

Hellmut Bredereck, Kurt Bühler, Klaus Posselt, Theobald Haug und Hanswalther Sonneborn

## Über den Einfluß von Salzen sekundärer Amine auf die Autoxydation von Aldehyden, insbesondere von Benzaldehyd

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 19. Dezember 1968)

Dibutylammoniumchlorid, -bromid und -azid hemmen zum Unterschied von Tetraalkylammoniumchloriden die Autoxydation von Benzaldehyd. Bei der Autoxydation in Gegenwart von Dibutylammoniumchlorid wurden als Reaktionsprodukte *n*-Butyraldehyd,  $\alpha$ -Chlor- und  $\alpha,\alpha$ -Dichlor-butyrinaldehyd,  $\alpha$ -Äthyl-zimtaldehyd, *p*-Benzoyl-benzaldehyd, *N*-Butyl- und *N,N*-Dibutyl-benzamid nachgewiesen. Ihre Bildung wird über das intermediär entstehende 1-Butylimino-butan erklärt.

Vor einigen Jahren fanden wir, daß die Autoxydation organischer Verbindungen durch Halogenide (in der Regel wurde Dibutylammoniumchlorid verwendet), insbesondere bei gleichzeitiger Anwesenheit von  $\text{Cu}^{2+}$  in Form von Kupferacetylacetonat, stark beschleunigt wird<sup>1)</sup>.

Ebenso erfährt die oxydative Anlagerung von Mercaptanen an Olefine zu  $\beta$ -Hydroxy-sulfoxiden durch Halogenide eine starke Beschleunigung<sup>2)</sup>.

Zu unserer Überraschung stellten wir nunmehr fest, daß die Autoxydation von Benzaldehyd durch Dibutylammoniumchlorid stark gehemmt wird<sup>3)</sup>.

Moureu, Dufraisse und Badoche<sup>4)</sup> erwähnten, daß Diäthylammonium- und Piperidinium-chlorid die Autoxydation von Acrolein hemmen.

Diese Befunde veranlaßten uns, der Ursache der Hemmung durch Dibutylammoniumchlorid nachzugehen. Zunächst stellten wir fest, daß ebenso wie durch Dibutylammoniumchlorid auch eine Hemmung durch Dibutylammonium-bromid und -azid erfolgt, nicht jedoch durch Dibutylammonium-perchlorat.

Aus der bei wechselnden Chlorid-Konzentrationen und verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Zeit erhaltenen Sauerstoffaufnahme (Abbild. 1–3) ist ersichtlich, daß bei geringer Chlorid-Konzentration nach einer Inhibierungsperiode

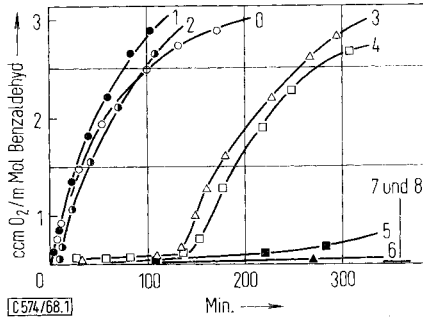
<sup>1)</sup> H. Bredereck, A. Wagner, R. Blaschke, G. Demetriades und K. G. Kottenhahn, Chem. Ber. **92**, 2628 (1959).

<sup>2)</sup> H. Bredereck, A. Wagner und A. Kottenhahn, Angew. Chem. **70**, 73 (1958); Chem. Ber. **93**, 2415 (1960).

<sup>3)</sup> Th. Haug, Diplomarb., Techn. Hochschule Stuttgart 1960; H. Sonneborn, Diplomarb., Techn. Hochschule Stuttgart 1961.

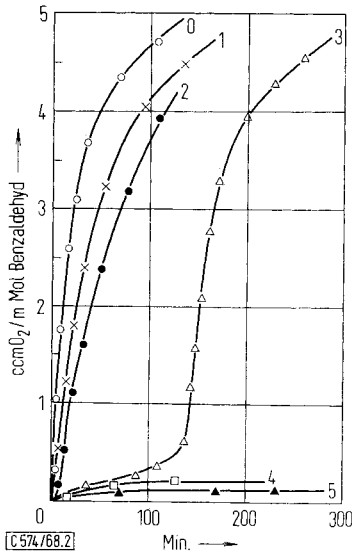
<sup>4)</sup> Ch. Moureu, Ch. Dufraisse und M. Badoche, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **183**, 408 (1926), C. **1926** II, 1818.

die Sauerstoffaufnahme stark ansteigt. Offensichtlich werden die hemmenden Substanzen während der Inhibierungsperiode in solche umgewandelt, die die Autoxydation nicht mehr behindern.



Abbild. 1. Autoxydation von jeweils 10 ccm Benzaldehyd bei 20° mit reinem Sauerstoff

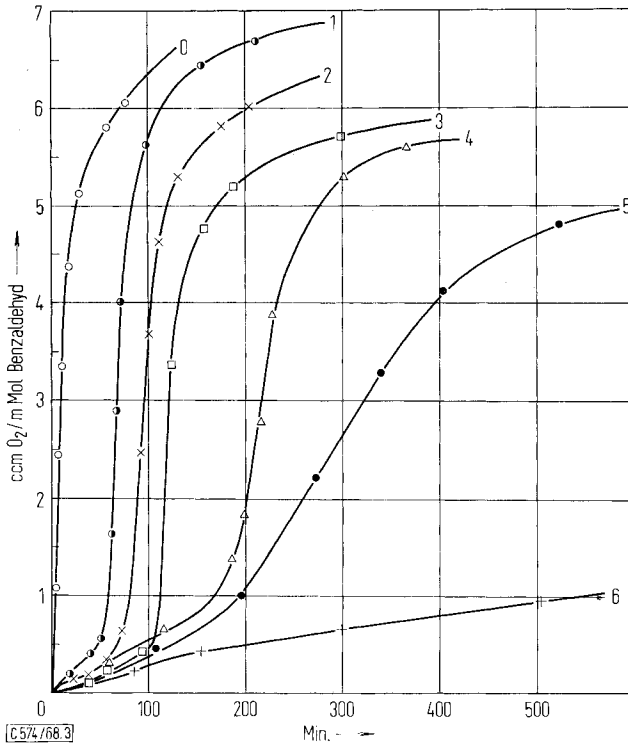
- (0) ohne Zusatz
- (1) mit 16.8 mg (7.9 mMol/l) Dibutylammonium-perchlorat
- (2) mit 10  $\gamma$  (0.006 mMol/l) Dibutylammonium-chlorid
- (3) mit 31  $\gamma$  (0.019 mMol/l) Dibutylammonium-chlorid
- (4) mit 52  $\gamma$  (0.031 mMol/l) Dibutylammonium-chlorid
- (5) mit 0.1 mg (0.060 mMol/l) Dibutylammonium-chlorid
- (6) mit 16.5 mg (10.0 mMol/l) Dibutylammonium-chlorid
- (7) mit 11.1 mg (5.3 mMol/l) Dibutylammonium-bromid
- (8) mit 8.6 mg (5.0 mMol/l) Dibutylammonium-azid



Abbild. 2. Autoxydation von jeweils 5 ccm Benzaldehyd bei 50° mit reinem Sauerstoff

- (0) ohne Zusatz
- (1) mit 52  $\gamma$  (0.063 mMol/l) Dibutylammonium-chlorid
- (2) mit 0.11 mg (0.13 mMol/l) Dibutylammonium-chlorid
- (3) mit 1.05 mg (1.27 mMol/l) Dibutylammonium-chlorid
- (4) mit 4.62 mg (5.58 mMol/l) Dibutylammonium-chlorid
- (5) mit 11.56 mg (13.95 mMol/l) Dibutylammonium-chlorid

Die Inhibierungsperiode zeigt eine Temperaturabhängigkeit. Vergleichbare Inhibierungsperioden erhielten wir bei Autoxydationsansätzen, die entsprechend der Temperaturerhöhung auch erhöhte Zusätze an Dibutylammoniumchlorid enthielten (s. z. B. Abbild. 1, Kurven 3 und 4, Abbild. 2, Kurve 3, und Abbild. 3, Kurve 4).

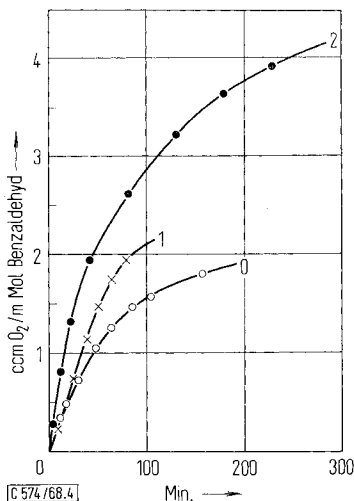


Abbild. 3. Autoxydation von jeweils 2 ccm Benzaldehyd bei 80° mit reinem Sauerstoff

- (0) ohne Zusatz
- (1) mit 3.3 mg (10 mMol/l) Dibutylammonium-chlorid
- (2) mit 4.3 mg (13 mMol/l) Dibutylammonium-chlorid
- (3) mit 9.9 mg (30 mMol/l) Dibutylammonium-chlorid
- (4) mit 29.8 mg (90 mMol/l) Dibutylammonium-chlorid
- (5) mit 39.7 mg (120 mMol/l) Dibutylammonium-chlorid
- (6) mit 59.6 mg (180 mMol/l) Dibutylammonium-chlorid

Nach Ablauf der Inhibierungsperiode entspricht die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme ungefähr der der ungehemmten Reaktion. Die Autoxydation von Anisaldehyd, Crotonaldehyd und n-Butyraldehyd erfährt in gleicher Weise eine Hemmung mit zunehmender Dibutylammoniumchlorid-Konzentration.

In Gegenwart der quartären Salze Tetramethylammoniumchlorid oder Dimethyloctadecyl-benzyl-ammonium-chlorid tritt keine Hemmung auf, vielmehr erfolgt wie bei anderen Autoxydationsreaktionen durch Chlorid eine Beschleunigung der Sauerstoffaufnahme (Abbild. 4). Die Hemmung der Autoxydation von reinem Benzaldehyd ist mithin nicht auf Chlorid allein zurückzuführen.



Abbild. 4. Autoxydation von jeweils 2 ccm Benzaldehyd bei 20° mit reinem Sauerstoff

- (0) ohne Zusatz
- (1) mit 2.3 mg (10.5 mMol/l) Tetramethyl-ammonium-chlorid
- (2) mit 7.35 mg (8.66 mMol/l) Dimethyl-octadecyl-benzyl-ammonium-chlorid

Die Tatsache, daß zum Unterschied von Dibutylammonium-chlorid, -bromid und -azid das Dibutylammonium-perchlorat nicht hemmt (s. o.), beweist, daß es auch nicht das Dibutylammonium-Kation allein ist, das die Hemmung verursacht, sondern andere, aus dem Zusammenspiel von Dibutylammonium-Kation und Chlorid- bzw. Bromid- oder Azid-Anion in Anwesenheit von Benzaldehyd und Sauerstoff entstehende Verbindungen.

Unsere weiteren Untersuchungen galten der Aufklärung der während der Inhibierungsperiode bzw. Autoxydation gebildeten Produkte. Hierzu autoxydierten wir zunächst 2 l Benzaldehyd, der 90 mMol/l Dibutylammoniumchlorid enthielt. Das Dibutylammoniumchlorid war mit  $^{36}\text{Cl}$  markiert, um den Cl-Gehalt der nach der Autoxydation isolierten Verbindungen durch Radioaktivitätsmessungen rasch bestimmen zu können. Die Autoxydation erfolgte mit reinem Sauerstoff bei 80° bis zu einer Sauerstoffaufnahme von 18 l. Dies entspricht der bis zum Ende der Inhibierungsperiode aufgenommenen Sauerstoff-Menge des in Abbild. 3, Kurve 4, dargestellten Autoxydationsansatzes, der ebenfalls 90 mMol Dibutylammoniumchlorid pro Liter Benzaldehyd enthielt. Nach Abbruch der Reaktion untersuchten wir das erhaltene Reaktionsgemisch und fanden neben Benzaldehyd und ca. 1% des eingesetzten Chlorids die folgenden Verbindungen durch Gaschromatographie:

n-Butyraldehyd,  $\alpha$ -Chlor- und  $\alpha,\alpha$ -Dichlor-butyraldehyd, Wasser und Kohlendioxid. Bei der destillativen Aufarbeitung des Ansatzes konnten wir außer den bereits angeführten Substanzen noch *N*-Butyl- und *N,N*-Dibutyl-benzamid,  $\alpha$ -Äthyl-zimtaldehyd und *p*-Benzoyl-benzaldehyd nachweisen bzw. isolieren.

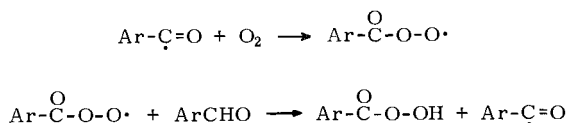
In einem weiteren Ansatz (10.5 l Benzaldehyd), der 340 mMol/l Dibutylammoniumchlorid enthielt und bei 70–90° bis zur Bildung von Benzoesäure autoxydiert wurde, konnten wir durch Kondensation des abziehenden Sauerstoffstromes und fraktionierte

Destillation  $\alpha,\alpha$ -Dichlor-butyaldehyd in Form seines Hydrats isolieren. Bei der fraktionierten Destillation des Ansatzes gelang uns auch der präparative Nachweis des  $\alpha$ -Chlor-butyaldehyds durch Umsetzung mit Thioharnstoff zum 2-Amino-5-äthyl-thiazol, das wir als Pikrat isolierten.

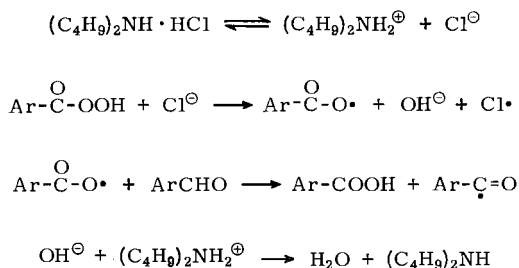
Aus einem weiteren, ca. 250 mMol/l Dibutylammoniumchlorid enthaltenden, ebenfalls bei 70—90° bis zur Bildung von Benzoesäure autoxydierten Ansatz von 4.1 l Benzaldehyd konnten wir aus dem nach Destillieren bei 60—61°/11 Torr zurückbleibenden Rückstand nach Abtrennen der Benzoesäure und fraktionierter Destillation  $\alpha$ -Äthyl-zimtaldehyd isolieren. Die Dünnschichtchromatogramme der Fraktionen zeigten in sehr geringen Mengen noch weitere Verbindungen, die jedoch nicht identifiziert wurden.

Die Bildung der nachgewiesenen Reaktionsprodukte kann wie folgt gedeutet werden:

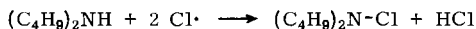
Bei der Autoxydation des Benzaldehyds entsteht bekanntlich in einer Kettenreaktion Benzopersäure<sup>5)</sup>:



Bereits früher hatten wir über den durch Chlorid katalysierten Zerfall von Hydroperoxiden berichtet<sup>6)</sup>. Entsprechend fanden wir einen Zerfall der Benzopersäure in Anwesenheit von Dialkylammoniumchlorid unter gleichzeitiger Oxydation des Chlorids zu atomarem Chlor<sup>7)</sup>:



Die Chlor-Atome reagieren mit dem Dibutylamin zu *N*-Chlor-dibutylamin:



<sup>5)</sup> G. Wittig, Angew. Chem. A **60**, 169 (1948).

<sup>6)</sup> H. Bredereck, A. Wagner, K. G. Kottenhahn, A. Kottenhahn und R. Blaschke, Angew. Chem. **70**, 503 (1958); H. Bredereck, A. Wagner, R. Blaschke und G. Demetriades, Angew. Chem. **71**, 340 (1959); H. Bredereck, A. Wagner, R. Blaschke, G. Demetriades und K. G. Kottenhahn, Chem. Ber. **92**, 2628 (1959); H. Bredereck, A. Wagner und K. Posselt, Chem. Ber. **93**, 1284 (1960).

<sup>7)</sup> G. Winkmann, Dissertat., Techn. Hochschule Stuttgart 1967.



Nachdem wir in der vorliegenden Arbeit über die Hemmung der Autoxydation von Benzaldehyd durch Dialkylammoniumhalogenide und die sich dabei abspielenden Reaktionen berichtet haben, befassen wir uns in einer nachfolgenden\*) Arbeit mit weiteren Versuchen zur Deutung des „Halogenideffektes“.

### Beschreibung der Versuche

Apparatur: Die Sauerstoffaufnahme bei konst. Druck wurde mit der unter 1. c.<sup>1)</sup> beschriebenen Apparatur gemessen.

Der aus einer Stahlflasche entnommene Sauerstoff wurde über festem Kaliumhydroxid getrocknet. Die in den Abbildungen angegebenen ccm Sauerstoff beziehen sich auf Normalbedingungen. Der untersuchte Benzaldehyd wurde unter hochgereinigtem Stickstoff nach 1. c.<sup>10)</sup> destilliert und unter Luftausschluß aufbewahrt. Die Katalysatoren wurden bei Mengen über 0.1 mg nach Abwiegen, bei Mengen unter 0.1 mg in Form einer 0.01proz. Lösung in Benzaldehyd dem Autoxydationsansatz zugegeben. Die gaschromatographischen Untersuchungen erfolgten in einem Beckman Gaschromatographen GC 2, (a) auf einer mit dem Molekularsieb 5Å gefüllten Säule, (b) auf einer mit Silikagel gefüllten Säule, (c) mit einer Apiezon L-Kolonne und (d) mit einer Silikonöl TK 055 Kolonne.

*Autoxydation von 2 l Benzaldehyd in Gegenwart von 90 mMol/l Dibutylammoniumchlorid:* Nach Füllen der Apparatur (4-l-Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Rückflußkühler und KPG-Rührer) mit Reinststickstoff wurde eine Suspension von 29.8 g (0.18 Mol = 90 mMol/l) Dibutylammoniumchlorid in 2 l Benzaldehyd (19.8 Mol) zugegeben. Das Dibutylammoniumchlorid — mit absol. Äther gewaschen und über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Paraffinschnitzeln i. Vak. getrocknet — enthielt 1 mg ( $6 \cdot 10^{-4}$  Mol) radioaktives Dibutylammoniumchlorid der spezif. Akt. 3  $\mu$ C <sup>36</sup>Cl/g. Beim Erwärmen der Suspension auf 80° unter gleichzeitigem Rühren und Durchleiten von Reinststickstoff bildete sich eine Lösung. Anschließend wurde getrockneter Sauerstoff bei 80° so in die Lösung eingeleitet, daß weder ein Über- noch Unterdruck entstand. Nach 12 Stdn. waren 18 l Sauerstoff (0.81 Mol = 0.96 ccm O<sub>2</sub>/mMol Benzaldehyd) aufgenommen.

Das Gas über dem Reaktionsgemisch wurde gaschromatographisch analysiert. Nach (a) wurden Stickstoff und Sauerstoff im Molverhältnis 9 : 1 nachgewiesen (aus der Bandenhöhe) und nach (b) Kohlendioxid zu 1.5 Vol.-%.

Zur Bestimmung der noch vorhandenen Cl<sup>-</sup>-Konzentration wurden 10 ccm der autoxydierten Lösung in 100 ccm Äthanol mit 0.01 n AgNO<sub>3</sub> potentiometrisch titriert. Der Verbrauch von 0.86 ccm entspricht einer Cl<sup>-</sup>-Konzentration von 0.86 mMol/l. Zur Bestimmung des durch Alkali verseifbaren Chlors wurden 10 ccm der autoxydierten Lösung in 50 ccm 1 n äthanol. KOH 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, vorsichtig mit konz. Salpetersäure angesäuert und mit 0.1 n AgNO<sub>3</sub> potentiometrisch titriert. Der Verbrauch von 8.5 ccm entspricht einer Cl<sup>-</sup>-Konzentration von 85 mMol/l.

Bei der gaschromatographischen Analyse von 20  $\mu$ l des autoxydierten Ansatzes mit Wasserstoff als Trägergas bei 130° nach (c) und (d) wurden 0.1% Wasser, 0.08% n-Butyraldehyd, 0.16%  $\alpha$ -Chlor-butyraldehyd und 0.47%  $\alpha,\alpha$ -Dichlor-butyraldehyd aufgrund ihrer Retentionszeiten identifiziert; ihre Konzentrationen wurden durch Vergleich mit den Bandenhöhen bekannter Lösungen von  $\alpha$ -Chlor- und  $\alpha,\alpha$ -Dichlor-butyraldehyd in Benzaldehyd<sup>11)</sup> bzw. im Falle des Wassers und n-Butyraldehyds nach 1. c.<sup>12)</sup> bestimmt.

\*) A. Wagner und G. Bühler, Univ. Stuttgart, in Vorbereitung.

10) R. Fricke und F. R. Meyer, Z. physik. Chem. **183** A, 177 (1938).

11) R. Kaiser, „Chromatographie in der Gasphase“, Teil IV, S. 207, Bibliographisches Institut Mannheim 1965.

12) R. Kaiser, ebenda, S. 115.

1.5 l der autoxydierten Lösung wurden i. Hochvak. bei einer Badtemp. von 30–35° fraktioniert, die erhaltenen drei Fraktionen sowie der Inhalt der Kühlfalle an der Ölpumpe wurden gaschromatographisch bei 130° nach (c) und (d) untersucht, außerdem wurden ihre Radioaktivitäten mit einem Tri-Carb-Scintillationszähler bestimmt:

	Menge ccm	Sdp. °C/Torr	Bestandteile in %	Radio- aktivität Imp./Min.
1. Fraktion	11	10–30/0.2	95 Benzaldehyd + 5 <i>α,α</i> -Dichlor-butylaldehyd	57
2. Fraktion	250	30–31/0.2	95.5 Benzaldehyd + 0.5 <i>α,α</i> -Dichlor-butylaldehyd	33
3. Fraktion	1000	30–31/0.2	99.9 Benzaldehyd	0
Inhalt der Kühlfalle				1131
a) spezif. leichtere Flüssigkeit	4		10 <i>α,α</i> -Dichlor-butylaldehyd + 90 Wasser	
b) spezif. schwerere Flüssigkeit	9		50 <i>α,α</i> -Dichlor-butylaldehyd + 10 <i>α</i> -Chlor-butylaldehyd + 20 <i>n</i> -Butylaldehyd + 20 Benzaldehyd	

Der nach der Hochvak.-Destillation zurückbleibende Rückstand (310 g gelbe mit farblosen Kristallen durchsetzte Flüssigkeit) wurde in 250 ccm Benzol suspendiert, der farblose Niederschlag abgesaugt und mit 200 ccm Benzol gewaschen, Ausb. 10.0 g Benzoesäure, Schmp. und Misch-Schmp. 119–121° (Lit.<sup>13</sup>): 121°).

Die benzol. Lösungen wurden an Kieselgel (Fa. Merck, 50 × 4.5 cm-Säule) zuerst mit 3 l Benzol, dann mit 2 l Methanol chromatographiert. Aufgefangen wurden Fraktionen von je 30–40 ccm, die gaschromatographisch untersucht wurden (Autoprep 705, Apiezon-Kolonne, 130°, Flammenionisationsdetektor).

Alle Fraktionen enthielten Benzoesäure. Die Fraktionen 121–127 enthielten ca. 22 g dunkles Öl, von denen 13 g i. Hochvak. fraktioniert wurden. Nach Abtrennen der 1. Fraktion vom Sdp.<sub>0.001</sub> 70–72° (farbl. Flüssigkeit mit Kristallen durchsetzt = Benzoesäure) wurde bei Sdp.<sub>0.001</sub> 80–95° 4 g gelbes Öl erhalten, das mit Toluol 1/1 verdünnt und mittels der präparativen Gaschromatographie (Autoprep, Apiezon-Kolonne, 200°, Flammenionisationsdetektor) aufgetrennt und IR-spektroskopisch identifiziert wurde als:

100 mg Benzoesäure, 1 g Öl = *N*-Butyl-benzamid und 1 g Öl = *N,N*-Dibutyl-benzamid.

Weitere 200 ccm des autoxydierten Ansatzes wurden i. Hochvak. destilliert, bei Sdp.<sub>0.006</sub> 20–24° ging Benzaldehyd über. Der Rückstand (15 g) wurde in 30 ccm Äther gelöst und viermal mit je 60 ccm 2 *n* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zur Entfernung von Benzoesäure ausgeschüttelt. Die äther. Lösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, der Äther am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand (6 g) i. Hochvak. destilliert. Bei Sdp.<sub>0.001</sub> 20–25° gingen nochmals 3 g Benzaldehyd über. Von dem Rückstand (3 g) wurde 1 g in 10 ccm Methanol mit 5 ccm einer 80° heißen Lösung von 1.0 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 5 ccm 50proz. Schwefelsäure versetzt. Der Niederschlag (1 g) wurde abgesaugt und mit 5 ccm Methanol gewaschen. 5 mg des Niederschlages wurden in 1 ccm Toluol gelöst und dünnschichtchromatographisch untersucht (Platten nach Stahl, Entwicklung mit Benzol/Hexan 1 : 1). Die erhaltenen 3 Substanzflecken wurden herausgekratzt und mit je 3 ccm Chloroform suspendiert. Aus den Extinktionen

<sup>13</sup>) A. Reissert, Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 2244 (1890).



der überstehenden Lösungen (gemessen mit einem Cary UV-Spektrographen) ergab sich folgende Zusammensetzung: 30% *p*-Benzoyl-benzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon ( $R_F = 0.2$ ), 50% Benzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon ( $R_F = 0.5$ ) und 20%  $\alpha$ -Äthyl-zimtaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon ( $R_F = 0.6$ ).

Außerdem wurden 0.6 g des erhaltenen 2,4-Dinitrophenylhydrazon-Gemisches aus 10 ccm Benzaldehyd umkristallisiert; hierbei resultierten 0.2 g rotes Pulver, das nach der dünnschichtchromatographischen Untersuchung (Platten nach Stahl, Benzol/Tetrachlorkohlenstoff 1:1 als Eluatiionsmittel) aus einem Gemisch an *p*-Benzoyl-benzaldehyd- und Benzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon bestand. 0.1 g des Gemisches wurden in 5 ccm Chloroform auf eine Kieselgelsäule (50 × 4.5 cm) gegeben und mit 2 l Benzol entwickelt. Die Fraktionen (jeweils 30–40 ccm) wurden am Rotationsverdampfer bei einer Badtemp. von 40–70° und bei 100 bis 120 Torr zur Trockne eingengt, der Rückstand aus Benzol umkristallisiert.

Aus den Fraktionen 36–47 wurden 30 mg Rückstand erhalten, der aus 2 ccm Essigester umkristallisiert wurde und ca. 15 mg gelbe Kristalle an *p*-Benzoyl-benzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon ergab, Schmp. und Misch-Schmp. 234–236°.

*p*-Benzoyl-benzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon: Aus 90 mg *p*-Benzoyl-benzaldehyd in 1 ccm Methanol und 200 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 0.4 ccm konz. Schwefelsäure und 2 ccm Methanol/Wasser (1:1) bei 30° und Umkristallisieren des roten Niederschlages nach Waschen mit 10 ccm Methanol aus 100 mg Essigester. Schmp. 235–237°.

$C_{20}H_{14}N_4O_5$  (390.3) Ber. C 61.54 H 3.62 N 14.35 Gef. C 61.28 H 3.45 N 14.20

Die bei der Umkristallisation erhaltene benzol. Mutterlauge bestand nach der dünnschichtchromatographischen Untersuchung aus einem Gemisch an *p*-Benzoyl-benzaldehyd-, Benzaldehyd- und  $\alpha$ -Äthyl-zimtaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon. 1 ccm hiervon wurde auf 8 Dünnschichtplatten (20 × 40 cm, 0.5 mm Kieselgel nach Stahl) aufgetragen und mit Benzol/Hexan (1:1) entwickelt. Die resultierenden Zonen wurden abgeschabt, im Soxhlet mit Äther extrahiert, die Ätherextrakte wurden zur Trockne eingengt. Es resultierten aus der Zone 1 ( $R_F = 0.2$ ) ca. 10 mg rote Kristalle an *p*-Benzoyl-benzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon, Schmp. und Misch-Schmp. 233–235°, und aus der Zone 3 ( $R_F = 0.6$ ) ca. 10 mg dunkelrote Kristalle an  $\alpha$ -Äthyl-zimtaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon, Schmp. und Misch-Schmp. 210–213°.

$\alpha$ -Äthyl-zimtaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon: Aus 160 mg  $\alpha$ -Äthyl-zimtaldehyd in 2 ccm Methanol und 400 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 0.8 ccm konz. Schwefelsäure und 2 ccm Methanol/Wasser (1:1) bei 30° und Umkristallisieren des roten Niederschlages nach Waschen mit 20 ccm Methanol aus 10 ccm Benzol, anschließend aus 40 ccm Essigester, Schmp. 208 bis 210°.

$C_{17}H_{16}N_4O_4$  (340.3) Ber. C 59.99 H 4.74 N 16.46 Gef. C 59.90 H 5.76 N 16.53

*Präparativer Nachweis von  $\alpha,\alpha$ -Dichlor- und  $\alpha$ -Chlor-butyrinaldehyd:* Eine Lösung von 10.5 l (11.02 kg, 105 Mol) Benzaldehyd und 591 g (3.57 Mol) Dibutylammoniumchlorid wurde bis zur vollständigen Lösung des Dibutylammoniumchlorids auf 80–100° erwärmt. Durch die Lösung wurde wie oben beschrieben gereinigter Sauerstoff geleitet — tagsüber bei 70–90°, nachts bei Raumtemp. — bis zum Ausfallen von Benzoesäure (6 Tage).

Der abziehende Sauerstoff wurde durch einen Kühler geleitet, das anfallende Kondensat fraktioniert destilliert. Bei Sdp.<sub>11</sub> 15–25° gingen 3 ccm Wasser und 7 ccm organische Phase über; letztere bestand nach der gaschromatographischen Untersuchung aus ca. 7%  $\alpha$ -Chlor- und ca. 40%  $\alpha,\alpha$ -Dichlor-butyrinaldehyd sowie ca. 53% Benzaldehyd.

Zum präparativen Nachweis von  $\alpha,\alpha$ -Dichlor-butyrinaldehyd wurde ein Teil der organischen Phase in Äther mit gesätt. Natriumhydrogensulfid-Lösung durchgeschüttelt, danach mit

Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers bildeten sich bei Sdp.<sub>40</sub> 25° im Kühler farblose Kristalle vom Schmp. 60–70°, die in Wasser und Äther sehr gut löslich sind. Das IR-Spektrum zeigte eine starke OH-Bande bei 3320/cm sowie eine schwache CO-Bande bei 1740/cm. Aufgrund dieser Banden sowie der Analyse handelt es sich um das *Hydrat des  $\alpha,\alpha$ -Dichlor-butyrinaldehyds*.

$C_4H_6Cl_2O \cdot H_2O$  (159.0) Ber. C 30.21 H 5.07 Cl 44.60 Gef. C 30.12 H 4.95 Cl 44.54

*Konstitutionsbeweis:* Der nach 1. c.<sup>14)</sup> dargestellte  $\alpha,\alpha$ -Dichlor-butyrinaldehyd ist nicht einheitlich und besteht aufgrund des Gaschromatogramms aus einem Gemisch von  $\alpha$ -Chlor- und  $\alpha,\alpha$ -Dichlor-butyrinaldehyd. Nach der gaschromatographischen Trennung erhält man  *$\alpha,\alpha$ -Dichlor-butyrinaldehyd*,  $n_D^{20}$  1.4430.

$C_4H_6Cl_2O$  (141.0) Ber. C 34.07 H 4.29 Cl 50.29 Gef. C 34.19 H 4.56 Cl 50.64

Die Verbindung ist sehr hygroskopisch, aus der Flüssigkeit scheidet sich beim Stehenlassen an der Luft das kristalline *Hydrat* aus, Schmp. und Misch-Schmp. 60–65°.

Der andere Teil (3 ccm) der bei Sdp.<sub>11</sub> 15–25° übergehenden organischen Phase wurde mit 3.0 g fein gepulvertem *Thioharnstoff* unter Rühren 4 Stdn. allmählich auf 100° erhitzt. Anschließend wurden bei Sdp.<sub>1</sub> 40–60° 0.5 ccm abdestilliert und der Rückstand — eine viskose Flüssigkeit — in 5 ccm Äthanol gelöst und mit 2.0 g *Pikrinsäure* versetzt. Nach längerem Stehenlassen fielen gelbe Kristalle aus (ca. 100 mg), die einen Schmp. von 170–180° zeigten. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. *2-Amino-5-äthyl-thiazol-pikrat* 205–206° (Lit.<sup>15)</sup>: 204°).

*Nachweis von  $\alpha$ -Äthyl-zimtaldehyd und N,N-Dibutyl-benzamid:* In einem 4-l-Dreihalskolben wurden 4326 g (4.12 l, 40.8 Mol) *Benzaldehyd* und 173 g (1.05 Mol) *Dibutylammoniumchlorid* unter Durchleiten von reinem *Sauerstoff*, wie oben beschrieben, bis zur Bildung von Benzoesäure (6 Tage, tagsüber bei 80°, nachts bei Raumtemp.) autoxydiert. 3 l der autoxydierten Lösung wurden bei 60–61°/11 Torr abdestilliert, der Rückstand — ca. 1 l dunkel gefärbte Flüssigkeit — wurde in Äther aufgenommen und zur Abtrennung von Benzoesäure mehrmals mit 2 n Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gewaschen. Die äther. Lösung wurde über Calciumchlorid getrocknet, zunächst der Äther und bei 16°/0.1 Torr die letzten Reste Benzaldehyd abdestilliert. Der Rückstand — ca. 150 ccm dunkel gefärbtes Öl — wurde i. Hochvak. fraktioniert destilliert: 1. Fraktion: 5 ccm gelbes Öl, Sdp.<sub>0.15</sub> 35–72°, 2. Fraktion: 20 ccm gelbes Öl, Sdp.<sub>0.05</sub> 70 bis 75°, 3. Fraktion: 30 ccm gelbes Öl, Sdp.<sub>0.12</sub> 90–108°.

Die Dünnschichtchromatogramme zeigten, daß alle 3 Fraktionen Gemische sind, in denen  *$\alpha$ -Äthyl-zimtaldehyd* (s. unten) und *N,N-Dibutyl-benzamid* durch chromatographischen Vergleich präparativ nachgewiesen werden konnten.

Aus 10 ccm der 2. Fraktion fielen beim Stehenlassen im Kühlschrank 1.2 g farblose Kristalle, die mit Semicarbazid-hydrochlorid in mit Natriumacetat gepufferter Lösung umgesetzt wurden. Ausb. 1.5 g, aus Methanol umkristallisiert 1.1 g  *$\alpha$ -Äthyl-zimtaldehyd-semicarbazon*, Schmp. 204–206°, nach nochmaligem Umkristallisieren aus Methanol Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Material 205–206° (Lit.<sup>16)</sup>: 196–197°).

$C_{12}H_{15}N_3O$  (217.1) Ber. C 66.30 H 6.96 N 19.35 Gef. C 66.21 H 6.99 N 19.43

Aus der 1. Fraktion wurden durch fraktionierte Kristallisation aus tiefsiedendem Petroläther bei –10° ca. 0.2 g chromatographisch reiner  *$\alpha$ -Äthyl-zimtaldehyd* isoliert, Schmp. 19 bis 21°,  $n_D^{20}$  1.5893 (Lit.<sup>16)</sup>:  $n_D^{20}$  1.5845).

<sup>14)</sup> H. Guinot und J. Tabuteau, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **231**, 234 (1950).

<sup>15)</sup> A. Krattiger, Bull. Soc. chim. France **1953**, 222, C. A. **48**, 1270 (1954).

<sup>16)</sup> R. J. Hoaglin, D. G. Kübler und R. E. Leech, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3069 (1958).

*Autoxydation von Benzaldehyd in Gegenwart von Diäthylammoniumchlorid:* Die Lösung von 11 l (11.55 kg, 109 Mol) *Benzaldehyd* und 1.02 kg (9.32 Mol) *Diäthylammoniumchlorid* wurde unter Durchleiten von reinem *Sauerstoff* (s. oben) 8 Tage autoxydiert — tagsüber bei 60–110°, nachts bei Raumtemp. Die autoxydierte Lösung wurde i. Vak. destilliert. Bei ca. 70°/300 Torr gingen 3 l Flüssigkeit über, die nochmals i. Vak. destilliert wurden. Hierbei ging bei 20–56°/11 Torr eine Flüssigkeit über, die sich in der mit Eis gekühlten Vorlage in 160 ccm Wasser und 90 ccm organische Phase trennte. Die wäßrige Schicht wurde ausgeäthert, der äther. Auszug mit der organischen Phase des Destillats vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde die zurückbleibende Flüssigkeit über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen bei Normaldruck fraktioniert. Zwischen 40–98° gingen 25 ccm über, die nach der gaschromatographischen Untersuchung *Wasser* und *Chloralhydrat*, sowie eine dritte, nicht identifizierte Verbindung enthielten.

Aus der bei 98–99° übergelenden Fraktion schieden sich im Liebig-Kühler farblose Kristalle ab (1.7 g), die einen Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. *Chloralhydrat* von 55–56° zeigen (Lit.<sup>17</sup>): Schmp. 55–57°; Lit.<sup>18</sup>): Schmp. 45–50°).

Der nach Abdestillieren von 3 l Flüssigkeit zurückbleibende Autoxydationsansatz bildete einen Kristallbrei und konnte nicht weiter destilliert werden. Nach Zugabe von 4 l Benzol wurde mit Natriumcarbonatlösung gewaschen, um die Benzoesäure abzutrennen; die benzol. Lösung wurde über Calciumchlorid getrocknet, das Benzol und der restliche Benzaldehyd wurden abdestilliert und der Rückstand (0.6 l schwarze Flüssigkeit) i. Hochvak. destilliert.

1. Fraktion: 10 g gelbes Öl, Sdp.<sub>0.1</sub> 80–81°, 2. Fraktion: 20 g gelbes Öl, Sdp.<sub>0.1</sub> 90–101°, 3. Fraktion: 200 g gelbes Öl, Sdp.<sub>0.1</sub> 115–120°.

Der Rückstand stellte eine bei 100° erweichende, bei Raumtemp. spröde Masse dar. Aufgrund der dünnschichtchromatographischen Untersuchung enthielten die ersten beiden Fraktionen vorwiegend *Zimtaldehyd* und *N.N-Diäthylbenzamid*, die 3. Fraktion *N.N-Diäthylbenzamid* und eine weitere, nicht identifizierte Verbindung.

1.0 g der 1. Fraktion wurde mit schwefelsaurer Lösung von 2.4-Dinitrophenylhydrazin in Äthanol versetzt und der ausfallende Niederschlag (ca. 1.0 g) zunächst aus Dioxan, danach aus Essigester umkristallisiert, Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. *Zimtaldehyd*-2.4-dinitrophenylhydrazon 251–252° (Lit.<sup>19</sup>): 248°).

In die Lösung von 22.5 g der 3. Fraktion in 100 ccm absol. Äther wurde unter Rühren und Eiskühlung durch konz. Schwefelsäure getrocknetes *Bortrifluorid* eingeleitet. Der ausfallende Niederschlag (10.5 g farblose Kristalle) wurde unter Feuchtigkeitsausschluß auf einer Glasfritte abgesaugt und mit absol. Äther gewaschen. 200–300 mg der sehr hygroskopischen Kristalle wurden in ein Analysenröhrchen gefüllt und in der Trockenpistole über Phosphor-pentoxid bei 10 Torr getrocknet. Das Röhrchen wurde zugeschmolzen und der Schmp. der Kristalle in einem Glycerinbad bestimmt, Schmp. 105–106° (Lit.<sup>20</sup>): 99–102° für *N.N-Diäthylbenzamid · Bortrifluorid*).

<sup>17</sup>) L. Kofler und A. Kofler, Thermo-Mikro-Methoden, 3. Aufl., S. 392, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1954.

<sup>18</sup>) G. Schill, Svensk farmac. Tidskr. **53**, 165 (1949), C. A. **43**, 6065 (1949).

<sup>19</sup>) O. L. Brady, J. chem. Soc. [London] **1931**, 758.

<sup>20</sup>) R. Gompper und P. Altreuther, Z. analyt. Chem. **170**, 205 (1959), C. A. **54**, 4483 (1960).