

Christian Reichardt und Walter Grahn¹⁾

Synthesen mit substituierten Malondialdehyden, V²⁾

Zur Darstellung und Struktur von Arylazomalondialdehyden (Mesoxaldialdehyd-2-phenylhydrazonen)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 3. November 1969)

Substituierte Arylazomalondialdehyde **3** lassen sich durch Kupplung von Aryldiazonium-tetrafluorboraten mit Malondialdehyd in wäßriger Lösung besser als bisher darstellen. IR-, UV- und ¹H-NMR-spektroskopische Messungen, auch von ¹⁵N-markierten Verbindungen, zeigen, daß Arylazomalondialdehyde in Lösung die Struktur chelatisierter Mesoxaldialdehyd-2-phenylhydrazone **3d** besitzen.

Syntheses with Substituted Malondialdehydes, V²⁾

Preparation and Structure of Arylazomalondialdehydes (Mesoxaldialdehyde-2-phenylhydrazones)

An improved method for the preparation of substituted arylazomalondialdehydes **3** by coupling of aryl diazonium tetrafluoroborates with malondialdehyde in aqueous solution is described. I. r., u. v. and ¹H n. m. r. spectroscopic measurements also of ¹⁵N-labeled compounds indicate, that in solution arylazomalondialdehydes exist as hydrogen-bonded mesoxaldialdehyde-2-phenylhydrazones **3d**.

Arylazomalondialdehyde sind präparativ wichtige Ausgangsverbindungen für die Synthese von γ -Arylazo-pentamethincyanin-Farbstoffen³⁾, tricyclischen Metallkomplex-Farbstoffen⁴⁾, *p*-Hydroxy-azobenzol-Derivaten⁵⁾, Arylazo-pyrazolen^{6,7)} und Arylazo-pyrimidinen^{8,9)}.

¹⁾ Teil der geplanten Dissertation *W. Grahn*, Univ. Marburg 1970.

²⁾ IV. Mittel.: *C. Reichardt*, Liebigs Ann. Chem. **715**, 74 (1968).

³⁾ *C. Reichardt*, Angew. Chem. **77**, 508 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 524 (1965); Chem. Ber. **103**, 1072 (1970), nachstehend.

⁴⁾ *H. R. Hensel*, Chem. Ber. **97**, 96 (1964); *H. Baumann* und *H. R. Hensel*, Fortschr. chem. Forsch. **7**, 643 (1966/67).

⁵⁾ *D. Leuchs*, Chem. Ber. **98**, 1335 (1965); *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen (Erf. *D. Leuchs*), Dtsch. Bundes-Pat. 1270206 (1968), C. A. **69**, 68249t (1968).

⁶⁾ *L. Claisen*, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 3664 (1903).

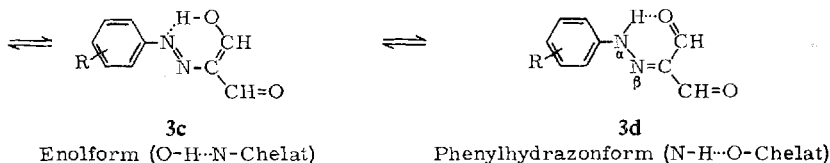
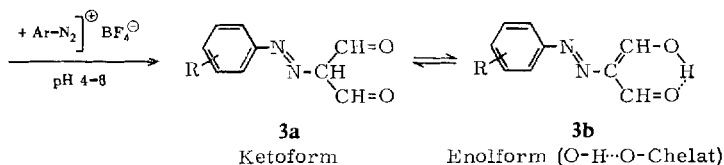
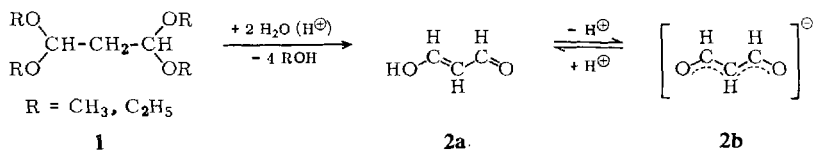
⁷⁾ *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, Franz. Pat. 1164523 (1956), C. **1960**, 1676.

⁸⁾ *American Cyanamid Comp.* (Erf. *H. W. Marson* und *J. P. English*), Amer. Pat. 2675375 (1951), C. **1956**, 11075.

⁹⁾ *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen (Erf. *H. Spänig* und *H. R. Hensel*), Dtsch. Bundes-Pat. 955507 (1955), C. **1957**, 10015.

Darstellung der Arylazomalondialdehyde

Arylazomalondialdehyde sind durch Kupplung von Diazoniumsalzen mit Malondialdehyd zugänglich. Statt des wenig beständigen Malondialdehyds wurden leichter zu handhabende Verbindungen eingesetzt, die unter den sauren Bedingungen der Kupplungsreaktion durch Hydrolyse intermediär freien Malondialdehyd liefern. Claisen⁶⁾ verwendete β -Äthoxy-acrolein-diäthylacetal, Mashio und Kimura¹⁰⁾ benutzten 1.1.3.3-Tetraalkoxy-propane (**1**) und in einem Patent¹¹⁾ wurden β -Dialkylamino-acroleine eingesetzt. Wegen der leichten Zugänglichkeit erweist sich die Gewinnung des Malondialdehyds (**2a**) aus seinen Tetraalkylacetalen **1** als besonders vorteilhaft.



Wie kinetische Untersuchungen zeigen, verläuft die Kupplungsreaktion mit dem Malondialdehyd-Anion **2b** optimal beim pH-Wert von 4–6¹⁰⁾. Bei den durch Anwesenheit elektronenziehender Substituenten schwach basischen aromatischen Aminen, die nur in stark saurer Lösung diazotierbar sind, hat sich folgende Darstellungsmethode bewährt: Das Diazoniumsalz wird mit Tetrafluoroborsäure als schwerlösliches Tetrafluoroborat ausgefällt, dieses in Wasser gelöst oder suspendiert und mit einer wässrigen Lösung von **2a** versetzt, die durch Hydrolyse von **1** mit verd. Salzsäure erhalten wurde. Nach diesem Verfahren wurden die in der Tabelle (S. 1070) aufgeführten substituierten Arylazomalondialdehyde mit Ausbeuten von meist über 80% in hoher Reinheit erhalten. Die gelben bis braunen kristallinen Verbindungen lösen sich in Wasser schwer, in organischen Lösungsmitteln mäßig bis gut. In Natriumcarbonatlösung lösen sie sich unter Farbvertiefung.

¹⁰⁾ F. Mashio und Y. Kimura, Nippon Kagaku Zasshi **83**, 303 (1962), C. A. **59**, 3841 (1963); ebenda **83**, 308 (1962), C. A. **59**, 3738 (1963).

¹¹⁾ Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen (Erf. H. Spänig und H. R. Hensel) Dtsch. Bundes-Pat. 947468 (1955), C. **1957**, 5705; s. auch Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-E. Müller), 4. Aufl., Bd. 10/3, S. 493, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965.

Struktur der Arylazomalondialdehyde

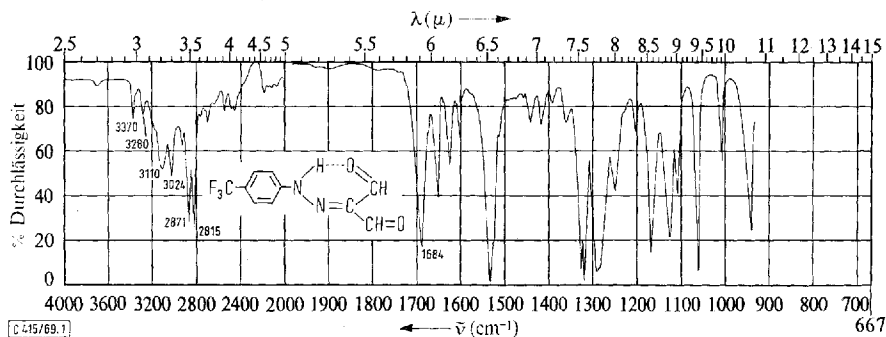
Arylazomalondialdehyde können in Lösung und in kristallisierter Form in einer der drei Azoformen **3a**–**c** oder als Phenylhydrazon **3d** vorliegen. Die Frage, welche Form in Lösung vorhanden ist, oder ob ein Gleichgewicht zwischen zwei oder mehreren dieser Formen vorliegt, war bisher ungeklärt¹²⁾. Folgende chemische und spektroskopische Befunde sprechen für das ausschließliche Vorliegen der durch N–H···O-Chelatbildung stabilisierten Phenylhydrazonform **3d**:

a) Arylazomalondialdehyde **3** geben im Gegensatz zu anderen β -Dicarbonylverbindungen keine Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid⁴⁾. Das spricht gegen das Vorliegen der Enolformcn **3b** und **3c**.

b) Der pK_s -Wert des Benzolazomalondialdehyds wurde auf optischem Wege in Methanol/Wasser (1:1) zu ca. 8.4 bestimmt. Dieser Wert ist für eine Lösung in reinem Wasser erfahrungsgemäß etwa um eine pK -Einheit zu erniedrigen. Damit ist dieser Wert immer noch größer als der pK_s -Wert des Malondialdehyds (4.65 bei 23° in Wasser¹³⁾), was auf das Vorliegen einer schwächeren NH-Acidität im Gegensatz zur OH-Acidität des Malondialdehyds deutet.

c) Das Massenspektrum des Benzolazomalondialdehyds weist neben dem Peak des Molekül-Ions (m/e 176) einen Basispeak von m/e 92 auf, der dem Bruchstück $C_6H_5-NH^+$ zugeordnet werden kann. Dagegen fehlt ein Bruchstück der Masse m/e 105 entsprechend $C_6H_5-N_2^+$ ¹⁴⁾.

d) Im IR-Spektrum des 4-Trifluormethyl-benzolazomalondialdehyds (Abbild. 1) fehlt die für enolisierbare β -Dicarbonylverbindungen mit α -Wasserstoffatom charakteristische breite Carbonylbande bei ca. 1610/cm. Man findet eine scharfe C=O-Valenzschwingung bei 1684/cm, zwei Aldehyd-CH-Valenzschwingungen bei 2815



Abbild. 1. IR-Spektrum des 4-Trifluormethyl-benzolazomalondialdehyds (0.003 m in CCl_4 , Schichtdicke 5 cm)

¹²⁾ Neuere Übersichten über Tautomeriegleichgewichte bei 2-Arylazo-1,3-dicarbonylverbindungen: ^{12a)} H. C. Yao, J. org. Chemistry **29**, 2959 (1964); ^{12b)} J. Elguero, R. Jacquier und G. Tarrago, Bull. Soc. chim. France **1966**, 2981; ^{12c)} J. Buckingham, Quart. Reviews **23**, 37 (1969).

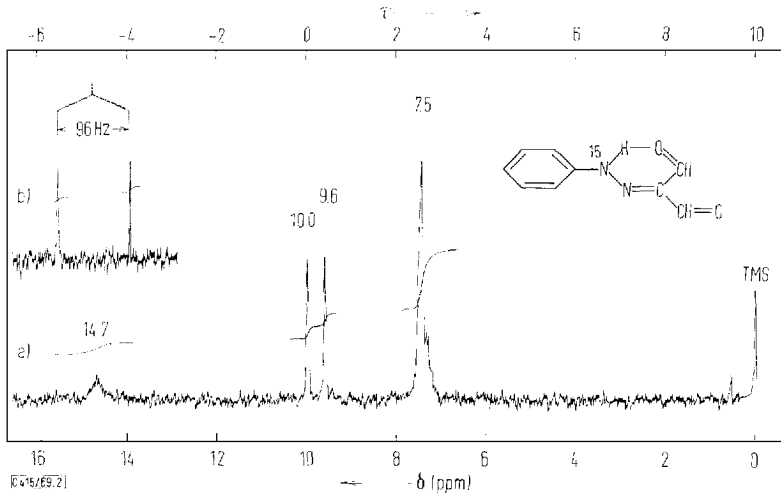
¹³⁾ T.-W. Kwon und B. M. Watts, J. Food Sci. **29**, 294 (1964), C. A. **61**, 7597 (1964).

¹⁴⁾ Allerdings ist zu beachten, daß das Molekül infolge der erheblichen Energiezufuhr in der Ionenquelle des Massenspektrometers bereits umgelagert werden kann, bevor es zerfällt.

und 2871/cm, zwei vermutlich aromatische CH-Valenzschwingungen bei 3024 und 3110/cm (deren breite Form durch Überlagerung einer NH-Schwingung hervorgerufen wird) und zwei Banden bei 3280 und 3370/cm.

Behandelt man die Tetrachlorkohlenstofflösung mit Deuteriumoxid, so verschwindet die Bande bei 3280/cm (Valenzschwingung einer chelatisierten OH-Gruppe), und die breiten Banden im Bereich der Aromatenschwingungen verlieren stark an Intensität (Verschwinden der Valenzschwingung einer chelatisierten NH-Gruppe). Verdünnen der Tetrachlorkohlenstofflösung ändert an der Intensität der NH- und OH-Banden relativ zu der anderer Banden nichts (intramolekulare Wasserstoffbrücken). Diese Befunde sind in Einklang mit der Annahme eines Gleichgewichts $3c \rightleftharpoons 3d$, das fast ganz auf der Seite von $3d$ liegt¹⁵⁾.

e) Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Benzolazolomalondialdehyds (Abbild. 2) erscheinen neben dem Multiplett der fünf aromatischen Protonen bei δ 7.5 ppm und dem Singulett des NH-Protons bei 14.7 ppm für die zwei Aldehydprotonen zwei Singuletts bei 10.0 und 9.6 ppm. Behandeln der Tetrachlorkohlenstofflösung mit Deuteriumoxid führt zum Verschwinden des Signals bei 14.7 ppm, dessen Lage bei so niedrigem Feld durch die Beteiligung des NH-Protons an einer intramolekularen Wasserstoffbrücke hervorgerufen wird. Da sich das NMR-Spektrum im Temperaturbereich von -30 bis 200° nicht ändert (Lösungsmittel: Deuteriochloroform und Hexachlorbutadien), ist diese Wasserstoffbrücke sehr stabil.



Abbild. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Benzolazolomalondialdehyds (a) und des $[\alpha\text{-}^{15}\text{N}]$ Benzolazolomalondialdehyds (b) in CCl_4 (60 MHz, Tetramethylsilan als innerer Standard)

Die magnetische Nichtäquivalenz der Aldehydprotonen steht sowohl mit $3c$ als auch mit $3d$ in Einklang. Einen strengen Beweis dafür, ob das Chelatproton am Stickstoff oder Sauerstoff der Chelatbrücke gebunden ist, liefert die Markierung

¹⁵⁾ Für die Hilfe bei Aufnahme und Interpretation der IR-Spektren sei Herrn Prof. Dr. H. Musso auch an dieser Stelle gedankt.

des dem Phenylkern benachbarten α -N-Atoms mit ^{15}N (Kernspin $I = 1/2$). Der isotoopen-markierte Benzolazomalondialdehyd **3** wurde durch Diazotierung von [^{15}N]Anilin mit nicht markiertem Isoamylnitrit und Kupplung mit Malondialdehyd gewonnen. Unter den milden Darstellungsbedingungen ist eine Umlagerung des Diazoniumsalzes unter Platzwechsel des ^{15}N -Atoms nicht zu erwarten^{16,17}. Das im ^1H -NMR-Spektrum des [α - ^{15}N]Benzolazomalondialdehyds (Abbild. 2) mit einer Kopplungskonstante von $J_{^{15}\text{NH}} = 96 \pm 1$ Hz auftretende Dublett mit dem Schwerpunkt bei 14.7 ppm ist nur mit dem N—H \cdots O-Chelat **3d** zu vereinbaren, bei dem das Chelatproton an das ^{15}N -Atom gebunden ist. Die Größe der Kopplungskonstanten und das Intensitätsverhältnis ^{15}N -Proton/aromatische Protonen von 1 : 5 bestätigen diese Zuordnung.

Da die Größe der ^{15}NH -Kopplungskonstanten mit der Bindungshybridisierung am Stickstoff nach der empirischen Gleichung $\% s = 0.43 \cdot J_{^{15}\text{NH}} - 6$ korreliert werden kann^{18,19}, folgt aus der Größe der gemessenen Kopplungskonstanten, daß das α -N-Atom von **3d** sp^2 -hybridisiert sein muß. ^{15}NH -Kopplungskonstanten von ca. 90 Hz sind charakteristisch für sp^2 -hybridisierte Stickstoffatome (z. B. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CNH}_2^+$, $J_{^{15}\text{NH}} = 92.6$ Hz¹⁸). Ähnliche Kopplungskonstanten wurden kürzlich für weitere tautomere ^{15}N -markierte Arylhydrazone gefunden^{20,21}.

Aus allen Ergebnissen a) bis e) folgt, daß die Arylazomalondialdehyde **3** in Lösung praktisch ausschließlich in der Phenylhydrazonform **3d** vorliegen und daher besser als *Mesoxaldialdehyd-2-phenylhydrazone* zu bezeichnen sind.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* danken wir für Unterstützung unserer Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

Die *Schmelzpunkte* sind korrigiert und wurden auf dem Kofler-Mikroheiztisch (Reichert, Wien) bestimmt. — Die *Elementaranalysen* führte Herr Dr. H. Klamberg, Marburg, aus. — Die *IR-Spektren* wurden mit dem Gerät Perkin-Elmer 421, die *UV-Spektren* mit dem Beckman DK-2, die *Massenspektren* mit dem Atlas CH-4 und die ^1H -NMR-Spektren mit dem Varian A-60 aufgenommen.

Malondialdehyd-Lösung (2a): 35.2 g (160 mMol) *1.1.3.3-Tetraäthoxy-propan* oder 26.3 g (160 mMol) *1.1.3.3-Tetramethoxy-propan* werden mit 40 ccm 0.5 *n HCl* geschüttelt, bis eine homogene gelbe Lösung entsteht (ca. 1—2 Std. auf der Schüttelmaschine).

Aryldiazonium-tetrafluoroborate: Darstellung nach Dunker, Starkey und Jenkins²².

¹⁶) E. S. Lewis und J. M. Insole, J. Amer. chem. Soc. **86**, 32 (1964); E. S. Lewis und P. G. Kotcher, Tetrahedron [London] **25**, 4873 (1969).

¹⁷) A. K. Bose und I. Kugajewsky, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2325 (1966).

¹⁸) G. Binsch, J. B. Lambert, B. W. Roberts und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **86**, 5564 (1964).

¹⁹) A. J. Bourn und E. W. Randall, Molecular Physics **8**, 567 (1964); M. R. Bramwell und E. W. Randall, Chem. Commun. **1969**, 250.

²⁰) V. Bekárek, K. Rothschein, P. Vetešnik und M. Večeřa, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 3711.

²¹) G. J. Lestina und T. H. Regan, J. org. Chemistry **34**, 1685 (1969).

²²) M. F. W. Dunker, E. B. Starkey und G. L. Jenkins, J. Amer. chem. Soc. **58**, 2308 (1936).

Dargestellte Arylazomalondialdehyde 3

-benzolazo- malondialdehyd	Schmp. (% Ausb.)	Aussehen	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		
				C	H	N
2,4-Dinitro-	260 – 265 ^{a)} (75)	orangefarbene Kristalle	C ₉ H ₆ N ₄ O ₆ (266,2)	Ber. 40.61 Gef. 40.37	2.27 2.50	– –
3-Chlor-	144 – 145 ^o (88)	goldgelbe Kristalle	C ₉ H ₇ ClN ₂ O ₂ (210,6)	Ber. 51.32 Gef. 50.82	3.35 3.23	– –
2,4,6-Trichlor-	116 ^o (93)	gelbe Prismen	C ₉ H ₅ Cl ₃ N ₂ O ₂ (279,5)	Ber. 38.67 Gef. 38.53	1.80 1.90	38.05 (Cl) 37.76 (Cl)
3,4,5-Trichlor-	174,5 – 175,5 ^o (98)	gelbe Kristalle ^{b)}	C ₉ H ₅ Cl ₃ N ₂ O ₂ (279,5)	Ber. 38.67 Gef. 38.47	1.80 2.01	10.02 10.01
2,3,4,5,6-Pentachlor-	147 ^o (56)	zitronengelbe Kristalle ^{c)}	C ₉ H ₃ Cl ₅ N ₂ O ₂ (348,4)	Ber. 31.03 Gef. 30.75	0.87 1.08	8.04 8.25
4-Fluor-	133 ^o (85)	gelbe Kristalle	C ₉ H ₇ FN ₂ O ₂ (194,2)	Ber. 55.67 Gef. 55.82	3.64 3.73	– –
2-Fluor-	95 ^o (88)	gelbe Kristalle ^{d)}	C ₉ H ₇ FN ₂ O ₂ (194,2)	Ber. 55.67 Gef. 55.64	3.64 3.92	14.43 14.41
4-Brom-	171 ^o (85)	goldgelbe Prismen	C ₉ H ₇ BrN ₂ O ₂ (255,1)	Ber. 42.38 Gef. 42.48	2.76 2.70	– –
2-Brom-	97 ^o (92)	gelbe Nadeln	C ₉ H ₇ BrN ₂ O ₂ (255,1)	Ber. 42.38 Gef. 42.13	2.76 2.74	10.98 10.92
2,4,6-Tribrom	158,5 – 159,5 ^o (35)	gelbe Kristalle ^{b)}	C ₉ H ₅ Br ₃ N ₂ O ₂ (412,3)	Ber. 26.18 Gef. 25.83	1.22 1.53	6.81 6.92
4-Jod-	195 ^o (50)	ockergelbe Kristalle	C ₉ H ₇ IN ₂ O ₂ (302,1)	Ber. 35.79 Gef. 35.32	2.34 2.38	– –
2-Jod-	116 ^o (82)	gelbe Nadeln	C ₉ H ₇ IN ₂ O ₂ (302,1)	Ber. 35.79 Gef. 35.50	2.34 2.45	9.27 9.50
4-Methoxy-	135 – 136 ^o (95)	rotbraune Prismen	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₃ (206,2)	Ber. 58.25 Gef. 58.18	4.89 5.16	13.59 13.55
3-Methoxy-	114 – 115 ^o (90)	rotbraune Kristalle	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₃ (206,2)	Ber. 58.25 Gef. 58.33	4.89 4.96	– –
2-Methoxy-	116,5 – 117,5 ^o (78)	gelborangefarb. Nadeln ^{b)}	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₃ (206,2)	Ber. 58.25 Gef. 57.95	4.89 4.78	13.59 13.59
4-Acetyl-	163 ^o (70)	gelbe Kristalle	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₃ (218,2)	Ber. 60.55 Gef. 60.72	4.62 4.82	– –
2-Acetyl-	150 ^o (82)	gelbe Nadeln ^{c)}	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₃ (218,2)	Ber. 60.55 Gef. 60.55	4.62 4.62	12.84 12.93
2-Benzoyl-	190 ^o (92)	gelbe Nadeln ^{c)}	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₃ (280,3)	Ber. 68.57 Gef. 68.64	4.32 4.33	9.99 10.23
4-Cyan-	195 ^o (80)	gelbe Kristalle	C ₁₀ H ₇ N ₃ O ₂ (201,2)	Ber. 59.70 Gef. 60.13	3.51 3.67	– –
3-Cyan-	163 – 164 ^o (60)	gelbe Kristalle	C ₁₀ H ₇ N ₃ O ₂ (201,2)	Ber. 59.70 Gef. 58.99	3.51 3.76	– –
2-Cyan-	150 – 151 ^o (90)	gelbe Prismen ^{b)}	C ₁₀ H ₇ N ₃ O ₂ (201,2)	Ber. 59.70 Gef. 59.31	3.51 3.75	20.89 20.99
4-Trifluormethyl-	151 ^o (74)	gelbe Kristalle ^{d)}	C ₁₀ H ₇ F ₃ N ₂ O ₂ (244,2)	Ber. 49.19 Gef. 49.12	2.89 2.95	11.47 11.39
3-Trifluormethyl-	115 ^o (98)	gelbe Kristalle ^{d)}	C ₁₀ H ₇ F ₃ N ₂ O ₂ (244,2)	Ber. 49.19 Gef. 48.91	2.89 3.01	11.47 11.49
2-Trifluormethyl-	75 – 76 ^o (77)	gelbe Kristalle ^{d)}	C ₁₀ H ₇ F ₃ N ₂ O ₂ (244,2)	Ber. 49.19 Gef. 49.05	2.89 3.03	11.47 11.31
3-Methyl-	122 ^o (70)	goldgelbe Kristalle	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₂ (190,2)	Ber. 63.15 Gef. 62.68	5.30 5.37	– –
2-Methyl-	102,5 – 103,5 ^o (75)	hellgelbe Nadeln	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₂ (190,2)	Ber. 63.15 Gef. 62.62	5.30 5.21	14.73 14.87
4-tert.-Butyl-	101,5 – 102,5 ^o (78)	gelbe Nadeln	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₂ (232,2)	Ber. 67.22 Gef. 67.14	6.94 6.86	12.06 12.54
3-tert.-Butyl-	74,0 – 74,5 ^o (84)	gelbe Kristalle	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₂ (232,2)	Ber. 67.22 Gef. 66.94	6.94 7.16	12.06 12.43
4-Sulfo-	198 – 200 ^o (96)	gelbe Kristalle ^{f)}	C ₉ H ₈ N ₂ O ₅ S (256,2)	Ber. 42.19 Gef. 42.65	3.15 3.52	– –
4-Trimethylammonio- (tetrafluoroborat) ^{g)}	220 ^o (50)	braunorange Kristalle ^{h)}	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₂]BF ₄ (321,1)	Ber. 44.89 Gef. 45.19	5.02 4.87	13.09 13.25

a) Lit.¹⁰⁾: 160 – 161^o.

b) Aus Benzol und Sublimation.

c) Reinigung durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Benzol).

d) Aus Aceton/Wasser und Sublimation.

e) Heißextraktion mit Äther und Sublimation.

f) Aus Eisessig und Heißextraktion mit Benzol.

g) Kupplung mit 4-Trimethylammonio-benzoldiazonium-bis-tetrafluoroborat²⁴⁾.

h) Aus Eisessig und Acetonitril.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Arylazomalondialdehyden 3: 150 mMol des Aryldiazonium-tetrafluoroborats werden in 500 ccm eiskaltem Wasser unter kräftigem Rühren gelöst oder suspendiert. Danach läßt man die wäßr. Malondialdehyd-Lösung rasch zulaufen und versetzt mit Natriumacetat, bis das Kupplungsprodukt als gelber Niederschlag ausfällt. Man rührt 2 Stdn. nach, filtriert, wäscht mit viel Wasser und trocknet. Ausb. meist 80 – 100%. Zur Reinigung wird aus Eisessig umkristallisiert und i. Hochvak. sublimiert (10^{-3} Torr/ca. 100°).

So wurden die in der Tab. aufgeführten Arylazomalondialdehyde hergestellt.

[α - ^{15}N]Benzoldiazonium-tetrafluoroborat: 500 mg (5.3 mMol) [^{15}N]Anilin²³⁾ (Anreicherungsgrad $96.8 \pm 0.1\%$) werden bei 0° mit 10 ccm 52proz. ätherischer Tetrafluoroborsäure²⁵⁾ versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und in einem Gemisch aus 7 ccm Eisessig und 7 ccm Dioxan bei 0° suspendiert. Man tropft 650 mg (5.6 mMol) Isoamylnitrit zu und rührt noch 30 Min. Das Diazoniumsalz wird mit 30 ccm Dioxan ausgefällt, filtriert und dreimal mit je 5 ccm Dioxan gewaschen.

[α - ^{15}N]Benzolazomalondialdehyd: Das [α - ^{15}N]Benzoldiazonium-tetrafluoroborat wird in 15 ccm eiskaltem Wasser suspendiert und rasch mit der äquimolaren Menge wäßr. Malondialdehyd-Lösung versetzt. Man fügt Natriumacetat bis zur Bildung eines gelben Niederschlages hinzu und rührt 1 Stde. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen, scharf getrocknet (655 mg; 70%) und bei 10^{-3} Torr/ 100° sublimiert: 410 mg (44%) gelbe Nadeln vom Schmp. $114 - 116^{\circ}$

$\text{C}_9\text{H}_8^{14}\text{N}^{15}\text{NO}_2$ (177.1) Ber. C 61.03 H 4.55 N 15.83 Gef. C 61.02 H 4.61 N 16.10

NMR (CCl_4), δ in ppm (Intensität): 7.5 (5); 9.6 (1); 10.0 (1); 14.7 (1), Dublett ($J_{^{15}\text{N}} = 96 \pm 1$ Hz), s. Abbild. 2.

²³⁾ Bezugsquelle: Isocommerz GmbH, Leipzig.

²⁴⁾ H. Meerwein, K. Wunderlich und K.-F. Zenner, Angew. Chem. **74**, 807 (1962).

²⁵⁾ K. Dimroth, K. Vogel und C. Reichardt, Org. Syntheses **49**, 121 (1969).