

4,127 mg Subst. gaben 9,780 mg CO₂ und 1,531 mg H₂O
 11,347 mg Subst. verbrauchten nach *Kjeldahl* 6,890 cm³ 0,01-n. NaOH
 $C_{27}H_{23}O_7N_3$ Ber. C 64,66 H 4,63 N 8,41%
 (501,49) Gef. „ 64,67 „ 4,15 „ 8,50%

Die Stickstoffbestimmung nach *Dumas* funktioniert bei Nitronen nicht zuverlässig.

Frau *E. Abisch*, sowie den Herren *J. Binkert*, *R. Moesch*, *E. Weiss* und *O. Weissbach* danken wir für die Herstellung einzelner Präparate. Die Analysen wurden in unserem Mikrolabor (Leitung *E. Thommen*) ausgeführt. Die Mikro-*Kjeldahl*-Bestimmung verdanken wir Herrn Dr. *W. Schoeniger* der Firma *Sandoz AG.*, Basel.

Zusammenfassung.

Die N-Alkyl-N-aryl-hydroxylamine liessen sich zu den Nitronen aliphatischer Aldehyde dehydrieren, die auch durch direkte Kondensation von Aldehyd und Arylhydroxylamin gewonnen werden konnten.

Es werden Nitronreaktionen beschrieben, welche eine 1,3-Addition an die Nitrongruppe vermuten lassen.

Bei dem Cinnamal-N-phenylnitron konnte die Nitrongruppe durch Malonsäure, unter Bildung von Cinnamalmalonsäure, verdrängt werden.

Die in den Nitronen geschützte Aldehydgruppe gestattete die α -Methyl- bzw. α -Methylengruppe mit anderen Aldehyden zu α , β -ungesättigten Aldehydnitronen zu kondensieren. So wurden p-Nitrocinnamal-N-phenylnitron (IVc), Cinnamal-N-phenylnitron (IVa), o-Chlor-cinnamal-N-phenylnitron (IVb) und α -Carbäthoxy-p-nitrocinnamal-N-phenylnitron (V) und daraus die entsprechenden Aldehyde selbst erhalten.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

221. Ein spezifisches Reagens für Aldehyde¹⁾

von **G. Ed. Utzinger²⁾** und **F. A. Regenass.**

(12. VIII. 54.)

Die in der organischen Analyse bisher verwendeten Carbonylreagenzien reagieren alle sowohl mit Aldehyden als auch mit Ketonen. Wollte man die beiden Gruppen voneinander trennen, so war man darauf angewiesen, die in der Regel leichtere Spaltbarkeit der Ketonderivate auszunutzen. Besonders die Betainhydrazone, z. B. die Reaktionsprodukte von Aldehyden oder Ketonen mit den Reagenzien P oder T von *Girard & Sandulesco*³⁾, sind durch sehr verschiedene Beständigkeit gegenüber verdünnter Mineralsäure gekennzeichnet⁴⁾. Wir glaubten nun, unter den Aryl-hydroxylaminen ein selektives

¹⁾ Über dieses Thema wurde auszugsweise am Chemikertreffen in Innsbruck (30. März bis 3. April 1953) vorgetragen. Siehe *Angew. Ch.* **65**, 264 (1953).

²⁾ Zur Zeit University of California, Dep. of Chemistry, Berkeley, Calif., USA.

³⁾ *A. Girard & G. Sandulesco*, *Helv.* **19**, 1095 (1936).

⁴⁾ *E. Lederer & G. Nachmias*, *Bl.* **1949**, 400.

Aldehydreagens¹⁾ finden zu können, da eine Reaktion zwischen Arylhydroxylamin und Keton bis jetzt nicht bekannt ist.

Die Kondensationsfähigkeit verschiedener Aldehyde ist unter dem Einfluss der Hydrolysegeschwindigkeit, der Polarität der Carbonylgruppe, sterischer Hinderung und der Molekülgrösse stark abgestuft. Die Abstufung ist derart, dass reaktionsfähige Ketone mit verschiedenen Carbonylreagenzien leichter reagieren als träge Aldehyde.

Verschiedene Autoren²⁾ haben versucht, Aldehyde und Ketone in Reihen abnehmender Reaktionsfähigkeit zu ordnen, doch liess sich eine für alle Reagenzien gültige Reihe nicht finden. Eine Reihenfolge für die Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Carbonylreagenzien andererseits ist nicht bekannt.

Die Kondensationsprodukte verschieden substituierter Arylhydroxylamine mit Aldehyden, die Nitrone, erwiesen sich jedoch deshalb als ungeeignet, weil diese, wahrscheinlich infolge 1,3-Anlagerungen an die Nitrongruppe, leicht in schwerlösliche, hochschmelzende und nicht spaltbare Produkte übergehen.

Eine Substanz mit den gewünschten Eigenschaften fanden wir jedoch im *N,N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin, das über *p*-Nitrosodimethylanilin leicht zugänglich ist. *p*-Dimethylaminoanile (die Reaktionsprodukte des Dimethyl-*p*-phenylendiamins mit Aldehyden) sind in 20–30-proz. Essigsäure löslich und können auf diese Weise von Ketonen und anderen Neutralstoffen getrennt werden. Ausnahmsweise schwer lösliche Anile, wie dasjenige des *p*-Nitrobenzaldehydes, kristallisieren besonders gut. Alle *p*-Dimethylaminoanile aromatischer Aldehyde kristallisieren auffallend leicht und schön, so dass sie zugleich zur Charakterisierung der Aldehyde dienen können³⁾. Man erhält die Hauptmenge der Kondensationsprodukte als Kristallisat und muss nur wenig aus den in Äther oder Essigester aufgenommenen Mutterlaugen als essigsäure Lösung abtrennen. Beim Übergiessen der kristallisierten Anile mit kalter verdünnter Mineralsäure werden die Aldehyde sofort freigesetzt.

Die Anile aliphatischer Aldehyde kristallisieren, von Ausnahmen abgesehen, nicht, können aber mit 30-proz. Essigsäure extrahiert, also ebenfalls von Ketonen getrennt werden.

Für zwei Beispiele des experimentellen Teiles wurde Aceton als Lösungsmittel verwendet, was zeigt, dass dieses Keton unserem Reagens gegenüber indifferent ist. Ein Reaktionsprodukt von *N,N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin mit irgendeinem anderen Keton konnten wir auch nicht finden, so dass wir die Versuche zugleich als Beispiele für die Trennung aromatischer Aldehyde von einem Keton auffassen.

¹⁾ Herr Prof. Dr. *M. Brenner* machte uns auf dieses Bedürfnis aufmerksam.

²⁾ *J. B. Conant & P. D. Bartlett*, *Am. Soc.* **54**, 2881 (1932); *A. Lapworth & R. H. F. Manske*, *Soc.* **1928**, 2533; **1930**, 1976; *G. Vavon & P. Montheard*, *Bl. (5)* **7**, 551 (1940); *P. Petrenko-Kritschenko et al.*, *B.* **39**, 1452 (1906); *E. C. Surrat, J. R. Proffitt & C. T. Lester*, *Am. Soc.* **72**, 1561 (1950); vgl. auch: *A. Michael*, *Am. Soc.* **41**, 393 (1919).

³⁾ In der Dissertation *Regenass*, Basel 1953, findet sich eine tabellarische Zusammenstellung von Smp. und Eigenschaften von *p*-*N,N*-Dimethylamino-anilen aromatischer Aldehyde aus der Literatur. Siehe: *L. Kohler*, *A.* **241**, 358 (1887); *R. Möhlau & R. Adam*, *Z. Farb. Chem.* **5**, 402 (1906); *E. Bergmann & J. Hervey*, *B.* **62**, 910 (1929); *L. Chardonnens & P. Heinrich*, *Helv.* **22**, 1478 (1939); *F. Sachs & W. Everding*, *B.* **36**, 959 (1903); *G. Nuth*, *B.* **18**, 573 (1885); *O. J. Steinhart*, *A.* **241**, 342 (1887); *C. Uebel*, *A.* **245**, 299 (1888).

Experimenteller Teil.

Alle Smp. sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert. Fehlergrenze in benutzter Ausführungsform bis $200^{\circ} \pm 2^{\circ}$, darüber $\pm 3^{\circ}$.

o-Chlorbenzaldehyd-p-dimethylamino-anil. 2 g p-Nitrosodimethylanilin wurden in 85 cm³ Alkohol mit 2 g Zinkstaub und wenig Ammoniumchloridlösung unter spontaner Erwärmung in wenigen Min. zu einer farblosen Lösung von N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin reduziert. Die vom Zink filtrierte, sich allmählich blau färbende Lösung des Diamins wurde, noch warm, zu einer Lösung von 1,00 g o-Chlorbenzaldehyd in 25 cm³ Alkohol gegossen. Nach zweistündigem Stehen im Kühlschrank hatten sich grosse, gelbe Kristalle abgeschieden. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, schmolzen diese bei 60–61°. Eindampfen der Mutterlauge auf ein Drittel und Kühlen auf -5° lieferte 300 mg schmutziggrüne Kristalle, total 1,83 g *Schiff*'sche Base, entspr. 93% d. Th. Zur Analyse wurde 14 Std. bei 20° und 0,05 Torr getrocknet.

3,938 mg Subst. gaben 0,382 cm³ N₂ (20°; 732 Torr)
C₁₅H₁₅N₂Cl (258,74) Ber. N 10,86% Gef. N 10,88%

Veratrumaldehyd-p-dimethylamino-anil. 1,00 g Veratrumaldehyd wurde in 15 cm³ Aceton gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin aus 2,0 g p-Nitrosodimethylanilin versetzt. Das Anil begann sofort auszukristallisieren. Erhalten 1,75 g orangefarbene Plättchen, die mit etwas Zinkdoppelsalz verunreinigt waren. Die Kristalle wurden daher mit 5 cm³ Wasser und wenig Natriumsulfid verrieben, die Paste auf der Nutsche zur Entfernung von überschüssigem Natriumsulfid mit viel Wasser gewaschen, und das Anil durch Lösen in Aceton vom Zinksulfid getrennt. Ausbeute an reinem Anil 1,45 g (85%). Gelbe Nadeln aus Alkohol, Smp. 136–137,5°. Zur Analyse wurde 14 Std. bei 20° und 0,05 Torr getrocknet.

4,181 mg Subst. gaben 11,019 mg CO₂ und 2,682 mg H₂O
C₁₇H₂₀O₂N₂ (284,34) Ber. C 71,80 H 7,09% Gef. C 71,92 H 7,18%

Vanillin-p-dimethylamino-anil. Gleichartig hergestellt. Das zuerst anfallende violette Zinkdoppelsalz lieferte nach dem Verreiben mit Natriumsulfid 1,71 g (91%) orange Kristalle des Anils. Aus Alkohol umkristallisiert, Smp. 137–138°. Zur Analyse wurde 4 Std. bei 60° und 0,05 Torr getrocknet.

3,911 mg Subst. gaben 0,356 cm³ N₂ (20°; 735 Torr)
C₁₆H₁₈O₂N₂ (270,32) Ber. N 10,36% Gef. N 10,26%

Versuch mit m-Dimethylamino-phenylhydroxylamin. 800 mg m-Nitrosodimethylanilin, in Alkohol gelöst, wurden mit 1,0 g Zinkstaub und einigen Tropfen Ammoniumchloridlösung reduziert. Es war erforderlich, ca. 20 Min. zu kochen, dann wurde vom Zinkschlamm abgenutscht. Aus dem Filtrat kristallisierte in Kältemischung ein Zinkdoppelsalz des Arylhydroxylamins aus. Dieses wurde abgenutscht und in Aceton aufgenommen, die Lösung wurde vom unlöslichen Zinkhydroxyd abfiltriert und mit 330 mg p-Nitrobenzaldehyd versetzt. Nach 10 Min. Erwärmen auf dem Dampfbad kristallisierten 290 mg rote Kristalle (19%) von p-Nitrobenzal-m-N,N-dimethylamino-phenyl-nitron. Umkristallisiert aus Aceton, Smp. 164°; schwer löslich in Ligroin. Zur Analyse wurde 14 Std. bei 20° und 0,05 Torr getrocknet.

3,922 mg Subst. gaben 9,103 mg CO₂ und 1,862 mg H₂O
C₁₅H₁₅O₃N₂ (285,29) Ber. C 63,15 H 5,30% Gef. C 63,34 H 5,31%

Die Analysen wurden in unserem Mikrolabor (Leitung *E. Thommen*) ausgeführt.

Zusammenfassung.

N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin diente zur Trennung der Aldehyde von Ketonen und zugleich zur Charakterisierung aromatischer Aldehyde.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.