

³⁾ W. Krabbe, H. H. Böhlk und K. H. Schmidt, Ber. deutsch. chem. Ges. 71, 64 (1938).

der Formamidgruppe zugeordnet werden kann. Spektren, Analysen und Molekulargewichtsbestimmung von VI ergaben, daß sich aus I und II unter Wasser- und Ameisensäureabspaltung 1,1,5,5-Tetraphenyl-3-azapentadien-(1,4) (= VI) gebildet hatte:

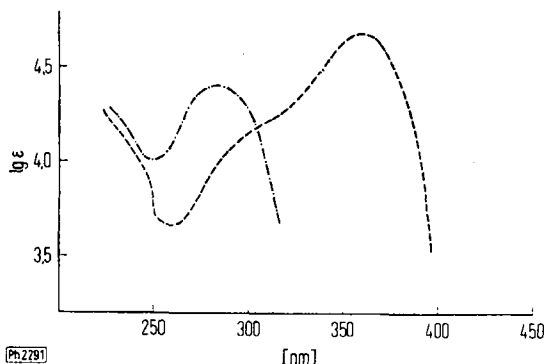
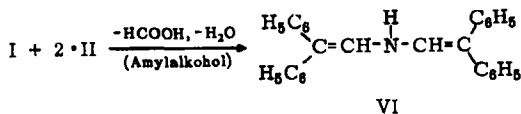
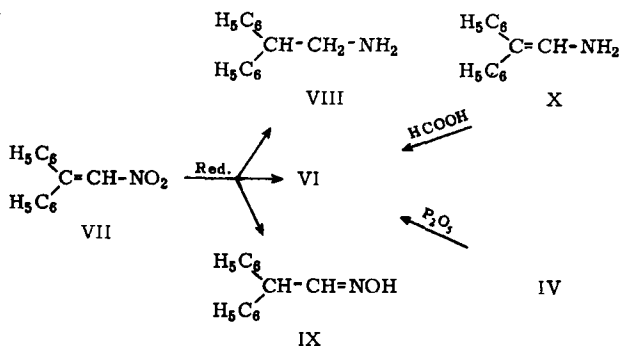


Abb. 1. UV-Spektren von 1,1-Diphenyl-2-formamido-äthen (III) (---, in Methanol) und 1,1,5,5-Tetraphenyl-3-aza-pentadien-(1,4) (VI) (—, in Diäthan)

Mit der Darstellung und Untersuchung des Dienamins VI haben sich verschiedene Autoren befaßt: Nach Lipp⁴⁾ entsteht bei der Reduktion von Diphenyl-nitroäthen (VII) mit Aluminium-Amalgam die Verbindung VI neben Diphenyl-aminoäthan (VIII) und

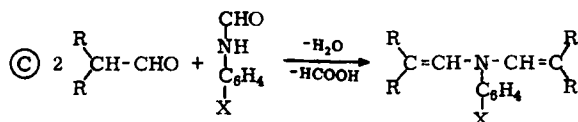


⁴⁾ P. Lipp, Liebigs Ann. Chem. 449, 15 (1926). E. P. Kohler und N. L. Drake hatten 1923 beim katalytischen Hydrieren von VII ein Reaktionsprodukt erhalten, das sie als zweifache Schiff'sche Base formulierten $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}[\text{N}=\text{CHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$, dem aber wahrscheinlich ebenfalls die Formel VI zuzuordnen ist: J. Amer. chem. Soc. 45, 1281 (1923).

Diphenyl-acetaldoxim (IX). *Krabbe* fand, daß das Dienamin VI aus dem Aminocarbinol IV durch Einwirkung von Phosphorpentoxid darstellbar ist⁵⁾ oder durch Zusatz von Ameisensäure zum Enamin X⁶⁾ 7).

Durch die beschriebenen Reaktionen (A) und (B) angeregt, haben wir die Umsetzung substituierter Acetaldehydabkömmlinge mit Formanilid-Derivaten untersucht. Dabei wurde neben der Schleppmittelmethode (= SM) in einigen Fällen auch Rückfluß-Erhitzen der Komponenten in Eisessig mit wenig Schwefelsäure (= Essigsäuremethode, EM) angewandt (Einzelheiten siehe 2)).

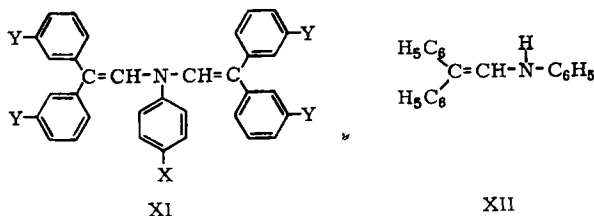
Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, gelingt es mit diesen beiden Methoden, eine Reihe von N-substituierten Dienaminen nach dem Reaktionsschema (C) darzustellen:



A. 1,1,5,5-Tetraphenyl-3-aza-pentadiene-(1,4)

1. Anilinderivate

Diphenylacetaldehyd- und Formanilidderivate reagieren nach der Schleppmittelmethode zu den Verbindungen XIa-e:



- XIa. X = H, Y = H⁸⁾ c. X = COOC₂H₅, Y = H
 b. X = H, Y = OCH₃ d. X = NO₂, Y = Cl e. X = NO₂, Y = H

Die UV-Spektren der gelben oder roten Verbindungen XIa-e zeigen (in Dioxan) Maximal-Absorptionen, die durch Substitution am Anilinring zum Sichtbaren verschoben werden:

⁵⁾ W. *Krabbe*, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1569 (1936).

⁶⁾ W. *Krabbe* und K. H. *Schmidt*, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 381 (1939).

⁷⁾ a) W. *Krabbe*, A. *Seher* und E. *Polzin*, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1892 (1941); b) A. *Spasov* und I. K. *Ivanov* isolierten VI aus einem Gemisch von II, Benzaldehyd und Ammoniak, Annu. Univ. Sofia, Fac. physico-math. 38, Livre 2, 85 (1941—1942) C. A. 42, 2586a (1948); c) R. *Kuhn* und F. A. *Neugebauer*, Mh. Chem. 94, 1 (1963), stellten VI aus Diphenylacetaldehyd und Ammoniak in Äther unter Zusatz von Essigsäure her.

⁸⁾ F. *Eiden* und B. S. *Nagar*, Naturwissenschaften 48, 599 (1961).

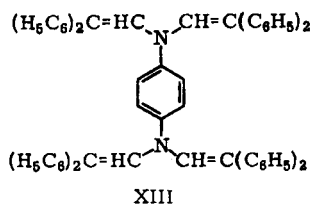
XI	λ max. [nm]
a	(365) 330
b	332
c	356
d	404
e	418

Bei den IR-Spektren (in KBr) von XIa-e fehlen NH-Banden im Bereich von 3300 cm^{-1} . Starke Absorptionsmaxima bei 1610 cm^{-1} sind C=C-Schwingungen zuzuordnen; je nach Substitution am Anilinring lassen sich Banden bei 1730 cm^{-1} (XIc) bzw. 1520 und 1330 cm^{-1} (XI d und e) beobachten. Ein bei der Umsetzung von II mit Formanilid zu erwartendes Reaktionsprodukt, das Enamin XII, wurde bei den hier beschriebenen Untersuchungen nicht isoliert, kann jedoch aus Diphenylacetaldehyd und Anilin nach der Schleppmittelmethode gewonnen werden und ist von XIa verschieden (siehe experimenteller Teil).

2. p-Phenylendiamin-Derivate

Diformyl-p-phenylendiamin setzt sich — den Analysen nach — mit vier Äquivalenten Diphenylacetaldehyd zu XIII um (EM):

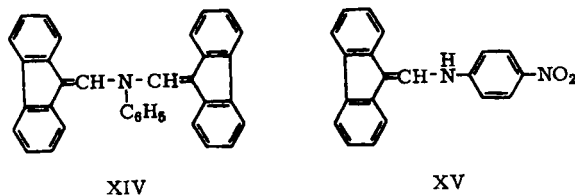
Das UV-Spektrum der schwerlöslichen tiefgelben Substanz zeigt (in Dimethylformamid) ein langwelliges Maximum bei 373 cm^{-1} ; IR-Spektrum: NH-Banden fehlen, starke Absorption bei 1610 cm^{-1} .



B. 1,1,5,5-Bis(biphenyl)-3-aza-pentadiene-(1,4)

1. Anilinderivate

Aus Formylfluoren und Formanilid (SM) entsteht XIV:



Bei der Reaktion von Formylfluoren mit p-Nitroformanilid ließ sich u. a. das Zwischenprodukt XV isolieren, das mit der aus Formylfluoren und p-Nitroanilin dargestellten Substanz⁹⁾ identisch ist.

⁹⁾ F. Eiden und B. S. Nagar, Arch. Pharmaz. 296, 548 (1963).

Das Fluorenderivat XIV zeigt ein langwelliges UV-Maximum bei 430 nm (Dioxan). Das ist im Vergleich zum Diphenylmethanderivat XIa eine erhebliche bathochrome Verschiebung (Abb. 2) und entspricht den bisherigen Erfahrungen [siehe ^{7c}) und ⁹)].

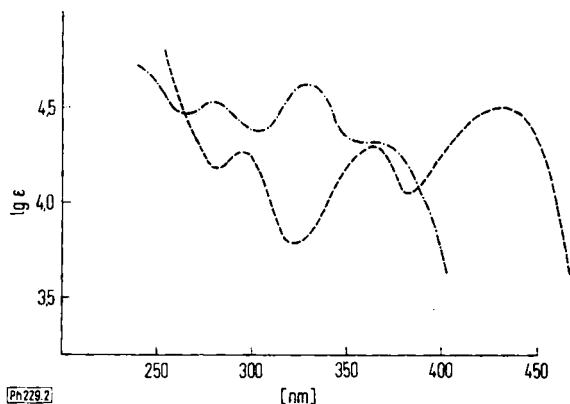
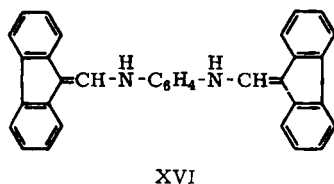


Abb. 2. UV-Spektren von 1,1,3,5,5-Pentaphenyl-3-aza-pentadien-(1,4) (XIa) (— — —) und 3-Phenyl-1,1,5,5-bis(biphenyl)3-aza-pentadien-(1,4) (XIV) (— — —). Lösungsmittel Dioxan

2. p-Phenylendiaminderivate

Sowohl nach der Schleppmittel- als auch der Essigsäuremethode entsteht aus Formylfluoren und Diformyl-p-phenylendiamin die gleiche Substanz, für die wir, ihrer Analysen und Spektren wegen, die Formel XVI vorschlagen.

Das UV-Spektrum der schwerlöslichen Substanz XVI hat ein Hauptmaximum bei 430 nm (Dioxan). IR-Spektrum: Banden bei 3400 und 1640 cm^{-1} .



Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

Schmp.: Linstrom- und Opfer-Schaum-Geräte (nicht korrigiert); UV-Spektren: M4 QII (Zeiss); IR-Spektren: 221 und 237 (Perkin Elmer); CH- und N-Analysen: Mikro-Automaten (Heraeus und Coleman) sowie mikroanalytisches Labor. I. Beetz, Kronach/Ofr.; Mol.-Gew.-Best.: Dampfdruckosmometer Knauer; Ausbeuteangaben: einmal umkristallisierte und getrocknete Substanzen.

N,N'-Diformyl-p-phenylendiamin

Darstellung nach *E. Wundt*¹⁰⁾, wie folgt variiert: 20 g p-Phenylendiamin wurden in 100 ml 50proz. Ameisensäure 3 Std. am Rückflußkühler erhitzt. Die beim Abkühlen ausfallende, violett gefärbte Substanz wurde aus viel Anisol umkristallisiert. Schmp. 212°, Ausbeute 85% d. Th.

Substanz Summenformel (Mol.-Gew.)	Methode	Schleppmittel Eigenschaften Ausbeuten	Analysen		
			Ber.: Gef.:	C	H N
III $C_{15}H_{13}NO$ (223,2)	SM	Benzol, farblose Kristalle (Benzol), Schmp. 174°, 57% d. Th.	80,72 81,00	5,83 6,31	6,27 6,40
VI $C_{23}H_{23}N$ (373,5)	SM	Amylalkohol, schwach gelbe Kristalle (Isobutanol), Schmp. 143—145°, 82% d. Th.	90,07 89,93	6,17 6,25	3,76 3,89
			Mol.-Gew. 370 (Dioxan)		
XIb $C_{38}H_{35}NO_4$ (569,7)	EM	schwach gelbe Kristalle (Dioxan), Schmp. 247°, 37% d. Th.	80,16 79,46	6,14 6,38	2,45 2,60
XIc $C_{37}H_{31}NO_2$ (521,6)	SM	Xylol, schwach gelbe Kristalle (Benzol), Schmp. 237°, 62% d. Th.	85,23 85,30	5,95 5,96	2,68 2,78
			Mol.-Gew. 512 (Dioxan)		
XId $C_{34}H_{22}Cl_4N_2O_2$ (632,3)	SM	Toluol, tief gelbe Kristalle (Dioxan), Schmp. 298°, 45% d. Th.	64,57 64,50	3,47 3,60	4,41 4,25
			Mol.-Gew. 617 (Dioxan)		
XIe $C_{34}H_{26}N_2O_2$ (494,5)	SM	Xylol, tief gelbe Kristalle (Dioxan), Schmp. 246°, 65% d. Th.	82,60 82,45	5,26 5,57	5,67 5,81
XII $C_{26}H_{17}N$ (271,3)	SM	Xylol, schwach gelbe, hygro- skopische Nadeln (Isobutanol), Schmp. 80—82°, 83% d. Th.	88,55 88,39	6,28 6,24	5,17 5,03
XIII $C_{62}H_{46}N_2$ (821,0)	EM	tief gelbe Nadeln (Dimethyl- formamid), Schmp. > 320°, 91% d. Th.	90,71 90,48	5,88 5,88	3,41 3,72
XIV $C_{34}H_{23}N$ (445,5)	SM	Xylol, gelbe Kristalle (Dimethylformamid), Schmp. 267°, 54% d. Th.	91,68 91,49	5,16 5,20	3,16 3,35
XVI $C_{34}H_{34}N_2$ (460,5)	SM oder EM	Amylalkohol, tief gelbe Nadeln (Nitrobenzol), Schmp. oberhalb 250° Zers., 88% d. Th.	88,69 88,13 88,28	5,21 5,49 5,67	6,10 6,09 6,25

¹⁰⁾ Ber. deutsch. Ges. 11, 826 (1878).