

## Ueber eine Reaction der Aldehyde und Ketone mit arom. Nitroverbindungen;

von *Dr. Béla von Bittó*.

[Der ungarischen Akademie der Wissenschaften vorgelegt  
am 15. Febr. 1892.]

Eingelaufen 20. Februar 1892.

In einer unlängst veröffentlichten Abhandlung\*) habe ich mich mit dem Nitroprussidnatrium als Reagens auf Aldehyde und Ketone befasst. Der Umstand nun, das es mir nicht gelungen ist, mit anderen Cyanverbindungen ähnliche Reactionen zu erhalten, liess es naheliegend erscheinen, das beim Nitroprussidnatrium eigentlich die Nitrosogruppe bei Hervorrufung der Reaction in Betracht zu ziehen ist.

Diese Vermuthung veranlasste mich zu Versuchen mit Verbindungen, welche Stickstoffsauerstoffgruppen enthalten, und zwar zunächst mit aromatischen Nitroverbindungen.

Bezüglich der Reactionsfähigkeit der aromatischen Nitrokörper gegen andere organische, hauptsächlich aldehyd- oder ketonartige Verbindungen fand ich in der bezüglichen Literatur bloss zwei Angaben J. V. Janovsky's vor.

In der ersten\*) erwähnt er, dass die Nitroverbindungen des Azobenzols mit Aceton und Kalilauge Farbenreactionen geben; in der zweiten\*\*), dass manche Dinitroverbindungen, die der Metareihe angehören, mit Aceton und Alkali charakteristische Färbungen veranlassen.

Bezüglich anderer Aldehyde oder Ketone konnte ich nichts vorfinden.

Die Ausführung der Reactionen nahm ich in der folgenden Weise vor: Waren die zu prüfenden Aldehyde und Ketone

\*) Diese Annalen **267**, 372.

\*\*) Monatsh. f. Chemie 1886 p. 124.

\*\*\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1891 p. 971.

flüssig, so wurden einige Krystalle der bezüglichen Nitroverbindungen darin gelöst; sonst wurde zur Lösung immer gereinigter absoluter Alkohol benutzt. Nach der Lösung wurden einige Tropfen einer Kalilauge vom sp. G. 1,14 hinzugefügt.

Es muss jedoch bemerkt werden, dass manche Nitroverbindungen schon für sich in gereinigtem Alkohol gelöst mit Alkali schwache Farbenreactionen geben, welche wahrscheinlich von Spuren des Dinitrothiophens herrühren. Die Reactionen sind aber so schwach, dass eine Verwechslung mit der Reaction der Aldehyde und Ketone nicht möglich ist.

Die ersten Versuche stellte ich mit Mononitroverbindungen an, namentlich mit o-, m- und p-Nitrobenzoesäure, p-Nitrotoluol, o-Nitrophenol und  $\alpha$ -Nitronaphtalin; jedoch ohne Erfolg.

Von den Dinitroverbindungen giebt

das *m*-Dinitrotoluol mit Aldehyden und Ketonen eine intensive königsblaue Farbe, die beim Ansäuern mit Essigsäure in violettroth umschlägt. Es ist aber zu bemerken, dass dieser Körper schon für sich in alkoholischer Lösung mit Alkali eine ziemlich starke Blaufärbung giebt. Aus diesem Grund ist er auch zur Ausführung der Reaction nicht gut geeignet. Deshalb wurde von weiteren Versuchen mit demselben abgesehen.

$\alpha$ -Dinitronaphtalin giebt mit Aldehyden und Ketonen der Fettreihe eine intensive Rothfärbung, welche durch organische Säuren nicht verändert wird, durch Mineralsäuren aber verschwindet. Es ist zu bemerken, dass aromatische Aldehyde und Ketone, auch sog. gemischte, keine charakterisirte Reaction geben.

Auch das  $\alpha$ -Dinitronaphtalin giebt für sich in alkoholischer Lösung mit Alkali eine schwache Rosafärbung, welche aber mit den Farbenreactionen der Aldehyde und Ketone nicht wechselt werden kann.

$\beta$ -Dinitronaphtalin verhält sich wie die  $\alpha$ -Verbindung.

*m*-Dinitrobenzol. Diese Verbindung giebt eine Reaction, welche auch der Intensität nach der des Nitroprussidnatriums am nächsten steht, wie dies aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich ist:

## Aldehyde der Fettreihe.

	Mit m-Dinitrobenzol und Alkali.	Verh. geg. org. Säuren u. Metaphosphors.
Acetaldehyd $\text{CH}_3\text{-CHO}$	violettroth	gelbroth
Propionaldehyd $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$	bräunlichroth	gelblichroth
$\beta$ -Chlorpropionaldehyd $\text{CH}_3\text{Cl-CH}_2\text{-CHO}$	kirschroth	violettroth
Valeraldehyd $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-CHO}$	kirschroth	gelblichroth
Acrolein $\text{CH}_2=\text{CH-CHO}$	violettroth	"
Crotonaldehyd $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO}$	roth	} unverändert
Methyläthylacrolein $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CH=C(CH}_3\text{)-CHO}$	violettroth	
Tiglinaledehyd $\text{CH}_3\text{-CH=C(CH}_3\text{)-CHO}$	violettroth	
$\beta$ -Sulfobutyraldehyd *) $\text{C}_4\text{H}_7\text{O-SO}_2\text{H}$	roth	
Sulfocapronaldehyd $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O-SO}_2\text{H}^{**})$	violettroth	
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2^{***})$	kirschroth	} gelbroth
Aldehyd des Citronenöls ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ ) †)	braunroth	

## Aromatische Aldehyde.

	Mit m-Dinitrobenzol und Alkali.	Verh. geg. org. Säuren und Metaphosphors.
p-Cuminaldehyd $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{-CHO}$	intensiv roth	wird farblos (gelber Stich)
Zimmtaldehyd $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-CHO}$	bräunlichroth	" " " "
Anisaldehyd $\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-CHO}$	kirschroth	" " " "

## Ketone der Fettreihe.

Aceton $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$	intensiv violettroth	kirschroth
Chloraceton $\text{CH}_2\text{Cl-CO-CH}_3$	kirschroth	wird farblos
Diäthylketon $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-C}_2\text{H}_5$	} violettroth	} kirschroth
Methylpropylketon $\text{CH}_3\text{-CO-C}_3\text{H}_7$		
Methylhexylketon $\text{CH}_3\text{-CO-C}_6\text{H}_{13}$		
Methylnonylketon (aus Rautenöl) $\text{CH}_3\text{CO-C}_9\text{H}_{19}$	kirschroth	rosa

\*) Aus Crotonaldehyd und  $\text{SO}_2$  nach Zeisel und Alic.

\*\*) Monatsh. f. Chemie 1888, S. 658.

\*\*\*) Ein Condensationsproduct des Acetaldehyds; die bezüglichlichen mit Zeisel ausgeführten Untersuchungen werden demnächst veröffentlicht.

†) Ber. d. deutsch chem. Ges. 16, 2010.

*Gemischte aromatische Ketone.*

	Mit m-Dinitro- benzol und Alkali.	Verh. geg. org. Säuren und Metaphosphors.
Acetophenon $\text{CH}_3\text{-CO-C}_6\text{H}_5$	violettroth	kirschroth
Monobromacetophenon $\text{CH}_2\text{Br-CO-C}_6\text{H}_5$	„	„
Benzylidenaceton $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-CO-CH}_3$	kirschroth	gelbroth

*Ketonsäuren.*

	Mit m-Dinitro- benzol und Alkali.	Verhalten geg. organ. und Metaphosphors.
Brenztraubensäure $\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$	kirschroth	} wird abgeschwächt
Acetessigsäure $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-COOH}$	„	
Lävulinsäure $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	violettroth	unverändert
Benzoylessigsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_2\text{-COOH}$	bräunlichroth	violettroth, dann Abschwächung.

Die Reactionen geben nicht:

a) **zur Fettreihe gehörige Aldehyde:**

Formaldehyd  
Chloral  
Butylchloral  
Glyoxal.

b) **aromatische Aldehyde:**

Benzaldehyd  
o-Oxybenzaldehyd  
Vanillin  
p-Homosalicylaldehyd.

c) **aromatische Ketone:**

Benzophenon  
Naphtylphenylketon  
Benzil.

Von den Trinitroverbindungen wurden folgende geprüft:

*Trinitroxylol*. Giebt schon für sich mit Alkali eine grüne Farbe.

Es ist demnach zur Ausführung von Farbenreactionen ungeeignet.

*Trinitroresorcin* gab keine Reactionen.

*Pikrinsäure* giebt für sich selbst gelöst mit Alkali strohgelbe Färbungen; hingegen verursacht die Gegenwart der Aldehyde und Ketone eine orangegelbe Farbe. Diese Reaction war durchgehends bei denjenigen Verbindungen zu beobachten, welche auch mit m-Dinitrobenzol reagirten. Die so erhaltene Färbung wird durch Säuren noch intensiver, und ist noch bei geringen Mengen der Aldehyde und Ketone eine derart intensive, dass eine Verwechslung nicht leicht möglich ist.

Wie es nun aus dem soeben Erwähnten hervorgeht, ist es zweifellos, dass gewisse Nitroverbindungen mit Aldehyden und Ketonen Farbenreactionen geben. Diese sind den Reactionen mit dem Nitroprussidnatrium nur bei m-Dinitrobenzol und Pikrinsäure einigermassen ähnlich, wenn man davon absieht, dass diese letztere immer nur orangegelbe Färbungen giebt.

Die Regelmässigkeit, mit welcher die Reaction bei den beiden letztgenannten Verbindungen eintritt, liesse sich kurz in der folgenden Weise formuliren: Aldehyde und Ketone der Fettreihe, sofern sie eine nicht substituirte  $\text{CH}_n\text{-CHO-}$  oder  $\text{CH}_n\text{-CO-}$  Gruppe enthalten, ferner die sogenannten gemischten Ketone, die aromatischen Aldehyde, welche auch noch ein zur Fettreihe gehöriges Radical enthalten, geben die Reaction.

#### *Ueber das Verhalten anderer Verbindungen.*

*Kreatinin* giebt mit den Nitroverbindungen mit Ausnahme der Pikrinsäure keine Reaction, letztere giebt in alkoholischer Lösung eine orangegelbe Färbung, welche beim Ansäuern mit organischen Säuren entgegen den Aldehyden und Ketonen farblos wird, während Mineralsäuren an der Farbe nichts ändern. Dieses Verhalten des Kreatinins dürfte vom physiologischen Standpunkte aus interessant sein, da auf diese Weise, hauptsächlich wenn man das zu den Farbenreactionen geeignetste m-Dinitrobenzol nimmt, schon geringe Mengen des Acetons im Harne direct nachgewiesen werden könnten, ohne dass man, wie dies bei Anwendung des Nitroprussidnatriums der Fall wäre, durch das Kreatinin gestört wurde.

Das *Indol* giebt mit keiner der erwähnten Nitroverbindungen eine Reaction.

Was nun die organischen schwefelhaltigen Verbindungen anbelangt, so liess sich mit den Nitroverbindungen keine ausgesprochen charakterisirte Reaction erhalten.

Da sich sonst wohl kaum Gelegenheit zur Erwähnung bieten dürfte, sei es mir gestattet, zu bemerken, dass Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien mit m-Dinitrobenzol bei Gegenwart von viel Alkali eine ziegelrothe Färbung geben, welche jedoch beim Stehen schmutzig braun wird.

### Nachtrag.

Nach Veröffentlichung der vorliegenden und einer bereits früher\*) erschienenen Abhandlung kam mir eine Mittheilung von J. Guareschi zu\*\*) worin er erwähnt, dass Hydantoin, Thiohydantoin, Methylhydantoin u. s. f. mit Nitroprussidnatrium eine Reaction geben. Er schreibt diese Reaction der Gruppe  $\begin{array}{c} \text{CO}— \\ | \\ \text{CH}_2— \end{array}$  zu, welche jedoch seiner Ansicht nach beiderseits an ein Stickstoffatom gebunden sein muss. Diese letztere Bedingung dürfte, wie dies aus meinen Versuchen hervorgeht, denn doch nicht nöthig sein, da dann die Reaction bei den Aldehyden und Ketonen nicht auftreten könnte; die Reaction ist vielmehr durch die Gegenwart einer Gruppe  $\text{CH}_n\text{-CO}$  oder  $\text{CH}_n\text{-CHO}$  bedingt, wie dies eben aus dem Verhalten der verschiedenartigen Verbindungen hervorgeht. Was die Behauptung von Guareschi über das negative Verhalten der imidhaltigen Verbindungen anbelangt, so kann ich vorläufig nur so viel bemerken, dass auch das Indol, welches die NH-Gruppe enthält, eine Reaction giebt. Allerdings ist die Reaction mit der der Aldehyde und Ketone nicht vollkommen identisch, da hier die Farbenreaction durch Mineralsäuren nicht alterirt wird, während dies bei den Aldehyden und Ketonen der Fall ist.

[Budapest, aus dem, unter Leitung Prof. L. Liebermann's stehenden Laboratorium der königl. ungar. Versuchsstation].

\*) Diese Annalen **267**, 372.

\*\*) Annali di Chimica Vol. V ser. IV 1887.