup>o</sup> gelbe Nadeln (Äthanol)	365 (4.66)	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (291.2)	Ber. 61.87 Gef. 62.03	4.15 4.09	9.62 9.40
-bis-[4-methoxy-anil] (8f)	186 <sup>o</sup> gelbe Blättchen (Aceton)	394 (4.56)	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (282.3)	Ber. 72.32 Gef. 72.19	6.43 6.60	9.92 10.09
-bis-[4-dimethyl-amino-anil] (8g)	184–185 <sup>o</sup> gelbbraune Blättchen (Äthanol)	449 (4.56)	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> (308.4)	Ber. 73.99 Gef. 74.21	7.84 7.56	18.17 18.28
-bis-[ $\alpha$ -naphthyl-imid] (8h)	127–127.5 <sup>o</sup> gelbe Nadeln (Aceton)	376 (4.37)	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> (322.4)	Ber. 85.68 Gef. 85.39	5.63 5.69	8.69 8.55
-bis-[ $\beta$ -naphthyl-imid] (8i)	182 <sup>o</sup> orangegelbe Blättchen (Aceton)	389 (4.67)	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> (322.3)	Ber. 85.68 Gef. 85.43	5.63 5.93	8.69 8.78

a) Lit.<sup>27)</sup>: 115<sup>o</sup>.b) Lit.<sup>28)</sup>: 134<sup>o</sup>.

c) In Äthanol.

Tab. 6. Trimethincyanine 9

-trimethincyanin- perchlorat	Schmp.	$\lambda_{\max}^d$ [m $\mu$ ] (log $\epsilon$ )	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
				C	H	N
Bis-[N-methyl-anilin]- (9a)	166.5–167 <sup>a)</sup> gelbe Nadeln	348 <sup>e)</sup> (4.60)	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (350.8)	Ber. 58.20 Gef. 57.98	5.46 5.30	7.99 8.03
Bis-[pyrrolidin-(1)]- (9b)	113–113.5 <sup>b)</sup> farbl. Kristalle	320 <sup>f)</sup> (4.70)	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (278.7)	Ber. 46.32 Gef. 45.99	6.87 6.70	10.05 9.92
Bis-[piperidin-(1)]- (9c)	131 <sup>c)</sup> farbl. Blättchen	316 <sup>g)</sup> (4.77)	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (306.8)	Ber. 50.89 Gef. 50.82	7.56 7.33	9.13 8.95
Bis-[morpholin-(1)]- (9d)	126–126.5 <sup>c)</sup> farbl. Nadeln	319 (4.79)	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (310.7)	Ber. 42.52 Gef. 42.67	6.16 6.08	9.02 8.97
Bis-[perhydro-1H-azepin-(1)] (9e)	152–153 <sup>o</sup> farbl. Kristalle	317 (4.73)	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (334.9)	Ber. 53.80 Gef. 54.03	8.13 8.08	8.37 8.17

a) Lit.<sup>29)</sup>: 166<sup>o</sup>.b) Lit.<sup>30)</sup>: 108.5<sup>o</sup>.c) Lit.<sup>29)</sup>: 130–131<sup>o</sup>.

d) In Äthanol.

e) Lit.<sup>38)</sup>: 350 m $\mu$  (4.68), in Acetonitril.f) Lit.<sup>39)</sup>: 319.5 m $\mu$  (4.72), in Äthanol.g) Lit.<sup>39)</sup>: 315.5 m $\mu$  (4.76), in Äthanol.

## Umsetzung von 4 mit 1.2-Dianilino-äthan (10)

a) Zu Tetrahydroimidazol-Derivaten 11: Lösungen von 1 mMol 4 und 0.29 g (1 mMol) 10-Dihydrochlorid<sup>31)</sup> in je 2 ccm Wasser werden zusammengegeben, die sich momentan abscheidenden Reaktionsprodukte nach einiger Zeit abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeuten 80–90% (Tab. 7).

<sup>38)</sup> S. Hünig in: Optische Anregung organischer Systeme (2. Internationales Farbensymposium), S. 197, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1966.

<sup>39)</sup> G. Scheibe, D. Grosse und J. Heiß, Angew. Chem. 76, 187 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 374 (1964).

Tab. 7. Trialkyl- $[\beta$ -(1.3-diphenyl-imidazolidinyl-(2))-vinyl]-ammoniumperchlorate **II**

-perchlorat	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
			C	H	N
Triäthyl- $[\beta$ -(1.3-diphenyl-imidazolidinyl-(2))-vinyl]-ammonium- ( <b>IIa</b> )	200–200.5° farbl. Nadeln	C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> N <sub>3</sub> ClO <sub>4</sub> (450.0)	Ber. 61.39 Gef. 61.25	7.17 7.01	9.34 9.13
Methyl-diäthyl- $[\beta$ -(1.3-diphenyl-imidazolidinyl-(2))-vinyl]-ammonium- ( <b>IIb</b> )	180–181° farbl. Kristalle	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub> ClO <sub>4</sub> (436.0)	Ber. 60.61 Gef. 60.44	6.94 6.90	9.64 9.39
Dimethyl-benzyl- $[\beta$ -(1.3-diphenyl-imidazolidinyl-(2))-vinyl]-ammonium- ( <b>IIc</b> )	175–176° farbl. Blättchen	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub> ClO <sub>4</sub> (484.0)	Ber. 64.52 Gef. 64.58	6.25 6.09	8.68 8.70
N-Methyl-N- $[\beta$ -(1.3-diphenyl-imidazolidinyl-(2))-vinyl]-pyrrolidinium- ( <b>II d</b> )	196–197° farbl. Kristalle	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>3</sub> ClO <sub>4</sub> (433.9)	Ber. 60.89 Gef. 61.03	6.50 6.48	9.68 9.41
N-Methyl-N- $[\beta$ -(1.3-diphenyl-imidazolidinyl-(2))-vinyl]-piperidinium- ( <b>II e</b> )	173–174° farbl. Kristalle	C <sub>23</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub> ClO <sub>4</sub> (448.0)	Ber. 61.67 Gef. 61.46	6.75 6.50	9.38 9.23
N-Methyl-N- $[\beta$ -(1.3-diphenyl-imidazolidinyl-(2))-vinyl]-morpholinium- ( <b>II f</b> )	125–126° farbl. Kristalle	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>3</sub> OClO <sub>4</sub> (449.9)	Ber. 58.73 Gef. 59.02	6.27 6.19	9.34 9.12
N-Äthyl-N- $[\beta$ -(1.3-diphenyl-imidazolidinyl-(2))-vinyl]-morpholinium- ( <b>II g</b> )	214–215° farbl. Blättchen	C <sub>23</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub> OClO <sub>4</sub> (464.0)	Ber. 59.54 Gef. 59.50	6.52 6.37	9.06 8.94

b) Zu 1.4-Diphenyl-2.3-dihydro-1.4-diazepinium-perchlorat **12**: 0.13 g (0.5 mMol) **4a** werden mit 0.14 g (0.5 mMol) **10** in 2 ccm Eisessig bis zur Bildung einer gelben Lösung erhitzt (ca. 10 Min.). Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 8 ccm Wasser und filtriert von dem ausgeschiedenen gelben amorphen Material ab. Aus dem Filtrat scheiden sich über Nacht 14 mg (8%) **12** in gelben, gut ausgebildeten Kristallen vom Schmp. 209–210° (Lit.<sup>32</sup>: 203°) ab. Eine weitere, weniger reine Fraktion läßt sich aus dem gelben amorphen Material durch Umfällen aus Dimethylformamid/Wasser gewinnen.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> (348.8) Ber. C 58.53 H 4.91 N 8.03 Gef. C 58.19 H 4.76 N 8.02

*Darstellung der Arylhydrazone* **15**: **15a** und **15b** werden aus essigsaurer Lösung gefällt und aus Äthanol umkristallisiert. **15c–i** werden aus wäbr.-äthanolischer Lösung mit perchlorsaurer 2.4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung gefällt und aus Eisessig umkristallisiert (Tab. 8).

Tab. 8. Arylhydrazone quartärer N- $[\beta$ -Formyl-vinyl]-ammoniumperchlorate **15**

-phenylhydrazon	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
			C	H	N
<b>4a-</b> ( <b>15a</b> )	144.5–145° farbl. Nadeln	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> N <sub>3</sub> ClO <sub>4</sub> (345.8)	Ber. 52.10 Gef. 51.97	7.00 7.15	12.15 11.95
<b>4a-4-Nitro-</b> ( <b>15b</b> )	185–186° <sup>a)</sup> gelbbraune Blättchen	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (390.8)	Ber. 46.10 Gef. 46.39	5.93 6.14	14.34 14.40
<b>4a-2.4-Dinitro-</b> ( <b>15c</b> )	217–218° gelbe Kristalle	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> (435.8)	Ber. 41.34 Gef. 41.18	5.09 5.36	16.07 15.87
<b>4b-2.4-Dinitro-</b> ( <b>15d</b> )	197–198° gelbe Kristalle	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> (421.8)	Ber. 39.86 Gef. 40.03	4.78 4.56	16.60 16.32
<b>4c-2.4-Dinitro-</b> ( <b>15e</b> )	158–158.5° gelbbraune Kristalle	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> (469.9)	Ber. 46.01 Gef. 45.90	4.29 4.15	14.91 14.81
<b>4d-2.4-Dinitro-</b> ( <b>15f</b> )	249–249.5° gelbe Kristalle	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> (419.8)	Ber. 40.06 Gef. 39.88	4.32 4.21	16.68 16.30
<b>4e-2.4-Dinitro-</b> ( <b>15g</b> )	223–224° gelbe Nadeln	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> (433.8)	Ber. 41.53 Gef. 41.47	4.65 4.43	16.14 15.89
<b>4f-2.4-Dinitro-</b> ( <b>15h</b> )	226–227° gelbe Kristalle	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> ClO <sub>4</sub> (435.8)	Ber. 38.59 Gef. 38.35	4.16 4.07	16.07 15.90
<b>4g-2.4-Dinitro-</b> ( <b>15i</b> )	235–236° gelbe Nadeln	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> ClO <sub>4</sub> (449.8)	Ber. 40.05 Gef. 39.81	4.48 4.55	15.27 15.29

a) Umwandlung bei 167–168°.

*1-[4-Chlor-phenyl]-pyrazol (16a)*: 0.22 g (1 mMol) *Malondialdehyd-dianil (8a)* erhitzt man mit 0.14 g (1 mMol) *4-Chlor-phenylhydrazin* 10 Min. in 2 ccm Eisessig, versetzt nach dem Erkalten bis zur Trübung mit Wasser und saugt am anderen Morgen ab. Ausb. 0.11 g (62%). Farblose Kristalle aus Methanol, Schmp. 51°.

$C_9H_7ClN_2$  (178.6) Ber. C 60.52 H 3.95 N 15.68 Gef. C 60.14 H 3.93 N 15.22

*1-[4-Nitro-phenyl]-pyrazol (16b)*: Analog **16a** aus **8a** und *4-Nitro-phenylhydrazin*. Rohausb. 65%. Nach Sublimation i. Vak. farblose Kristalle, Schmp. 170–170.5° (Lit.<sup>40</sup>): 168.5–169°.

$C_9H_7N_3O_2$  (189.2) Ber. C 57.14 H 3.37 N 22.21 Gef. C 56.97 H 3.30 N 22.03

$\beta$ -*Triäthylammonio-acrolein-azin-diperchlorat (17)*: 255 mg (1 mMol) **4a** in 2 ccm Eisessig werden mit 40 mg 72proz. *Hydrazinhydrat* versetzt und 5 Min. erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich nach Anreiben 190 mg (75%) **17** aus. Blaßgelbe, fast farblose Kristalle aus Wasser, Schmp. 210–210.5° (Zers.).

$C_{18}H_{36}N_4$  2  $ClO_4$  (507.4) Ber. C 42.61 H 7.15 N 11.04 Gef. C 42.83 H 7.01 N 11.11

*Barbitursäure-trimethinfarbstoff 18a*: 0.26 g (2 mMol) *Barbitursäure* und 1 mMol *Quartär-salz 4* werden mit 2n HCl in Methanol erhitzt. Beim Einengen der Lösung scheidet sich **18a** als tiefroter, feinkristalliner Niederschlag ab. Schmp. nicht <350°.

UV (in Äthanol):  $\lambda_{max} = 483 m\mu$  (Lit.<sup>28</sup>): 482  $m\mu$ , in Wasser).

*2-Thiobarbitursäure-trimethinfarbstoff 18b*: Aus 0.29 g (2 mMol) *2-Thiobarbitursäure* analog **18a**. Braunschwarze Mikrokristalle. Schmp. nicht <350°.

UV (in Äthanol):  $\lambda_{max} = 526 m\mu$  (Lit.<sup>35</sup>): 532  $m\mu$ , in 0.7n HCl).

<sup>40</sup> G. S. d'Algotres, Gazz. chim. ital. **80**, 441, 447 (1950).