Mittheilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium
der Königl. Technischen Hochschule zu München.

Zur Kenntniss der Aldehyde.

[Zweite Abhandlung.]

Diphenaminverbindungen der Aldehyde;

von *Alexander Eibner*.

(Eingelaufen am 2. April 1903.)

Wie aus drei von mir in diesen Annalen veröffentlichten Abhandlungen ¹⁾ hervorgeht, suche ich die Unterschiede zwischen den einzelnen aliphatischen und solche zwischen aliphatischen und aromatischen Aldehyden nach dem Vorgange von H. Schiff und W. v. Miller und Plöchl an Derivaten derselben mit primären aromatischen Aminen zu ermitteln. An dieser Stelle möchte ich meine früheren und neuesten Versuche in dieser Richtung zugleich mit den inzwischen von anderen Autoren unternommenen zusammenfassen, um so eine Uebersicht über dieses Gebiet zu geben und werde zugleich das der Diphenaminverbindungen der Aldehyde zum Abschluss bringen.

Die hier in Betracht kommenden Reactionen der Aldehyde sind folgende: 1. *Polymerisation* im Sinne der Bildung von Trimethylenoxyd und Dialdehyd. 2. Die *Aldolcondensation*. 3. Das Verhalten der Aldehyde gegen *schweflige Säure* und *Bisulfite*. 4. *Addition von Wasser* (Bildung von Aldehydhydraten). Alle diese Reactionen kehren in den Derivaten der Aldehyde mit primären aromatischen Aminen, wenn auch wie der erste und zweite in bedeutend engerem Umfange wieder.

Ad 1. Die Polymerisationsfähigkeit der Aldehyde ist im Allgemeinen eine Function ihrer Kohlenstoffzahl und steht im

¹⁾ Diese Annalen **302**, 335—370 (1898); **316**, 89—143; **318**, 58—89 (1901).

umgekehrten Verhältnisse zu denselben. Die niedersten aliphatischen Aldehyde besitzen also das grösste Polymerisationsvermögen. In der aromatischen Reihe scheint es überhaupt nicht vorhanden zu sein. In ihren Derivaten mit primären aromatischen Aminen verhalten sie sich analog. Trimolekulare Anhydroproducte von der Form

sind bekannt vom Formaldehyd²⁾, dimolekulare vom i-Valeraldehyd³⁾; der n-Butylaldehyd⁴⁾, theilweise der i-Butylaldehyd⁵⁾, ferner das Oenanthol⁶⁾ verhalten sich schon wie die aromatischen, d. h. sie bilden soweit bekannt nur monomolekulare Verbindungen.

Acetaldehyd und Propylaldehyd liefern primär ebenfalls einfache tertiäre Derivate, welche sich in zweiter Phase nach der Aldolcondensation weiter verändern (vergl. sub 2). Wie ersichtlich, nimmt die Polymerisationsfähigkeit der aliphatischen Aldehyde in ihren Derivaten mit primären Anilinen rasch ab. Es sind daher Unterschiede bei den höheren derselben nicht mehr deutlich erkennbar und diese Reactionen demnach zur Klassificirung der Aldehyde wenig brauchbar.

Ad 2. In Bezug auf die Aldolreaction theilte bekanntlich Lieben⁷⁾ die aliphatischen Aldehyde nach der Zahl der an dem der Aldehydgruppe benachbarten Kohlenstoff befindlichen Wasserstoffatome in drei Gruppen ein:

²⁾ J. Hofer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2028 (1892).

³⁾ A. Eibner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2041 (1892).

⁴⁾ Rampini, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2058 (1892).

⁵⁾ Friedjung und Mossler, Wiener Monatsh. **22**, 460 (1901).

⁶⁾ Fr. v. Krempelhuber, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2050 (1892).

⁷⁾ Wiener Monatsh. **22**, 289 (1901).

Die Aldehyde der ersten Gruppe sind zur Aldol- und Crotonaldehydbildung befähigt, die der zweiten nur zu ersterer, die der dritten zu keiner von beiden. Lieben zeigte sodann auch, dass die zuerst von Cannizzaro beobachtete Umwandlung von Benzaldehyd in Benzylalkohol und Benzoësäure Analoga in der Fettreihe besitzt.

Die aldolartige Condensation zweier Moleküle einfacher Anhydroverbindungen von aliphatischen Aldehyden mit Anilinen tritt zwar ein, doch sind solche Derivate z. Z. nur vom Acetaldehyd und Propylaldehyd bekannt. Sie besitzt also keinen grossen Umfang und dient zur Klassification der Aldehyde ebensowenig wie die Polymerisation. Von den Derivaten des Acetaldehydes mit Anilin und Toluidinen konnte ich übrigens in meiner letzten in diesen Annalen erschienenen Abhandlung nachweisen, dass sie keine Analoga des Aldols mehr sind, sondern dass bei ihrer Bildung sich diese Art der Condensation noch einen Schritt weiter fortsetzte:

Diese Verbindungen leiten sich also von dem ungesättigten Glycol

ab, das nach Erlenmeyer sen.⁸⁾ für sich nicht bestehen kann.

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 309 (1880).

In jüngster Zeit fand ich in Bezug auf diese Reaction einen Unterschied zwischen Acet- und Propylaldehyd, indem ich in Gemeinschaft mit Herrn M. Ammann nachweisen konnte, dass die entsprechenden Derivate des letzteren Aldehyds thatsächlich Analoga des Aldols sind. Es wird hierüber seiner Zeit an dieser Stelle berichtet werden.

Ad 3. Im Verhalten der Derivate der aliphatischen Aldehyde mit Anilinen gegen Bisulfite und wässrige schweflige Säure konnte ich seiner Zeit bedeutende Unterschiede erkennen, die erlaubten, Form-, Acet- und Propylaldehyd scharf von einander zu unterscheiden. Vom i-Butylaldehyd aufwärts verschwinden jedoch diese Unterschiede und es unterscheiden sich diese Aldehyde nicht mehr vom Benzaldehyd. Durch in jüngster Zeit ausgeführte Untersuchungen von Speroni⁹⁾ wurde übrigens festgestellt, dass i-Valeraldehyd und Oenanthol, sowie Benzaldehyd und Salicylaldehyd unter wechselnden Versuchsbedingungen, so mit neutralem Anilinsulfite in wässriger Lösung und in Aether mehrere Sulfite zu bilden vermögen, von denen erstere den von Dimroth¹⁰⁾ entdeckten Additionsproducten von salzsaurem Anilin mit Benzaldehyd analog zusammengesetzt sind; eine willkommene Bestätigung der schon von mir gefundenen Thatsache, dass einige Aldehyde, wie Formaldehyd, Salicyl und m-Nitrobenzaldehyd mehrere Sulfite zu bilden im Stande sind. Die von Speroni erhaltenen Verbindungen sind jedoch unbeständig und gehen leicht in die von mir beschriebenen beständigeren über. Ihre Existenz beeinträchtigt also nicht den Werth der von mir erhaltenen Sulfite in Bezug auf die Klassificirung ihrer Aldehyde.

Ad 4. Einige aliphatische Aldehyde bilden mit Anilinen neben den Anhydroverbindungen von der Form $(R.CH = N.Ar)$ auch Derivate, in denen Aldehyd- und Aminrest sich im Verhältnisse (1:2) befinden; die sogenannten *Diphenaminverbin-*

⁹⁾ Diese Annalen **325**, 354 (1903).

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 988 (1902).

dungen. Diese Reaction nimmt mit wachsender Kohlenstoffzahl der Aldehyde ab und tritt bei den aromatischen nicht mehr ein.

Schon im Jahre 1896 beschäftigte ich mich mit der Frage der Entstehungsbedingungen der genannten Diphenaminverbindungen und stellte das Aethylidendiphenamin zum ersten Male in krystallisirter Form dar¹¹⁾; später studirte ich eine Reihe von negativ substituirten Diphenaminverbindungen, verfolgte den Einfluss der Substitution im Aldehyde und Amine auf ihre Bildung und Beständigkeit und fand, dass bei Vorhandensein derselben in beiden Resten letztere am grössten wird; sodann, dass diese substituirten Diamine des Ueberganges in den Typus ($R \cdot CH = N \cdot Ar$) nicht mehr fähig sind, während die nichtsubstituirt von selbst, oder durch schwache Agentien unter Abspaltung von Amin in die ihren Aldehyden ausserdem typischen polymeren Formen der tertiären oder in biscundäre Anhydroverbindungen übergehen. Daneben vermochte ich als erste Einwirkungsproducte beider Körperklassen aufeinander krystallisirte Additionsproducte zu isoliren, deren Kenntniss in neuester Zeit Dimroth¹²⁾ durch Herstellung von salzsauren Salzen derselben erweiterte.

Bis vor Kurzem hatte ich nur vom Form- und Acetaldehyd solche Diphenaminverbindungen erhalten und ermittelt, dass sie nicht, wie Eberhardt und Welter¹³⁾ annahmen, nur unter dem Einflusse von Alkali sich bilden, sondern auch ohne dieses entstehen, gleichgültig, ob man ein oder zwei Mol. Amin auf ein Mol. Aldehyd anwendet, d. h. die Fähigkeit, Diphenaminverbindungen zu liefern, ist diesen Aldehyden typisch. Auch bezeichnete ich schon früher diese Basen als die wahrscheinlich primär entstehenden Reactionsproducte dieser Aldehyde mit primären aromatischen Aminen. Neuerdings stelle ich kry-

¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1444 (1897); Friedjung und Mossler nehmen irrthümlicherweise an, H. Schiff habe diese Verbindung zuerst rein erhalten.

¹²⁾ loc. cit.

¹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1804 (1894).

stallisirtes Aethylidendiphenamin in Ausbeuten von 67—85 pC. dar, je nachdem man ein oder zwei Mol. Anilin anwendet. Man löst die Base in Wasser, setzt den Aldehyd zu und schüttelt in der Maschine. Nach circa einer halben Stunde hat sich die Verbindung in harten Klumpen abgeschieden, welche abgepresst und auf Thon getrocknet den richtigen Schmelzp. 51° zeigen.

Zusätze wie Soda oder essigsaures Natron begünstigen die Krystallisation.

In neuerer und jüngster Zeit erweiterte C. A. Bischoff¹⁴⁾ die Kenntniss dieser Verbindungen um ein Bedeutendes durch Darstellung einer grösseren Anzahl derselben aus Formaldehyd und aliphatischen bzw. aromatischen Aminen. Ueber ihre Bildungsfähigkeit, Beständigkeit und Umwandlungen wurden hierdurch neue Erfahrungen gesammelt und u. a. die Richtigkeit meiner früheren Beobachtungen bestätigt.

Die Entstehung der nichtsubstituirtten Diphenaminverbindungen suchte ich seiner Zeit durch die Annahme zu erklären, dass die in Wasser unter Wärmeentwicklung löslichen Aldehyde in dieser Lösung in der Hydratform vorhanden seien und in derselben ungezwungen diese Diamine zu bilden vermöchten:

Dieselbe Auffassung vertritt zur Zeit auch C. A. Bischoff (vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 39 (1903)). Ich betrachte also, wie sub 4 ausgedrückt, die Diphenaminverbindungen als Derivate der betreffenden Aldehydhydrate. Mit Zunahme der Schwerlöslichkeit der Aldehyde muss die Bildung von solchen Derivaten aufhören; dies ist für aromatische Aldehyde unbedingt der Fall. Im Jahre 1901 wurde von Friedjung und Mossler¹⁵⁾ im Laboratorium von Lieben die zuerst

¹⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 3248 (1899); **36**, 35, 41 (1903).

¹⁵⁾ loc. cit.

von Lettenmeyer¹⁶⁾ vorgenommene Untersuchung über die Einwirkung von i-Butylaldehyd auf Anilin einer Revision unterzogen und gefunden, dass hierbei nicht Aldolcondensation vor sich geht, sondern monomolekulare tertiäre Anhydrobase neben Diphenaminverbindung entsteht. Nachdem hierdurch nachgewiesen war, dass sich letztere Reaction bis zum i-Butylaldehyd fortsetzt, schien es mir interessant, den Propylaldehyd diesbezüglich zu untersuchen. Herr Ammann fand jüngst, dass, wie erwartet, auch dieser Aldehyd mit Anilin eine Diphenaminverbindung liefert; doch konnte sie bisher nicht krystallisiert erhalten werden. Das aus einem Mol. Propylaldehyd und zwei Mol. Anilin (in Wasser gelöst) erhaltene Oel gab nach Verdunsten seiner ätherischen Lösung im Vacuum folgende Zahlen:

0,3704 g gaben 1,0788 CO₂ und 0,2692 H₂O.

0,1721 g „ 19,2 ccm Stickgas bei 18° und 712 mm Druck.

0,2038 g „ 23 ccm Stickgas bei 23° und 721 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₆ H ₁₈ N ₂	
C	79,64	79,42
H	7,96	8,02
N	12,38	11,84 11,99

Es vermag also, wie zu erwarten war, auch der Propylaldehyd Diphenaminverbindungen zu liefern.

Friedjung und Mossler fanden, dass die Diphenaminverbindung des i-Butylaldehyds die Tendenz hat, durch Luft-sauerstoff in den Aldehyd und Hydrazobenzol zu zerfallen:

Oxydationsmittel, wie alkalisches Permanganat bilden Azo-benzol und i-Buttersäure. Es war mir interessant zu wissen,

¹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2039 (1892).

ob dies eine allgemeine Reaction auf Diphenaminverbindungen sei. In der That gab die Base aus Propylaldehyd und Anilin in Benzol oder Aether gelöst mit Permanganat, oder besser alkalischem Ferricyankalium bei gewöhnlicher Temperatur sofort Azobenzol in leicht isolirbarer Form; ebenso reagirt Aethylidendiphenamin. Benzylidenanilin bildet unter gleichen Bedingungen kein Azobenzol. Diese Reaction ist auch geeignet, Unterschiede in der Festigkeit der einzelnen Diphenaminverbindungen anzuzeigen: während nämlich die Basen aus Acet-, Propyl- und Isobutylaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur schon rasch Azobenzol liefern, bleibt das Methylendi-p-toluidin hierbei unverändert und zersetzt sich erst bei Wasserbadwärme im gleichen Sinne.

Nachdem ich im Jahre 1901 durch Messen der durch Zusammenbringen molekularer Mengen von Aldehyden und Aminen erzeugten Temperaturen ermittelt hatte, dass die Kohlenstoffzahl eines Aldehydes nicht direct ein Maass seiner Stärke¹⁷⁾ und hiernach u. a. der i-Valeraldehyd stärker als i-Butylaldehyd ist, obwohl er die höhere Kohlenstoffzahl hat, war es mir schon damals interessant zu ermitteln, ob ersterer Diphenaminverbindungen liefern könne. Da er in Wasser so gut wie unlöslich ist, konnte ich zugleich die Richtigkeit meiner obigen Annahme prüfen. Die betreffenden, seiner Zeit mit Herrn G. Purucker begonnenen Versuche sind inzwischen beendet.

Die zuerst von E. v. Lippmann und Strecker¹⁸⁾ erhaltene krystallisirte Anhydroverbindung des i-Valeraldehyds mit Anilin ist, wie ich fand, bimolekular und tertiär¹⁹⁾. Vor einiger Zeit erwähnte ich eines Ueberganges dieser Verbindungen in Derivate des Aethylidenanilins von A. W. Hofmann durch Reduction mit Natrium in äthylalkoholischer Lösung²⁰⁾.

¹⁷⁾ Diese Annalen **316**, 99 (1901).

¹⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 72 (1877).

¹⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2041 (1892).

²⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3658 (1901).

Da durch diesen Uebergang die Anwesenheit des obigen Vierringes in den tertiären krystallisirten *i*-Valeralbasen indirect nachgewiesen war, konnte man annehmen, dass dieser Ring durch Einwirkung von einem Mol. *i*-Valeraldehyd auf eventuell primär entstandene Diphenaminverbindung sich gebildet habe, d. h. dass letztere darstellbar sei. Es gelang mir jedoch auf keine der bisher mit Erfolg angewendeten Methoden eine solche zu erhalten. Stets entstand primär die monomolekulare, tertiäre, ölige Base, die nach einiger Zeit in die krystallisirte bimolekulare überging. Die Krystallbildung erfolgt um so rascher, je weniger man die Reactionswärme abgeschwächt hat; eine Thatsache, die die Möglichkeit intermediärer Bildung von Diphenaminverbindung (die gerade unter Kühlung am besten entsteht) so ziemlich ausschliesst. Die bimolekularen, tertiären Anhydroverbindungen des *i*-Valeraldehyds mit Anilinen bilden sich also nur aus zwei Mol. einfacher tertiärer Anhydroverbindung durch Polymerisation.

Da ich schon früher fand, dass Substitution im Amin zur alleinigen Bildung von Diphenaminverbindungen Anlass giebt, brachte ich nun den *i*-Valeraldehyd mit Halogen- und Nitroanilinen zusammen, um zu ermitteln, wann hier die Bildung dieser Derivate eintritt.

i-Valeraldehyd und *p*-Chloranilin wirken im Verhältniss (1 : 2) in ätherischer Lösung zusammengebracht kräftig aufeinander ein. Nach dem Verdunsten des Aethers erstarrt die Lösung zu einer aus farblosen Nadeln bestehenden Masse. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man grosse, schneeweisse, prismatische Krystalle vom constanten Schmelzp. 104°.

0,1500 g gaben 10,2 ccm Stickgas bei 20° und 720 mm Druck.
 0,1660 g „ 11,5 ccm Stickgas „ 26° „ 722 mm Druck.
 0,2190 g „ 0,1557 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_{14}NCl$	
N	7,11	7,18 7,38
Cl	17,97	— 17,66

Es war also trotz des Vorhandenseins von zwei Mol. Amin das tertiäre Anhydroproduct entstanden. Der verhältnissmässig niedrige Schmelzpunkt dieser Verbindung gegenüber dem der nichtsubstituirt von 99° liess vermuthen, dass das einfache Molekül vorläge. Dies ist jedoch nicht der Fall. Wie das krystallisirte *i*-Valeralanilin liefert nämlich diese Base mit Alkohol und Natrium neben *p*-Chlor-*i*-amylanilin ein Reductionsproduct von für diese Aethylenbasen charakteristischem Schierlingengeruch, das mit Wasserdampf nicht flüchtig ist und ein Nitrosamin giebt. Man musste also annehmen, dass die ursprüngliche Base bimolekular war. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung ergab thatsächlich das doppelte Molekül.

0,1622 g in 23,2 g Benzol gaben 0,100 Depression.
 0,120 g „ 16,11 g Benzol „ 0,099 Depression.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{22}H_{28}N_2Cl_2$	
M	390,74	349 380

i-Valeraldehyd und *p*-Nitranilin wurden im Verhältniss (1 : 2) in ätherischer Lösung zusammengebracht. Nach 24 Stunden hatten sich feine, gelbe Nadeln abgeschieden, die leicht löslich in Aether und Aceton, schwer löslich in kaltem Alkohol, Chloroform und Benzol sind. Aus einem Gemisch von Aceton und Alkohol erhält man schöne gelbe, fluorescirende Nadeln vom Schmelzp. 158°. Beim Liegen an der Luft tritt schwacher Geruch nach dem Aldehyd auf. Verdünnte Schwefelsäure zerlegt die Verbindung in der Wärme rasch.

0,2500 g gaben 0,5410 CO₂ und 0,1360 H₂O.
 0,2100 g „ 31,4 ccm Stickgas bei 20° und 718 mm Druck.
 0,1780 g „ 27,8 ccm Stickgas „ 22° „ 721 mm Druck.

	Berechnet für $C_{17}H_{20}N_4O_4$	Gefunden
C	59,30	59,02
H	5,81	6,04
N	16,27	16,14 16,76

Demnach ist die durch Condensation von i-Valeraldehyd mit p-Nitranilin erhaltene Anhydroverbindung ein Diphenamin-körper. Es bedurfte also der stark negativen NO_2 -Gruppe, um den i-Valeraldehyd zur Diphenaminbildung zu veranlassen; ein indirecter Beweis dafür, dass er mit nichtsubstituirt Anilinen in keinem Falle solche bilden würde. Natürlich werden Propylaldehyd, i-Butylaldehyd und wahrscheinlich auch Oenanthol mit Nitroanilinen ebenfalls Diphenaminverbindungen liefern und es scheint ferner meine Annahme, dass nur wasserlösliche und in dieser Lösung als Hydrate bestehende Aldehyde mit nichtsubstituirt Aminen diese Diamine zu bilden vermögen, berechtigt zu sein.

Das Studium der Diphenaminverbindungen der Aldehyde dürfte damit zum Abschlusse gelangt sein und ergab, dass die in Wasser löslichen Aldehyde: Form-, Acet-, Propyl- und i-Butylaldehyd mit nichtsubstituirt Aminen solche Diamine bilden, während i-Valeraldehyd und wahrscheinlich die übrigen in Wasser unlöslichen aliphatischen Aldehyde nur mit negativ substituirt Anilinen in dieser Weise reagiren, wogegen die aromatischen auch in letzterem Falle nur tertiäre Anhydroverbindungen liefern. Es besteht also in Bezug auf diese Reaction ein scharfer Unterschied nicht nur zwischen den aliphatischen Aldehyden unter sich, sondern auch zwischen diesen als Ganzes und den aromatischen. Es hat demnach gerade diese Reaction neben der unter 3. genannten das Meiste zur Unterscheidung der Aldehyde geleistet.