

253. A. Eibner: Ueber Aethylidendiphenamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München,]

(Eingegangen am 11. Juni.)

Bei der Condensation von Anilin und Acetaldehyd erhielt H. Schiff, wie er in seiner Abhandlung: »Eine neue Reihe organischer Diamine«¹⁾ angiebt, zwei Producte: Eines, welches sich aus einem Aldehyd- und zwei Anilin-Resten, und ein anderes, welches sich aus zwei Aldehyd- und zwei Anilin-Resten zusammensetzt entsprechend den Formeln:



Aethylidendiphenamin. Diäthylidendiphenamin.

Ersteres will Schiff in krystallisirter, letzteres in amorpher Form erhalten haben.

Thatsächlich ist später die Base von der empirischen Formel II mit leichter Mühe und die von der Formel I erst vor Kurzem in krystallisirter Form erhalten worden.

Das zu einer Zeit, da die Reinheit der Ausgangsmaterialien eine häufig noch fragliche war, begonnene Studium dieser Verbindungen führte, zum Theile wohl auch veranlasst durch nicht ganz zweckentsprechende Anordnung der Versuche, auch bei Anwendung anderer aliphatischer Aldehyde zu wenig erfreulichen Oelen und Syrupen. Vereinzelte spätere Versuche anderer Forscher ergaben zunächst keine besseren Resultate²⁾. Erst durch die eingehenden Untersuchungen von W. von Miller und J. Plöchl³⁾ begann sich auf diesem Gebiete Klarheit einzustellen, da es diesen Forschern gelang, Methoden aufzufinden, durch welche an Stelle der früheren Oele mit leichter Mühe krystallisirte Körper erhalten werden konnten.

Durch die erwähnten Untersuchungen wurde festgestellt, dass das Hauptproduct der Condensation von Anilin und Acetaldehyd eine bei geeigneten Versuchsbedingungen ausserordentlich leicht in krystallisirtem Zustande zu erhaltende tertiär-secundäre Base⁴⁾ von der empirischen Formel $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3)_2$ ist, also eben jene, welche Schiff nur als amorphen Körper beschreibt. Später wurde eine zweite durch ihr grosses Krystallisationsvermögen ausgezeichnete, der genannten

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. III, 343—370.

²⁾ B. Tollens, diese Berichte 17, 653.

³⁾ Diese Berichte 25, 2020—2071.

⁴⁾ In der Abhandlung: W. von Miller und J. Plöchl: Ueber Schiff'sche Basen«. Fr. Eckstein, diese Berichte 25, 2029 und Inaug.-Dissert.

stereomere Base von mir isolirt¹⁾. Merkwürdiger Weise hat Schiff diese beiden Basen, welche man bei jener Condensation selbst aus den unerquicklichsten Schmieren in Folge ihrer Schwerlöslichkeit in Alkohol zu isoliren vermag, nicht erhalten, sondern gerade diejenige, welche bisher trotz sorgfältigem Suchen nicht wieder krystallisirt erhalten worden war.

Es lag mir daran, diese Verhältnisse aufzuklären und zunächst das Aethylidendiphenamin in krystallisirter Form zu gewinnen. Diphenbasen, welche sich von nicht substituirtten aliphatischen Aldehyden ableiten, besitzen keine grosse Beständigkeit, und es sind deshalb seit Schiff's Publication nur wenige neue isolirt worden: Bei der Condensation von Formaldehyd und Anilin erhielt B. Tollens²⁾ lediglich ein Condensationsproduct, das Anhydroformaldehydanilin vom Schmp. 140°. L. Pratesi³⁾ dagegen gelang es, durch Anwendung wässriger Lösungen von Anilin und Formaldehyd in wechselnden Mengenverhältnissen neben der erwähnten und einer dritten Base ein Condensationsproduct vom Schmp. 48—49° zu isoliren, welches er als Diphenbase ansprach:



Später fanden C. Eberhard und Ad. Welter⁴⁾, dass die Condensation von Anilin, sowie von *o*- und *p*-Toluidin in alkalischer Lösung im Sinne der Bildung der Diphenbasen verläuft.

Darstellung des Aethylidendiphenamins.

a) in alkalischer Lösung.

Zu in Wasser gelöstem Anilin wird eine Lösung von Aetznatron gegeben und dann der Aldehyd langsam unter Umschütteln eingetragen. Kühlung ist nicht erforderlich. Die Abscheidung des neuen Körpers erfolgt anfangs in öliger Form, nach ca. 20 Minuten aber beginnt meist eine reichliche Krystallisation. Nach zahlreichen zum Zwecke der Ermittlung der günstigsten Mengenverhältnisse der Ingredientien unternommenen Versuchen verwendete ich in der Folge 40 g Anilin (2 Mol.), 12 g Aldehyd (etwas mehr, als 1 Mol.) und 0.5 g Aetznatron. Die Mengenverhältnisse lassen sich innerhalb weiter Grenzen variiren. Bei Anwendung von 60 g Anilin (1 Mol.), 30 g Aldehyd (1 Mol.) und 2 g Aetznatron erhält man noch eine reichliche Menge von Diphenbase.

¹⁾ A. Eibner, diese Berichte 27, 1299 und Habilitations-Schrift.

²⁾ Diese Berichte 17, 657; Wellington u. Tollens, diese Berichte 18, 3298

³⁾ Gazz. chim. 14, 351—356 und diese Berichte 18, Ref. 71.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 1804.

Die Vermehrung der Aldehydmenge hat nur die des Nebenproductes, eines Gemisches der beiden stereomeren tertiär-secundären Basen, welches in der alkalischen Flüssigkeit gelöst ist und durch Zusatz von Essigsäure abgeschieden werden kann, zur Folge. Bei Anwendung von 5 g Aetznatron auf 30 g Aldehyd und 60 g Anilin wird das Product schmierig und in schlechter Ausbeute erhalten.

b) Condensation ohne Anwendung von Alkali.

Weitere Versuche zeigten, dass die Anwesenheit von Alkali nicht die Ursache der Bildung der Diphenbase ist. Bei Anwendung von 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Aldehyd in wässriger Lösung und Eiskühlung erhält man diese Base nach einigen Stunden als schnee-weiße, krystallinische Ausscheidung und zwar, wie es scheint, als ausschliessliches Reactionsproduct, denn das Filtrat wird durch Essigsäure nicht gefällt. Die Ausbeute ist hier besser, als bei der alkalischen Condensation und der einzige Vorteil der letzteren ist die Schnelligkeit, womit man zu einem grosskrystallinischen Product gelangt. Das Aethylidendiphenamin ist in nicht ganz reinem und in feuchtem Zustande sehr unbeständig. Auf dem Teller wird es nach kurzer Zeit röthlich, zerfliesslich und verschwindet nach einigen Stunden fast völlig. Zur Reinigung löst man die mit Wasser gewaschene und auf dem Teller rasch von anhaftendem Oele befreite Rohbase in Aether, trocknet mit Pottasche, dunstet eventuell zu viel zugesetzten Aether bei möglichst niedriger Temperatur ab und versetzt in einem Erlenmeyer-Kolben mit Petroläther bis zur Trübung. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung einzelner, farbloser, sehr schön ausgebildeter, rautenförmiger und stark lichtbrechender Krystalle. Nach 12 Stunden hatte sich gewöhnlich eine feste Krystallkruste gebildet.

Die Base ist in reinem Zustande farblos, schmilzt bei 51°, besitzt einen charakteristischen, an Aldehyd und Anilin zugleich erinnernden Geruch und ist hinreichend luftbeständig, um analysirt werden zu können. Ein grosskrystallinisches Product war nach zehntägigem Stehen an der Luft rothbraun und oberflächlich weich geworden, enthielt aber einen unveränderten Kern. Fein zerrieben zersetzt sich die Base rascher. Sie ist leicht löslich in kaltem Aether, Benzol, Chloroform und Alkohol.

Analysen: I. der Base erhalten durch alkalische Condensation: Ber. für $C_{14}H_{16}N_2$.

Procente: C 79.19, H 7.56, N 13.24.

Gef. » » 79.29, 7.15, » 7.81, 7.75, » 13.44, 13.16.

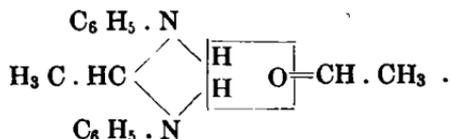
II. der Base erhalten durch Condensation ohne Alkali:

Gef. Proc.: C 79.31, H 7.76, N 13.63, 13.30.

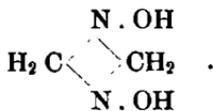
Diese Base, welche nur im reinsten Zustande einige Zeit ganz unverändert bleibt, hält den zum Nachweis secundärer Stickstoffatome angewendeten Reagentien nicht Stand. Essigsäureanhydrid löst dieselbe unter Bräunung und sehr starker Erwärmung, wobei Acetanilid (Schmp. 114^o) als das einzige in guter Ausbeute zu gewinnende Reactionsproduct erscheint. Nach Schotten-Baumann erhält man nur Benzanilid (Schmp. 163^o). Mit sehr verdünnter Salzsäure und Natriumnitrit erhält man lediglich eine Diazolösung. Die verdünnte essigsäure Lösung der Base wird durch Nitrit gefällt und der stark gelb gefärbte, undeutlich krystallinische Niederschlag giebt die Liebermann'sche Reaction. Er stellt wahrscheinlich das Dinitrosoproduct der Eckstein'schen Base¹⁾ dar.

Die Anwesenheit secundärer Stickstoffatome verräth sich indess sicher beim Behandeln der trockenen Base mit Acetaldehyd. Sie löst sich in demselben und nach kurzer Zeit tritt Trübung von ausgeschiedenem Wasser unter bedeutender Erwärmung auf. Das Product ist eine jener amorphen, in Alkohol schwer löslichen, bei der Condensation von Acetaldehyd und Anilin schon öfter erhaltenen Basen, deren Reindarstellung sehr schwierig ist. Die Behandlung des Productes nach Schotten-Baumann ergab, dass eine secundäre Base nicht entstanden war. Die neue Base scheint sehr beständig zu sein, da sie aus der salzsauren Lösung durch Alkali unverändert ausfällt.

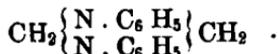
Die Condensation ist wahrscheinlich in dem Sinne erfolgt:



Derartige Viererringe sind schon mehrfach beobachtet worden. So betrachtet R. Scholl²⁾ sein polymeres Formoxim u. a. auch als dimolekular nach der Formel:



Ferner giebt L. Pratesi³⁾ seinem Dimethylenphenyldiamin die Formel:



B. Tollens erinnerte vor einiger Zeit⁴⁾, veranlasst durch die Abhandlung von C. Goldschmidt über die Einwirkung von Formalde-

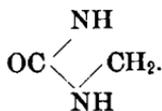
1) A. Eibner, diese Ber. 29, 2977.

2) Diese Ber. 24, 576.

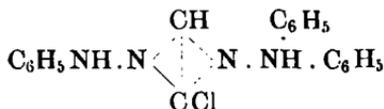
3) Gazz. chim. 14, 351 und diese Ber. 18, Ref. 71.

4) Diese Berichte 29, 2751.

hyd auf Harnstoff⁴⁾, an diesbezügliche Versuche seiner früheren Mitarbeiter Hölzer⁵⁾ und Lüdy⁶⁾. Dem erhaltenen Methylenharnstoff gab letzterer die Formel



Neuerdings hat H. Causse⁷⁾ bei der Einwirkung von Chloral auf Phenylhydrazin ein ringförmiges Condensationsproduct von der Formel:



erhalten.

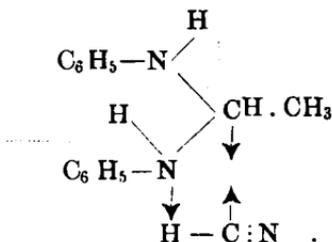
Das zu Grunde liegende Glyoxazolderivat stellte er durch Einwirkung von Glyoxal auf Phenylhydrazin dar.

Durch Zusammenbringen von Chloral mit Trichloräthylidendiphenamin erhielt ich vor einiger Zeit ein sehr beständiges Anhydroproduct, welchem auch der erwähnte Ring zu Grunde zu liegen scheint. Ich beabsichtige, die nähere Untersuchung beider Verbindungen in nächster Zeit in Angriff zu nehmen.

Weitere Reactionen des Aethylidendiphenamins.

1. Erhitzt man die trockene Base 2 – 3 Stunden im Dampfschranke, so tritt starke Zersetzung ein. Das dunkelbraune Oel riecht nach Anilin und Isonitril. Nach Schotten-Baumann erhält man nur Benzanilid. Es trat also völlige Zersetzung ein.

2. Blausäure — selbst sehr verdünnte — spaltet in glatter Reaction das Molekül momentan unter Bildung des Nitrils des Aethylidendiphenamins (Schmp. 92°) neben Anilin:



3. Die interessanteste Veränderung erleidet die Base durch mehrtägliches Stehenlassen unter Wasser, durch ca. 1/2-stündiges Erhitzen

4) Diese Berichte 29, 2438 und Chemiker-Ztg. 1897 I, 460.

5) Diese Berichte 27, 659; 28, 3302 Anm.

6) Wien. Acad. Ber. 118, II b, 191 (1889).

7) Sitzungsber. der Acad. des sciences 10. Mai 1897. Chemiker-Ztg. 1897 I, 420.

jener oft beobachteten complicirten Condensationsproducte, die wie die Schultz'sche Base¹⁾, die Base aus Aldehyd und Eckstein'schem Aethylidenanilin²⁾ und die aus Aethylidendiphenamin und Aldehyd erhaltene z. Z. noch der Aufklärung bedürfen.

Für die Kenntniss des Reactionsmechanismus bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf Anilin ergibt sich aus dem Vorhergegangenen der Satz:

Beim Zusammenbringen von Acetaldehyd mit überschüssigem Anilin ohne Condensationsmittel und in wässrigen Lösungen bildet sich zunächst ausschliesslich Aethylidendiphenamin. Dieses geht bei längerem Stehen unter Wasser, rascher beim Erhitzen mit demselben, oder durch andere gelinde Mittel, wie warmen Alkohol, sowie verdünnte Essigsäure, in ein Gemisch der beiden secundär-tertiären Aethylidenaniline über.

254. W. Carleton Williams: Die Menge der in der Atmosphäre vorhandenen Kohlensäure.

(Eingegangen am 4. Juni.)

Die Ermittlung der Kohlensäuremenge in der Atmosphäre hat während unseres Jahrhunderts den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gebildet. Die erhaltenen Resultate zeigen einen beträchtlichen Mangel an Uebereinstimmung, ein Umstand, der nicht weiter auffällt, wenn man in Betracht zieht, welche grosse Zahl verschiedener Methoden bei den verschiedenen Untersuchungen zur Anwendung gekommen ist.

Die Verbesserungen in den Bestimmungsmethoden der Kohlensäure haben die bei den älteren Versuchen erhaltenen hohen Werthe von einem Gewichtsprocent (Humboldt) auf das bescheidene Maass von 3 Volumen in 10000 reducirt.

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über die meisten wichtigen Untersuchungen über diesen Gegenstand, welche während unseres Jahrhunderts ausgeführt worden sind.

Die Resultate sind in Volumen Kohlensäure (CO₂) auf 10000 Volume Luft, gemessen unter normalen Bedingungen der Temperatur und des Drucks, wiedergegeben.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2600.

²⁾ W. von Miller: »Zur Chinaldinsynthese«, diese Ber. 25, 2073.