

Mit Quecksilbercyanid wurde aus dem Mercaptan das Mercaptid $[(\text{CH}_3)_3\text{CS}]_2\text{Hg}$ dargestellt; Schmp. 158.5—159°¹²⁾.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{S}_2\text{Hg}$. Ber. S 16.92. Gef. S 16.83.

Zur Kontrolle wurde aus dem *tert.*-Butyl-mercaptan und Chloressigsäure-anilid die entsprechende Sulfid-Verbindung, die, wie oben berichtet, aus dem Säurechlorid der *tert.*-Butyl-thioglykolsäure und Anilin erhalten wurde, dargestellt. 0.7 g Mercaptan wurden durch Zusatz der äquivalenten Menge Natronlauge in Wasser gelöst, mit 1.3 g Chloressigsäure-anilid in 15 ccm Alkohol versetzt und $1/2$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde der Alkohol abgedunstet und der Rückstand mit 20 ccm Wasser versetzt. Die entstandene Fällung wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 80—81° und Mischschmp. mit dem oben genannten Präparat 80—81°.

366. Fritz Kröhnke und Erich Börner: Über α -Keto-aldonitrone und eine neue Darstellungsweise von α -Keto-aldehyden¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. Juli 1936.)

Die Einwirkung von Aldehyden auf Acalkyl-cyclammoniumsalze hatte unter Abspaltung des Acalkyl-Restes zu Pyridinium-äthanolen geführt²⁾: $\text{R}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Hg}$. Ein komplizierteres und chemisch interessanteres Bild bietet nun die Einwirkung aromatischer Nitroso-Verbindungen. Sie wirken auf die genannten Salze ungleich energischer ein als Aldehyde, nämlich unter dem Einfluß von Alkali auch unter 0° augenblicklich, während diese zur vollständigen Umsetzung Tage und Wochen brauchen. Es wird dabei der Cyclammonium-Rest als tertiäre Base abgespalten, und auf Wasserzusatz fallen schön krystallisierte, gelbe oder rote Verbindungen aus, die mit Säuren glatt zu den α -Keto-aldehyden und Hydroxylaminen, durch Alkalien im wesentlichen zu α -Oxy-säuren und Azoxy-Verbindungen, teilweise aber komplizierter, zerlegt werden. Anfangs wurden diese Verbindungen nur bei Verwendung von *p*-Nitroso-dimethylanilin erhalten und nach der Summenformel, der roten Farbe und ihrer Entstehung als Azomethine (I) aufgefaßt. Als es aber gelang, auch das empfindliche, dunkelgelbe Reaktionsprodukt aus Phenacyl-pyridiniumbromid und Nitroso-benzol zu isolieren, zeigte es sich, daß es mit dem bereits lange bekannten, hellgelben Benzoyl-ameisensäure-anilid (II)³⁾ nicht identisch war. Deshalb hätte in ihm das Lactim (III) vorliegen können. Es scheint uns aber kaum zweifelhaft, daß die Lactim-Formel III dem Benzoyl-ameisensäure-anilid selbst zukommt. Denn nur diese Annahme erklärt seine hellgelbe Farbe und unsere weitere Feststellung, daß das *p*-Dimethylamino-anilid der Zimtsäure dunkelgelb, das der Cinnamyliden-essigsäure bereits rot-orange ist.

¹²⁾ Rheinboldt, Mott u. Motzkus fanden 159—160° (s. Fußn. 4).

¹⁾ Zugleich II. Mitteil. über Enolbetaine; I. Mitteil. vergl. B. 68, 1177 [1935].

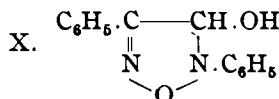
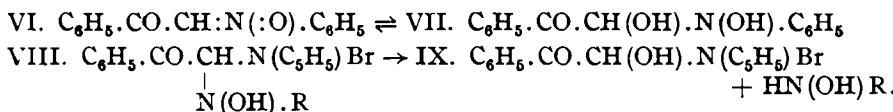
²⁾ B. 67, 656 [1934]; 68, 1351 [1935].

³⁾ E. Beckmann u. A. Köster, A. 274, 8 [1893].

- I. R.CO.C(OH):N.C₆H₄.N(CH₃)₂. II. R.CO.CO.NH.C₆H₅.
 III. R.CO.C(OH):N.C₆H₅.
 IV. C₆H₅.CH=CH—C(OH):N.C₆H₄.N(CH₃)₂.
 V. C₆H₅.CH:CH.CH:CH—C(OH):N.C₆H₄.N(CH₃)₂.

Wir formulieren diese Verbindungen daher nach IV bzw. V als Lactime und halten das Bestreben, fortlaufend konjugierte Doppelbindungen auszubilden, für die Ursache des Auftretens dieser Formen.

Gegen die Möglichkeit, daß sich die Verbindung aus Phenacyl-pyridiniumbromid und Nitrosobenzol vom Benzoyl-ameisensäure-anilid bzw. seinem Lactim (III) geometrisch unterscheidet, spricht der in beiden Fällen glatte, aber zu jeweils verschiedenen Produkten führende Verlauf der Spaltung. Die wahre Natur der in Rede stehenden Verbindung ergibt sich vielmehr durch folgende Versuche. Bei der Einwirkung von $n/10$ -Schwefelsäure auf die alkohol. Lösung der gelben Nitrosobenzol-Verbindung werden farblose Blättchen erhalten, deren Formel einen Mehrgehalt von einem Mol. Wasser aufweist. Dieses Hydrat entsteht nun auch in einfacher Weise aus Phenylglyoxalhydrat und Phenylhydroxylamin durch Zusammengeben in Chloroform; es erweist sich also als Hydrat eines Nitrons. Die Entziehung des Wassermoleküls zum gelben Nitron (VI) selbst gelingt unter bestimmten, schonenden Bedingungen. Deswegen und weil das Hydrat erst mit verd. Schwefelsäure aus dem Nitron entsteht, ist dieses Molekül wohl chemisch gebunden gemäß VII:



Mit der gleichen Geschwindigkeit wie aus Acalkyl-cyclammoniumsalzen und Alkali entstehen die Nitrone auch aus Enolbetainen ohne Alkali. Die Enolbetaine sind deshalb als Zwischenprodukte anzunehmen, und für ihre Umsetzung mit den Nitrosoverbindungen ergeben sich dieselben Möglichkeiten, wie sie bei der mit Säure-anhydriden diskutiert sind¹⁾; es bleibt dabei auch hier zunächst unentschieden, ob die Doppelbindung⁴⁾ oder das H-Atom der Enolbetaine verantwortlich ist. Man muß aber außerdem noch die Möglichkeit in Betracht ziehen, daß die Enolbetaine im Gleichgewicht stehen mit einer Form mit semipolarer Doppelbindung: R—C(O)=CH—N; \rightleftharpoons R—CO—CH—N⁺; was viele Reaktionen, zum Beispiel die „Säurespaltung“⁵⁾, gut erklären würde. Die rechtsstehende Form dürfte in solchen Verbindungen stabiler sein, in denen das H-Atom substituiert ist, und es könnte sein, daß sie hier sogar in den Krystallisaten vorliegt; die Einwirkungsprodukte von

⁴⁾ Über die Anlagerung aromatischer Nitroso-Verbindungen an Doppelbindungen vergl. Ingold, Journ. chem. Soc. London **125**, 87, 1456 [1924], ferner Alessandri, C. **1924** II, 1082.

⁵⁾ B. **66**, 604 [1933].

Alkali auf Desyl-cyclammoniumsalze unterscheiden sich tatsächlich durch ihre tiefviolette bis blaue Farbe auffällig von den anderen, meist gelben oder orangefarbenen Enolbetainen.

Es ist durch die Versuche festgestellt, daß Nitrosobenzol auf die Acalkyl-Gruppe am Stickstoff auch dann einwirkt, wenn Enolbetaine gar nicht auftreten können, doch ist die Geschwindigkeit dieser Reaktion viel geringer. So erhält man auch aus Phenacyl-piperidin und aus Phenacyl-triäthylammoniumbromid das Phenylglyoxal und ferner aus Phenacyl-pyridiniumbromid selbst, wenn man es ohne Alkali in Alkohol mit Nitrosobenzol mehrere Tage stehenläßt oder eine Zeitlang unter Rückfluß kocht. Hierbei reagiert also das als reaktionsfähig erkannte H-Atom der Methylengruppe zu der labilen Zwischenverbindung VIII; diese wird wohl nicht zum Nitronhydrat VII und Pyridin-Hydrobromid hydrolysiert, da ersteres nicht isoliert werden konnte, obwohl es dazu hinreichend beständig wäre, sondern zwischen der Gruppe $=\text{CH}-\text{N}(\text{OH})-$ zu Phenylhydroxylamin und dem Oxyketon IX, das schon früher bei der Bildung von Phenylglyoxal aus ω -Brom-phenacyl-pyridiniumbromid als Zwischenprodukt angenommen worden ist⁶⁾.

Entsprechend dieser Feststellung reagiert das Oxim des Phenacyl-pyridinium-perchlorats⁷⁾ ebenfalls mit Nitrosobenzol. Auch in diesem Fall wird der Pyridin-Rest abgespalten; aber es scheint kein Nitron zu entstehen, denn die erhaltene fast farblose Verbindung setzt sich zwar mit Hydroxylamin-acetat leicht zum *anti*-Phenylglyoxim um, ist aber äußerst resistent gegen starke Säuren. Es könnte deshalb ein Dihydrofuranan-Ring vorliegen, gemäß Formel X, doch soll diese Verbindung noch näher untersucht werden.

Für die beschriebenen Reaktionen wurden Nitrosobenzol und *p*-Nitroso-dimethylanilin herangezogen. Manche der damit erhaltenen Nitrone zersetzen sich beim Aufbewahren mehr oder minder schnell. Das Benzoyl-*N*-phenylnitron (VI) verschmilzt im Laufe einiger Wochen unter Aufblähen; aus dem harzigen Rückstand wurde bisher nur Benzoesäure isoliert; das Hydrat (VII) ist noch zersetzungsfähiger.

Die glatte Spaltung der α -Keto-aldonitrone schon durch *n*-Mineralsäuren in der Kälte zu α -Ketoaldehyden und Hydroxylaminen bietet nichts Auffallendes. Erwähnenswert ist nur, daß sich das *p*-Dimethylamino-phenyl-hydroxylamin⁸⁾ als viel unbeständiger erwies als die *m*-Dimethylamino-Verbindung⁹⁾; denn statt seiner wurden auch bei 0° bei der Spaltung mit *n*-Mineralsäuren nur *p*-Nitroso- und *p*-Amino-dimethylanilin gefaßt⁹⁾, außerdem eine Molekülverbindung von beiden, bestehend aus 2 Mol. Nitroso- und 1 Mol. Amino-Verbindung¹⁰⁾.

Die Spaltung der leicht zugänglichen α -Keto-nitronen durch Säuren erfolgt unter so milden Bedingungen und so vollständig, daß sie sich zur Darstellung

⁶⁾ B. 66, 1386 [1933].

⁷⁾ B. 68, 1186 [1935].

⁸⁾ O. Baudisch, B. 49, 205 [1916].

⁹⁾ Eine ganz ähnliche Beobachtung haben Barrow u. Thorncroft gemacht (Journ. chem. Soc. London 1934, 723); die engl. Autoren spalten aber ihre Verbindung, aus der sie das *p*-Dimethylamino-phenylhydroxylamin erwarteten, bei 100° mit konz. Salzsäure.

¹⁰⁾ Über ähnliche Molekülverbindungen des *p*-Nitroso-dimethylanilins vergl. C. Schraube, B. 8, 617 [1875].

von α -Keto-aldehyden verwenden läßt. Wir haben auf diesem Wege *p*-Jod-3,4-Dichlor- und *p*-Phenyl-phenylglyoxal erstmalig erhalten. Weitere Beispiele bringen die Versuche, aus denen auch hervorgeht, daß eine Isolierung der Nitrone für die Ketoaldehyd-Darstellung nicht nötig ist. — Ähnlich leicht wie Phenacyl-pyridiniumsalze reagieren auch Phenacyl-cholinium- und -isocholinium-salze mit Nitroso-Verbindungen, wobei man natürlich die gleichen Nitrone erhält; Chinolin bzw. Isochinolin lassen sich dabei in der berechneten Menge als Pikrate isolieren, während an Pyridin nur etwa die Hälfte zu finden ist; der Rest wird in noch nicht näher untersuchter Weise zu einer Verbindung verändert, die ein hochschmelzendes Pikrat gibt.

Für die Reaktionsweise der α -Ketoaldo-nitron besonders charakteristisch ist die Leichtigkeit, mit der der Rest R— $\ddot{N}=\text{O}$ abgespalten wird. Ein Spezialfall hierfür ist die Spaltung durch Säure. Aber auch Phenylhydrazin und Hydroxylamin verdrängen diesen Rest schon in der Kälte glatt; mit ersterem Reagens entsteht zunächst das Gemisch von α - und β -Phenylhydrazen des Phenylglyoxals, das übrigens eine schön rote Molekülverbindung mit konz. Schwefelsäure gibt. Weiterhin erhält man das Osazon. Daß Hydroxylamin-acetat schon in der Kälte einwirkt, läßt sich besonders leicht nachweisen, weil das entstehende Isonitroso-acetophenon eine äußerst empfindliche Reaktion mit 2-wertigem Eisen gibt¹¹⁾. Mit Anilin und *p*-Toluidin entstehen in Alkohol das Phenylglyoxal-dianil und das Phenylglyoxal-di-*p*-toluidid, wohl als Hydrate, Verbindungen, die durch Mischschmelzpunkte mit den aus den Komponenten erhaltenen verglichen wurden.

Nach dem beschriebenen Verfahren sind, wie wir nächstens zeigen werden, auch α -Keto-ketonitrone zugänglich.

Der „Deutschen Forschungsgemeinschaft“ danken wir ergebenst für die dem einen von uns (F. Kröhnke) gewährten Mittel, Frl. Ursula Weeden und Hrn. Hans-Wolf von Gratkowsky sowie ganz besonders Frl. Edith Schöne für ihre eifrige und erfolgreiche Mitarbeit. — Die Untersuchung über Keto-nitron wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Benzoyl-*N*-phenyl-nitron, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{N}(:\text{O})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$: Die bei 20° vereinten Lösungen von 3 g Phenacyl-pyridiniumbromid in 5 ccm Wasser und 1.15 g (1 Mol.) Nitrosobenzol in 50 ccm Alkohol kühlte man auf —10° bis —5° und gibt dazu 10.8 ccm (1 Mol.) eiskalte *n*-Natronlauge unter Umschütteln ziemlich rasch hinzu; hierbei tritt zuerst eine gelbe Trübung auf, dann ganz vorübergehend eine tief rotbraune Farbe; am Ende ist die Lösung hellgelb, die Temperatur um einige Grade erhöht. Die einsetzende Krystallisation wird durch langsame Zugabe eiskalten Wassers vermehrt; Abnutschen nach 2½ Stdn. (0°), Decken mit eiskaltem Wasser und Trocknen auf Ton: 1.85 g = 76.4% d. Th. In der Mutterlauge wird das Pyridin als Pikrat identifiziert (Ausbeute 40—50%); es befindet sich im Gemisch mit einem hochschmelzenden Pikrat (Schmp. etwa 240°), das noch nicht näher untersucht ist. — Das tiefgelbe α -Keto-nitron bildet aus 3—4 Tln. heißem absol. Alkohol dünne, meist gerade abgeschnittene Tafeln, Schmp. 109—110°;

¹¹⁾ F. Kröhnke, B. 60, 527 [1927].

unlöslich in Wasser und Petroläther, wenig löslich in Äther und heißem Ligroin, löslich in Chloroform und heißem Benzol; kein Verlust.

$C_{14}H_{11}O_3N$ (225). Ber. C 74.67, H 4.89. Gef. C 74.81, H 4.99.

Die Substanz wird nach einigen Wochen klebrig und verschmiert schließlich völlig unter Gasentwicklung; Bicarbonat-Lösung nimmt dann aus dem Harz Benzoesäure auf. Im Vakuum ist die Substanz beständiger. Wird die Einwirkung des Nitrosobenzols bei 20° vorgenommen, so ist die Ausbeute wesentlich geringer, und es entsteht reichlich hellbraunes Harz.

Spaltung durch Alkali: 0.5 g in 5 ccm kaltem Alkohol werden mit 2 ccm 4-n. Natronlauge versetzt: Rottfärbung und Erwärmung; nach Wasserzugabe wird ausgeäthert, wobei ein stark nach Isonitril riechendes Öl in den Äther geht. Die aus dem sauren Äther-Auszug bleibende Substanz schmilzt, aus Benzol umkristallisiert, allein und im Gemisch mit Mandelsäure bei 118—119° (60% d. Th.).

Zur alkalischen Spaltung wird das aus 65 Tln. Petroläther zu hellgelben, prismatischen Nadeln vom Schmp. 63—64° umgelöste Benzoylameisensäure-anilid in Alkohol mit n-Natronlauge erhitzt; Nachweis von Benzoyl-ameisensäure (Mischschmp. 63°) und von Anilin.

Benzoyl-N-phenyl-nitronhydrat (VII): Wird bei der Darstellung des gelben Nitrons nach erfolgter Umsetzung nicht Wasser, sondern $n/10$ -Schwefelsäure hinzugefügt und dann ausgeäthert, so erhält man 1.4 g farblose Blättchen, die, aus Chloroform mit Petroläther umgefällt, bei 88° schmelzen. Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Lösen des gelben Nitrons in Alkohol, Zugabe von $n/10$ -Schwefelsäure und Ausäthern sowie durch Eintragen von 5.7 g Phenylglyoxal-hydrat und 4 g frisch aus Chloroform mit Petroläther gefälltem Phenylhydroxylamin in 60 ccm Chloroform, Filtern und langsames Fällen mit 200 ccm Petroläther: 6 g. Schmp. in den reinsten Proben 90°; unlöslich in heißem Ligroin, Petroläther und Wasser, sehr leicht löslich in kaltem Aceton, Alkohol und Äther. Fehlingsche Lösung wird schon in der Kälte sofort reduziert; Kaliumferricyanid-Lösung oxydiert, namentlich heiß, rasch, desgleichen Eisen(III)-chlorid-Lösung und Kaliumpermanganat in Aceton (Nitrosobenzol-Geruch).

$C_{14}H_{13}O_3N$ (243). Ber. C 69.13, H 5.35, N 5.76.
Gef. (lufttrocken), 68.62, 69.40, „, 5.76, 5.48, „, 5.79.

Das Hydrat verliert im Vakuum über P_2O_5 bei 37° in 3 Stdn. unter Gelbfärbung das einem Mol. Wasser entsprechende Gewicht und schmilzt dann, nach Umfällen aus Chloroform und Petroläther, bei 108—109°, ebenso im Gemisch mit dem wasserfreien Nitron; beim Aufbewahren ist es noch weniger haltbar als das gelbe Nitron.

Umsetzung mit Phenylhydrazin: Aus dem gelben Nitron wird mit einem Mol. Phenylhydrazin in Alkohol durch 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade in der Druckflasche nach Ansäuern und Ausäthern das Gemisch von α - und β -Phenylhydrazen des Phenylglyoxals¹²⁾ erhalten (Ber. C 75.00, H 5.36. Gef. C 75.08, H 5.79). Dieses Gemisch entsteht auch aus dem Nitron-(hydrat) und 1 Mol. Phenylhydrazin in Äther durch Verdunstenlassen des Lösungsmittels und Abtrennen vom Phenylhydroxylamin mit verd. Schwefelsäure.

¹²⁾ E. Bamberger u. O. Schmidt, B. 34, 2001 [1901]; Sidgwick, C. 1921 III, 365; O. Dimroth, A. 438, 58 [1924], und zwar S. 65.

Das Phenylglyoxal-phenylhydrazen, sowohl das aus dem Keto-aldehyd wie das aus dem Nitron erhaltene, löst sich beim Übergießen mit wenig konz. Schwefelsäure rot auf; es erscheinen chromsäure-rote, federförmige Krystalle, Nadeln und Blättchen einer Molekül-Verbindung, die nach Zersetzen mit Wasser und Umkristallisieren aus Ligroin wieder das Phenylhydrazen liefert.

Beim Erwärmen von 1 g gelbem Nitron mit 1.1 g Phenylhydrazin in 5 ccm Eisessig auf 36° krystallisiert nach 2 Stdn. das Osazon des Phenylglyoxals aus: 76% d. Th. Tiefgelbe Nadeln aus 9 Tln. heißem Alkohol, Schmp. und Mischschmp. mit einer in gleicher Weise aus Phenylglyoxal erhaltenen Probe 152°¹³⁾.

Umsetzung mit Hydroxylamin: Durch kurzes Erhitzen von 1 g gelbem Nitron in 10 ccm Alkohol mit 0.31 g = 1 Mol. Hydroxylamin-Hydrochlorid und 0.6 g Natriumacetat in 3 ccm Wasser, nachfolgendes Versetzen mit Wasser und Äthern erhält man 75% d. Th. an Isonitroso-acetophenon, das durch seine empfindliche Reaktion mit Ferrosalzen erkannt wird¹⁰⁾. Die Identität von Schmp. und Mischschmp. = 128° (nach Umkristallisieren aus verd. Alkohol) zeigt, daß nicht etwa das Ketonoxim des Phenylglyoxals entstanden ist, das vermutlich auch die Fe⁺⁺-Reaktion geben wird. Tiefe Blaufärbung tritt bereits sofort nach Zugabe von Hydroxylaminacetat zur alkohol. Nitron-Lösung, Versetzen mit Wasser und Zugeben von Ferrosulfat-Lösung und etwas Alkali ein. Erwärmt man 1 g gelbes Nitron in 10 ccm Alkohol, 0.62 g Hydroxylamin-Hydrochlorid (2 Mol.) und 1.3 g Natriumacetat in 5 ccm Wasser auf 37°, versetzt nach 20 Stdn. mit Wasser und äthert aus, so erhält man 0.68 g anti-Phenylglyoxim; Schmp. aus wenig Alkohol + Petroläther 169—170°, Mischschmp. 170—171°¹⁴⁾.

Einwirkung von Anilin: 0.25 g gelbes Nitron und 0.2 g (2 Mol.) Anilin in 3 ccm Alkohol erhitzt man 1—2 Min. auf dem Wasserbade; das mit Wasser gefällte Öl verreibt man mit Ligroin unter Zugabe von wenig Alkohol, wobei es langsam krystallisiert; aus 10 Tln. Ligroin + 5 Tln. Benzol erhält man schwachgelbe, kleine Prismen vom Schmp. 97°; leicht löslich in kaltem Aceton; feine Nadeln aus Chloroform + Petroläther. Bei 65° über P₂O₅ im Vakuum verliert der Stoff langsam unter Vertiefung der gelben Farbe mehr als das einem Mol. Wasser entsprechende Gewicht unter teilw. Zers.

Phenylglyoxal-dianilhydrat, C₂₀H₁₈ON₂ (302). Ber. C 79.47, H 5.96, N 9.27. Gef. C 80.61, H 6.21, N 9.53 (lufttrocken, verbrannt mit PbCrO₄/K₂Cr₂O₇-Gemisch 9:1 im Schiffchen).

Auch das Ditoluididhydrat gibt zu hohe C-Werte, so daß vielleicht teilweise die wasserfreie Form vorliegt (ber. C 84.51 bzw. 84.61). Dieselbe Verbindung (Mischschmp.) erhält man aus Phenylglyoxalhydrat durch Erhitzen mit 2 Mol. Anilin in Alkohol auf dem Wasserbade zum kurzen Sieden, dann Zugabe von Wasser.

Das Di-p-toluididhydrat des Phenylglyoxals erhält man sowohl aus dem Keto-aldehyd durch kurzes Erhitzen mit 2 Mol. p-Toluidin in Alkohol auf dem Wasserbade oder ebenso aus dem gelben Nitron; aus Aceton oder Benzol oder 10 Tln. Alkohol krystallisieren feine, hellgelbe Nadeln, mäßig löslich in Äther, leicht löslich in Chloroform, Schmp. 118—119°. Die Substanz gibt keine FeCl₃-Reaktion. Kein Verlust bis 55°, bei 78° tritt unter Vertiefung

¹³⁾ v. Pechmann, B. 22, 2558 [1889].

¹⁴⁾ Russanow, B. 24, 3501 [1891].

der Farbe langsam ein größerer als der einem Mol. Wasser entsprechende Verlust ein.

$C_{22}H_{22}ON_2$ (330). Ber. C 80.00, H 6.67, N 8.48.
Gef. (lufttrocken) „, 81.04, „, 6.53, „, 8.60.

5-n. Mineralsäuren spalten schon in gelinder Wärme leicht in die Komponenten.

p-Dimethylamino-anil des Phenylglyoxals: Es entsteht durch Vereinigen der ber. Mengen Phenylglyoxal-hydrat und *p*-Amino-dimethyl-anilin in verd. Alkohol; orangerote, bronzeglänzende Blättchen aus 20 Tln. Ligroin vom Schmp. 88°; leicht löslich in den meisten organ. Mitteln, teils mit gelber, teils mit roter Farbe. Kein Verlust.

$C_{18}H_{16}ON_2$ (252). Ber. C 76.19, H 6.41, N 11.12.
Gef. „, 76.44, „, 6.61, „, 11.38.

n-Salzsäure spaltet schon in der Kälte in die Komponenten.

p-Dimethylamino-anilid der Cinnamyliden-essigsäure (V)¹⁵⁾: Aus 2 g Säurechlorid¹⁶⁾ und 2.7 g *p*-Amino-dimethylanilin (2 Mol.) in absolut. Äther, Auskochen der Fällung mit Wasser und Umkristallisieren aus verd. Alkohol; orangerote Nadeln vom Schmp. 205—207°.

$C_{19}H_{20}ON_2$ (292). Ber. C 78.00, H 6.85. Gef. C 77.71, H 7.03.

Entsprechend wird das *p*-Dimethylamino-anilid der Zimtsäure (IV) erhalten¹⁷⁾: gelbe Prismen aus 10 Tln. Alkohol vom Schmp. 174°.

$C_{17}H_{18}ON_2$ (266). Ber. C 76.69, H 6.77. Gef. C 76.34, H 6.84.

Durch Zugabe von 1 Mol. *n*-Natronlauge zur Lösung von je 1 Mol. Phenacyl-chinoliniumbromid und Nitrosobenzol in 25 Tln. 85-proz. Alkohol bei —5°, Versetzen mit Wasser, Ansäubern und Ausäthern werden 35% d. Th. an Phenylglyoxal-hydrat und aus der wässr. Mutterlauge nach Einengen und Fällen mit Pikrinsäure 91% d. Th. an Chinolin-pikrat vom Schmp. 203° erhalten. Der entsprechende Versuch mit Phenacyl-isochinoliniumbromid ergibt 70% d. Th. an Benzoyl-*N*-phenyl-nitron vom Schmp. und Mischschmp. 109° und aus der Mutterlauge 94% d. Th. an Isochinolin-pikrat vom Schmp. 222°. — Die Spaltung des Phenacyl-triäthylammoniumbromids¹⁸⁾ mit Nitrosobenzol und Natronlauge bei 0° ergibt außer Triäthylamin (Pikrat vom Schmp. 173°) 20% d. Th. an Phenylglyoxal-hydrat; die des Phenacyl-piperidin-Hydrobromids mit *p*-Nitroso-dimethylanilin und *n*-Natronlauge bei 20° 60% d. Th. an Keto-aldehyd neben Piperidin.

Benzoyl-*N*-(*p*-dimethylamino-phenyl)-nitron, $C_8H_5.CO.CH.N(:O).C_6H_4.N(CH_3)_2$: Die bei 20° vereinigten Lösungen von 2.8 g Phenacyl-pyridiniumbromid in 5 ccm Wasser und 1.5 g *p*-Nitroso-dimethylanilin (1 Mol.) in 50 ccm Alkohol werden sofort auf —4° abgekühlt und ziemlich rasch unter Umschütteln mit 10 ccm kalter *n*-Natronlauge versetzt, wobei Farbumschlag in tiefes Rot und Pyridin-Geruch auftritt. Die beginnende Krystallisation roter Blättchen wird durch Wasserzusatz vervollständigt; Ausbeute nach Decken mit kaltem Wasser und Trocknen auf Ton 2.6 g = 97% d. Th. Aus

¹⁵⁾ Dargestellt von Hrn. cand. chem. H. W. v. Gratkowsky.

¹⁶⁾ Borsche, Rosenthal, Meyer, B. **60**, 1136 [1927].

¹⁷⁾ Dargestellt von Frl. cand. chem. Ursula Weeden.

¹⁸⁾ B. **67**, 667 [1934]; die Substanz gibt ein Monohydrat vom Schmp. 68—70°.

5 Tln. Benzol schmale, eosinrote, stark elektrische Blättchen. Schmp. 110 bis 111°; wenig löslich in Wasser, Äther, Petroläther und Ligroin, leichter in warmem Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, leicht löslich in kaltem Alkohol, Aceton und Chloroform; kein Verlust bei 20°.

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ (268). Ber. C 71.64, H 6.02, N 10.45.

Gef. „, 71.49, „, 6.16, „, 10.54.

Mit Phenylhydrazin in heißem Alkohol erhält man Phenylglyoxal-phenylhydrazon bzw. -osazon.

Die Verbindung entsteht zum Beispiel auch aus Phenacyl-isochinoliniumbromid mit *p*-Nitroso-dimethylanilin und 1 Mol. Alkali, ferner ohne Alkali auch bei tiefer Temperatur sofort aus dem Enolbetaín des Phenacyl-pyridiniumbromids¹⁹⁾ in Alkohol mit Nitroso-dimethylanilin. Sie zersetzt sich beim Aufbewahren allmählich unter Schwärzung und Aufblähen; Bicarbonat entzieht dann Benzoesäure.

Zur Spaltung werden 2.3 g rotes Keto-nitron in 5 ccm Wasser suspendiert, im Schütteltrichter mit 20 ccm 5-*n*. Schwefelsäure versetzt, dann 6-mal mit je 20 ccm Äther extrahiert; die mit wenig Wasser gewaschenen Äther-Auszüge hinterlassen 1.18 g Phenylglyoxalhydrat in langen Nadeln = 90% d. Th. Bicarbonat-Lösung trennt eine geringe Menge Benzoesäure ab, entstanden durch „Säurespaltung“⁵⁾ des Phenacyl-pyridiniumbromids. Der Keto-aldehyd zeigt aus Chloroform + Petroläther den Schmp. 73°. Ähnlich verläuft die Spaltung mit 4 Tln. 2-*n*. Salzsäure, wobei im ersten Moment ein stechender Geruch auftritt. Bei 0° krystallisiert ein Gemisch von Phenylglyoxal-hydrat und salzaurem *p*-Nitroso-dimethylanilin (beim Aufstreichen auf Ton färbt sich der Nickelspatel violett). Äther entzieht der salzauren Lösung den Rest des Keto-aldehyds und etwas Benzoesäure; sie wird nun alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der Äther-Rest besteht aus *p*-Amino-dimethylanilin, identifiziert durch die Farbreaktion mit Brom zu Wursters Rot und als Dipikrat vom Schmp. 130° ($C_{20}H_{18}O_{14}N_8$, Ber. C 40.40, H 3.05; Gef. C 40.00, H 3.51), und, nach Entfernung der Hauptmenge der Base mit Petroläther, einer Molekülverbindung aus 2 Mol. *p*-Nitroso-dimethylanilin + 1 Mol. *p*-Amino-dimethylanilin. Sie bildet braune Blättchen von blauviolettem Oberflächenglanz, Schmp. 50—51°, Sintern ab 48°, leicht löslich in organischen Mitteln und Wasser, wohl unter teilweisem Zerfall in die Komponenten, umkrystallisierbar aus Petroläther.

$C_{24}H_{32}O_2N_6$ (436). Ber. C 66.05, H 7.39, N 19.28.

Gef. „, 65.61, „, 7.98, „, 19.21.

Diese Verbindung kann auch durch Vereinigen von 2 Mol. Nitroso-dimethylanilin mit 1 Mol. *p*-Amino-dimethylanilin in alkohol. Lösung erhalten werden (Schmp. u. Mischschmp. 50°).

Bei der Einwirkung von Alkali auf die alkohol. Suspension des roten Keto-nitrons erhält man einen Körper, vom Schmp. 223—225°, dessen Analyse auf $C_{14}H_{14}ON_2$ stimmt, außerdem Benzoesäure. Die sich hierbei abspielenden Vorgänge werden noch näher untersucht.

Die Einwirkung von Nitrosobenzol auf Phenacyl-pyridiniumbromid in verd. Alkohol bei 20° ohne zugesetztes Alkali schreitet nur langsam vorwärts, wobei ein großer Teil der Nitroso-Verbindung durch Übergang in Azoxybenzol der Reaktion entzogen wird. Nach 40 Std. erhält man durch

¹⁹⁾ B. 68, 1184 [1935].

Aufarbeiten etwa 12% d. Th. an Phenylglyoxal und Pyridin neben unverändertem Ausgangsbromid; das Nitron kann als Zwischenprodukt nicht gefaßt werden. — Selbst beim Rückflußerhitzen des Ansatzes ist nach 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. noch Nitrosobenzol vorhanden. Die Ausbeute an Keto-aldehyd beträgt dann etwa 15% d. Th.; die Identifizierung erfolgt als Osazon oder als Phenyl-chinoxalin = 2-Phenyl-1,4-benzodiazin (durch Erhitzen in alkohol. Lösung mit *o*-Phenylendiamin erhalten), Schmp. 78°; O. Hinsberg sowie O. Fischer und Mitarbeiter²⁰⁾ haben diese Verbindung auf anderem Wege dargestellt.

Nitroso-dimethylanilin wirkt auf Phenacyl-pyridiniumbromid in Alkohol ohne Alkali viel rascher ein als Nitrosobenzol; die dabei sich abspielenden Vorgänge wollen wir noch näher untersuchen.

Einwirkung von Nitrosobenzol auf das Oxim des Phenacyl-pyridinium-perchlorats: 1.24 g Perchlorat⁷⁾ in 20 ccm 50-proz. Alkohol und 0.44 g Nitrosobenzol in 10 ccm Alkohol werden bei 0° sogleich mit 4 ccm (1 Mol.) *n*-Natronlauge versetzt. Die beim Stehenlassen in offener Schale nach 18 Stdn. erhaltenen, schönen Krystallnadeln (0.4 g) bilden aus 10 Tln. gew. Alkohol lanzettförmige Blättchen, Schmp. 156° unter Gasentwicklung; keine Reaktion mit Fe(II)-Salz. Verlust über P₂O₅ bei 20°: 6%, ber. für 1 H₂O: 7%.

C₁₄H₁₂O₂N₂ (240). Ber. C 70.00, H 5.00, N 11.66.

Gef. „, 69.94, „, 5.05, „, 11.76.

Die Substanz ist unlöslich in heißem Ligroin und Petroläther, leicht löslich in Aceton, ebenso in heißem Eisessig, woraus dann Wasser den unveränderten Ausgangsstoff fällt; selbst durch Erhitzen mit Eisessig + konz. Schwefelsäure auf 100° wird sie nicht oder nur langsam verändert. — Durch 1-stdg. Erhitzen von 0.3 g Substanz in 7 ccm Alkohol mit 0.17 g (2 Mol.) Hydroxylamin-Hydrochlorid und 0.4 g Natriumacetat in 3 ccm Wasser in der Druckflasche auf dem Wasserbade, Versetzen mit Wasser und Äthern erhält man das *anti*-Phenylglyoxim¹⁴⁾ (Schmp. und Mischschmp. aus Alkohol + Petroläther 171°).

p-Brom-benzoyl-*N*-(*p*'-dimethylamino-phenyl)-nitron: Aus 1.8 g *p*-Brom-phenacyl-pyridiniumbromid in 20 ccm 50-proz. Alkohol und 0.75 g *p*-Nitroso-dimethylanilin in 25 ccm Alkohol mit 5 ccm *n*-Natronlauge bei 0° bis +2°, dann Zusatz von viel Wasser: 1.6 g = 92.5% d. Th.; aus 8 Tln. heißem Benzol orangebraune Blättchen und Prismen vom Schmp. 118°. Kein Verlust.

C₁₈H₁₆O₂N₂Br (347). Ber. C 55.53, H 4.36. Gef. C 55.44, H 4.82.

Die Spaltung durch Säuren ergibt 75% d. Th. an *p*-Brom-phenylglyoxalhydrat vom Schmp. 133—134°²¹⁾. — Das Nitron entsteht auch fast augenblicklich aus dem entsprechenden Enolbetain²²⁾ mit Nitroso-dimethylanilin in Alkohol ohne Alkali bei —7°.

p-Jod-benzoyl-*N*-(*p*'-dimethylamino-phenyl)-nitron: Aus 1.62 g *p*-Jod-phenacyl-pyridiniumbromid²³⁾ in 200 ccm Alkohol durch Zugabe von 0.6 g *p*-Nitroso-dimethylanilin in 25 ccm Alkohol, Abkühlen auf +3° und Versetzen mit 4 ccm *n*-Natronlauge; es entsteht zuerst eine harzige Fällung, die dann krystallisiert: 1.46 g. Schmp. 97°. Kein Verlust.

C₁₈H₁₅O₂N₂J (394). Ber. N 7.11. Gef. N 7.46.

²⁰⁾ A. 292, 245 [1896]; B. 39, 2243 [1906]; 41, 2350 [1908].

²¹⁾ Söderbaum, B. 26, 1015 [1893]; Kröhnke, B. 66, 1391 [1933].

²²⁾ B. 68, 1187 [1935].

²³⁾ B. 69, 934 [1936].

Die Spaltung mit *n*-Schwefelsäure liefert farblose Nadeln des *p*-Jod-phenyl-glyoxalhydrats vom Schmp. 137—138°.

$C_8H_6O_3J$ (278). Ber. C 34.53, H 2.52. Gef. C 34.65, H 2.65.

3.4-Dichlor-benzoyl-*N*-(4'-dimethylamino-phenyl)-nitron:

3.47 g 3.4-Dichlor-phenacyl-pyridiniumbromid²³⁾ in 100 ccm 50-proz. Alkohol werden bei 0° mit 1.5 g *p*-Nitroso-dimethylanilin in 50 ccm Alkohol, dann mit 10 ccm *n*-Natronlauge versetzt; die sogleich beginnende Krystallisation zinnoberroter, verwachsener Blättchen wird durch Wasserzugabe vervollständigt: 3.1 g = 92% d. Th.; aus 12 Tln. Benzol und etwas Petroläther erhält man hellbraune, schmale, zugespitzte Blättchen vom Schmp. 136—137°. Kein Verlust.

$C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2$ (337). Ber. C 56.97, H 4.15. Gef. C 56.69, H 4.21.

Durch Spaltung mit 5-*n*. Schwefelsäure und Ausäthern erhält man quantitativ das 3.4-Dichlor-phenyl-glyoxalhydrat; Nadeln aus viel heißem Wasser oder aus Chloroform + Petroläther vom Schmp. 82—84°.

$C_8H_6O_3Cl_2$ (221). Ber. C 43.44, H 2.71. Gef. C 43.21, H 2.88.

Das 2-Nitro-3.4-dichlor-benzoyl-*N*-(4'-dimethylamino-phenyl)-nitron, aus dem entsprechenden Enolbetain²⁴⁾ erhalten, bildet aus viel heißem Alkohol leuchtend orangefarbene Nadeln; Zers. um 140°.

$C_{16}H_{13}O_4N_3Cl_2$ (382). Ber. C 50.28, H 3.40. Gef. C 49.94, H 3.40.

p-Phenyl-benzoyl-*N*-phenyl-nitron, $C_6H_5(p).C_6H_4.CO.CH:N(O)C_6H_5$: Aus 3.54 g *p*-Phenyl-phenacyl-pyridiniumbromid²⁵⁾ in 60 ccm 84-proz. Alkohol und 1.07 g Nitrosobenzol in 20 ccm Alkohol mit 10 ccm *n*-Natronlauge bei +4° bis +10°, dann langsame Wasserzugabe: 2.55 g = 85% d. Th.; aus Chloroform + Petroläther, dann 25—30 Tln. heißem absol. Alkohol: schmale, tiefgelbe Prismen vom Schmp. 144°. Kein Verlust.

$C_{20}H_{15}O_2N$ (301). Ber. C 79.73, H 4.98. Gef. C 79.39, H 5.04.

Zur Darstellung des *p*-Xenyl-glyoxalhydrats löst man 0.93 g *p*-Phenylphenacyl-pyridiniumbromid in 50 ccm 50-proz. Alkohol, versetzt mit 0.38 g *p*-Nitroso-dimethylanilin in 5 ccm Alkohol und bei 20° mit 2.5 ccm *n*-Natronlauge. Warme, verdünnte Schwefelsäure fällt das Glyoxal in 90-proz. Ausbeute. Reinigung aus verd. Alkohol, Schmp. 117—121°; wenig löslich in Wasser, Äther und Chloroform, unlöslich in Petroläther

$C_{14}H_{13}O_3$ (228). Ber. C 73.69, H 5.31. Gef. C 73.32, H 5.64.

Dieses Glyoxal lässt sich auch nach dem früher beschriebenen Verfahren⁶⁾ durch Hydrolyse des *p*-Phenyl- ω -bromphenacyl-pyridiniumbromids in der Hitze erhalten; letzteres Salz wurde in 60-proz. Ausbeute aus der entsprechenden Phenacyl-Verbindung durch Bromieren in Eisessig dargestellt: farblose Prismen aus 9 Tln. Eisessig vom Schmp. 206° (unt. Zers.). Der negative Ausfall der „Chloranil-Reaktion“ bestätigt das Freisein vom Ausgangsstoff.

$C_{19}H_{15}ONBr_2$ (433). Ber. C 52.61, H 3.49. Gef. C 52.36, H 3.65.

Die Spaltung durch 1/2-stdg. Erhitzen mit 100 Tln. 20-proz. Alkohol ergibt 66% d. Th. an kleinen Nadeln des *p*-Xenyl-glyoxalhydrats. Aus diesem wurde durch Erhitzen mit *o*-Phenyldiamin in Alkohol das 2-*p*-Xenyl-

²³⁾ B. 68, 1189 [1935].

²⁵⁾ B. 66, 608 [1933].

1,4-benzodiazin (*p*-Xenyl-chinoxalin) gewonnen: farblose Nadeln aus Ligroin vom Schmp. 128°.

$C_{20}H_{14}N_2$ (282). Ber. C 85.11, H 5.00. Gef. C 84.98, H 5.02.

β -Naphthoyl-*N*-phenyl-nitron, $C_{10}H_7.CO.CH:N(O).C_6H_5$: Aus 0.85 g β -Naphthacyl-pyridiniumbromid²⁵⁾ in 12 ccm Alkohol durch Versetzen mit 2.5 ccm *n*-Natronlauge bei —4°: 0.69 g = 100 d. Th. Aus 7 Tln. heißem Alkohol dunkelgelbe Blätter vom Schmp. 101—101.5°. Kein Verlust bei 20°.

$C_{18}H_{13}O_2N$ (275). Ber. C 78.54, H 4.75. Gef. C 78.20, H 4.70.

Das α -Keto-nitron aus β -Naphthacyl-pyridiniumbromid und Nitroso-dimethylanilin krystallisiert nicht leicht. Die Lösung wird daher mit Wasser versetzt, angesäuert und 2-mal ausgeäthert. Der Äther-Rest liefert durch Lösen in wenig Alkohol, Eingießen in viel heißes Wasser und Filtrieren 30% d. Th. an farblosen Nadeln des β -Naphthyl-glyoxalhydrats²⁶⁾; aus 300 Tln. heißem Wasser feine Nadeln vom Schmp. 106—109°.

α -Keto-thiophenonyl-*N*-(*p*-dimethylamino-phenyl)-nitron; $C_4H_3S(\alpha).CO.CH:(N(O).C_6H_4N(CH_3)_2$: Aus 2.85 g Aceto-thienonyl-pyridiniumbromid²⁴⁾ in 5 ccm Wasser und 1.5 g Nitroso-dimethylanilin in 50 ccm Alkohol mit 10 ccm *n*-Natronlauge bei —4°, dann Zusatz von 20 ccm Wasser: 2.5 g = 91% d. Th.; aus 40 Tln. heißem Benzol dunkelrote, kuchenförmige Blättchen vom Schmp. 123°; kein Verlust.

$C_{14}H_{14}O_2NS$ (274). Ber. C 61.31, H 5.11, N 10.22.

Gef. .. 61.55, .. 5.26, .. 10.66.

Die Spaltung durch Säuren ergibt aus Äther 50% d. Th. an Nadeln des α -Thiophenyl-glyoxalhydrats vom Schmp. 88—89°; aus Chloroform + Petroläther feine Nadelaggregate, die mit rosanilinschweißiger Säure Rotviolett-Färbung geben, der Analyse nach aber nicht ganz rein sind.

(Trimethyl-acetyl)-*N*-(*p*-dimethylamino-phenyl)-nitron, $(CH_3)_3C.CO.CH:N(O).C_6H_4.N(CH_3)_2$: Aus 1.3 g Pinakolinyl-pyridiniumbromid²⁷⁾ und 0.75 g Nitroso-dimethylanilin in 10 ccm Alkohol (getrennt lösen!) bei +10° mit 5 ccm *n*-Natronlauge. Viel Wasser fällt ein Harz, das bei 0° langsam krystallisiert: 0.95 g. Man löst zur Reinigung in 3 Tln. kaltem Benzol, filtriert und fällt mit dem gleichen Volumen Petroläther gelbbraune, prismatische Nadeln, die sich nach einigen Tagen unter Geruch nach Trimethyl-essigsäure zersetzen. Schmp. 87—88°.

$C_{14}H_{20}O_2N_2$ (248). Ber. C 67.74, H 8.06.

Gef. (kein Verlust) .. 67.79, H 8.09.

²⁶⁾ Madelung u. Oberwegner, B. 65, 939 [1932]: Blättchen vom Schmp. 98°.

²⁷⁾ B. 68, 933 [1935].