

dekantieren von unverbrauchtem Magnesium wurde mit 10 g Paraformaldehyd versetzt und 3 Tage gekocht, wobei zum Schluß der Äther langsam abgedampft wurde. Das Reaktionsprodukt wurde mit verd. Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert.

Die neutral gewaschene Ätherlösung wurde getrocknet, der Äther über eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Nach einem Verlauf siedete das Hauptprodukt bei 125–128°; Ausb. 15 g = 38% der Theorie. Der Rückstand siedete sehr hoch (200°).

$\beta$ -Anthrachinon-carbonsäureester von VII: 1.5 g des Alkohols VII wurden in 1 cm Benzol und 1 cm Pyridin gelöst, mit 0.5 g Anthrachinon-carbonsäurechlorid in 4 cm Benzol versetzt und die Mischung 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde mit 3 cm Wasser kurze Zeit zur Zerlegung überschüss. Säurechlorids erwärmt, nach Erkalten in 5-proz. Schwefelsäure eingegossen und ausgeäthert. Der Ätherauszug wurde mit Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, 0.7 g, erstarrte krystallin; aus Aceton Schmp. 99°.

$C_{20}H_{17}O_4$  (321.3) Ber. C 74.75 H 5.33 Gef. C 74.77 H 5.34.

## 62. Alfred Max Paquin: Über die Umsetzung von primären Aminen mit aliphatischen Aldehyden\*).

(Eingegangen aus Frankfurt/M. am 2. Februar 1949.)

Bei allmählichem Eintragen von 1 Mol primärem Amin in 2 Mol technischen aliphatischen Aldehyd besteht das sich bildende Reaktionsgemisch zu etwa  $\frac{1}{3}$  aus der Schiffischen Base (Azomethin) des vorgelegten Aldehyds, während etwa  $\frac{2}{3}$  die Schiffische Base des ungesättigten Aldehyds darstellen, welcher nach erfolgter Aldolkondensation des Aldehyds durch Wasserabspaltung entstanden ist.

Es konnte die Schiffische Base eines Aldehyds mit 16 C-Atomen isoliert werden, welcher aus Butyraldehyd durch zweimalige Aldolkondensation mit anschließender Wasserabspaltung entstanden war. Oxäthylamin reagiert analog, jedoch lagern sich die hochviscosen kettenförmigen wasserlöslichen Oxyverbindungen bei der Destillation zu den niedrigviscosen wasserunlöslichen Oxazolidinen um, welche ihrerseits mittels verdünnter Säuren wieder in die wasserlösliche Kettenform übergehen. Mit Formaldehyd entsteht das hochviscose Trioxäthyl-triazin, welches sich bei der Destillation reversibel zu dem dünnflüssigen Oxazolidin depolymerisiert.

Die folgenden Untersuchungen haben sich aus Arbeiten zur Herstellung neuer Triazine aus Harnstoff<sup>1)</sup> und Sulfamid<sup>2)</sup> durch die Umsetzung mit Aldehyden und primären Aminen entwickelt. Es war beobachtet worden, daß in Fällen, in denen die Triazinausbeuten schlecht waren, Verbindungen von Aldehyden mit Aminen entstanden waren, die von den erwarteten Schiffischen Basen abwichen.

\*) Vorliegende Untersuchungen wurden in ihren Anfängen als durch den Verfasser selbständig aufgenommene und mit wiederholten Unterbrechungen betriebene Nebenarbeit in der früheren I.G.-Farbenindustrie, Werk Höchst, in den Jahren 1943–1944 durchgeführt und mußten infolge seines plötzlichen Ausscheidens wegen äußerer Umstände im Juli 1944 abgebrochen werden. Da die heutigen Farbwerke Höchst sich an den diesbezüglichen, im dortigen Werk ausgeführten, unzusammenhängenden und ergebnislosen Vorarbeiten desinteressiert und dem Verfasser auf seinen Antrag hin genehmigt haben, dieselben zu veröffentlichen, hat er diese Untersuchungen in unabhängiger Arbeit fortgesetzt, wobei er dann in den Jahren 1947–1948 zu den hier veröffentlichten Ergebnissen und Erkenntnissen gelangt ist. — Da nicht alle Arbeitsnotizen mehr zur Verfügung stehen, können in einzelnen Fällen gewisse Versuche und Daten hier nicht mitgeteilt werden.

<sup>1)</sup> A. M. Paquin, *Angew. Chem.* **60**, 267 [1948].

<sup>2)</sup> A. M. Paquin, *Angew. Chem.* **60**, 316 [1948].

Zwischen Aldehyden und primären Aminen sind die folgenden Umsetzungsschemata bekannt, welche zumeist schon in die Lehrbücher übergegangen sind<sup>3)</sup>:

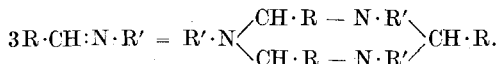
1.) Beim Vermischen von primären Aminen mit Aldehyden bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur werden in der Regel Schiffsche Basen vom Typus 1 Aldehyd : 1 Amin der Formel  $R \cdot CH : N \cdot R'$  (I) erhalten; die im Überschuß vorhandene Komponente bleibt unangegriffen zurück.

2.) Beim Eintragen von Aldehyd in einen Überschuß von primärem Amin entstehen vorwiegend Verbindungen vom Typus 1 Aldehyd : 2 Amin der Formel  $R' \cdot HN \cdot CHR \cdot NH \cdot R'$ .

3.) Weiterhin können sich in manchen Fällen primär entstandene Schiffsche Basen in folgender Weise weiterkondensieren:



4.) Eine häufig auftretende Kondenzation ist das Zusammentreten von 3 Molekülen Schiffscher Basen zu einem 1.3.5-Triazin:



5.) Endlich ist kürzlich die Kondensation zweier Mol. Schiffscher Basen unter Abspaltung eines Mol. primärenamins aufgefunden worden<sup>4)</sup>:



Die bei meinen früheren Arbeiten beobachteten Umsetzungsprodukte waren in der weit überwiegenden Menge Verbindungen aus 2 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. Amin, Verbindungstypen, für welche die landläufigen Reaktionsverläufe keine Analoga bieten, sofern man vom Schema 5 absieht, welches bei unserer Arbeitsweise nicht in Betracht kommt, da diese Reaktion nur bei Temperaturen auftritt, die weit über derjenigen bei unseren Umsetzungen liegen.

Nach dieser Feststellung wurden systematische Versuche mit Aldehyden und primären Aminen für sich allein durchgeführt und zwar wurden zur vorzugsweisen Gewinnung der Umsetzungsprodukte vom Typus 2 Aldehyd : 1 Amin 1 Mol Amin langsam unter Rühren zu 2 Mol Aldehyd bei 20–50° zugegeben. Zur Anwendung kamen technische Aldehyde, die also sicher durch Autoxydation gebildete Säure enthielten, ohne weitere Reinigung.

Bei dieser Versuchsanordnung (Tafel 2 des Versuchsteils) bilden sich bei der Verwendung verschiedener Aldehyde und primärer Amine Ausbeuten von 64–82% der gesuchten Umsetzungsprodukte. Die Analysen dieser Verbindungen lassen den Schluß zu, daß sie aus den Schiffschen Basen der Verbindungen bestehen, welche durch Aldolkondensation und anschließende Wasserabspaltung entstanden sind.

Je langsamer das Amin eingetragen wurde, um so höhere Ausbeuten an Schiffschen Basen des dehydratisierten Aldols wurden erhalten (s. Tafel 3 des Versuchsteils). Sie überstiegen jedoch 82% in keinem Falle; es gelang aber, die Ausbeute auf über 90% zu steigern, wenn nach Eintragen eines kleinen Aminanteiles einige Stunden gerührt wurde, bevor die Hauptmenge desamins zugefügt wurde. Die gleichen Produkte konnten in etwa gleichen Ausbeuten erzielt werden, wenn vor dem Eintragen desamins der Aldehyd nach bekannten Verfahren mit verdünnten Alkalien in das Aldol bzw. die daraus ent-

<sup>3)</sup> Meyer-Jacobsen, Organische Chemie 1, S. 750; P. Karrer, Lehrb. d. Org. Chemie, 8. Aufl., S. 172; A. Bernthsen, Organische Chemie, 9. Aufl., S. 142; Richter-Anschütz, Organische Chemie, 12. Aufl., S. 253; W. Hüchel, Organische Chemie, 2. Aufl., S. 139.

<sup>4)</sup> W. S. Emerson, S. M. Hess u. F. C. Uhle, Journ. Amer. chem. Soc. 63, 872 [1941].

stehende dehydratisierte Verbindung übergeführt wurde, wobei Acetaldehyd in Crotonaldehyd, Propionaldehyd in 2-Methyl-penten-(2)-al,  $C_2H_5 \cdot CH \cdot C(CH_3) \cdot CHO$  (II), Butyraldehyd in 2-Äthyl-hexen-(2)-al,  $C_3H_7 \cdot CH \cdot C(C_2H_5) \cdot CHO$  (III), übergeht, während Isobutyraldehyd natürlich nur in Isobutyraldol übergehen kann, das aber dann auch weiter Wasser zum 2.2.4-Trimethyl-penten-(3)-al<sup>5)</sup> abspaltet.

Es gelang uns unschwer, den Beweis für die Konstitution der Schiffischen Basen dadurch zu erbringen, daß sie gespalten und die Aldehydkomponenten isoliert wurden. Diese waren in jedem Falle mit den erwarteten aus den Aldolverbindungen entstandenen  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Aldehyden identisch.

Die somit nachgewiesene Aldolkondensation, welche der Aldehyd vor der Umsetzung mit dem Amin erleidet, kann nur durch die ersten Anteile zugesetztenamins bewirkt worden sein. Eine ähnliche Beobachtung, jedoch unter Verwendung von sekundären Aminen hat R. Kuhn bei Verwendung technischer Aldehyde gemacht<sup>6)</sup>, jedoch konnte er später<sup>7)</sup> nachweisen, daß die Aldolkondensation nicht durch die reine Base, sondern durch deren Salze katalysiert wird. Diese Salze bilden sich mit den in jedem technischen Aldehyd enthaltenen Säurespuren. Wurde absolut säurefreier Aldehyd angewandt, trat bei Zugabe des Amins keine Aldolisierung ein; sie konnte von den Autoren jedoch augenblicklich hervorgerufen werden, wenn z.B. ein Tropfen Eisessig zugefügt wurde.

Wir müssen annehmen, daß auch in unserem Fall das zugefügte primäre Amin nicht als solches, sondern als das durch die im technischen Aldehyd enthaltenen Säurespuren entstandene Salz die Aldolkondensation katalysiert. Infolge des plötzlichen Abbruches unserer Arbeiten waren wir nicht mehr in der Lage, Versuche mit reinen Aldehyden durchzuführen.

Aldolisierungskatalysatoren sind auch unter sekundären Aminosäuren aufgefunden worden<sup>8)</sup>. So wurde festgestellt, daß Sarkosin und seine Derivate gute Wirkungen entfalten. Die Verwendung von primären Aminen ist offenbar deshalb nicht für diesen Zweck versucht worden, weil man befürchtete, daß sie sich sofort zu Schiffischen Basen umsetzen und so nicht die gewünschte Wirkung ausüben würden. Unsere Versuche haben aber gezeigt, daß primäre Amine bei technischen, also vermutlich säurehaltigen Aldehyden besonders wirksame Aldolisierungskatalysatoren sind, und daß darüber hinaus, wie weiter unten ausgeführt werden wird, Oxäthylamin sogar eine zweifache Aldolkondensation zu einem Aldehyd vom vierfachen Mol.-Gewicht des Ausgangsaldehyds zu katalysieren vermag<sup>9)</sup>.

Die Schiffischen Basen der durch Aldolkondensation der Aldehyde erhaltenen Verbindungen sind stets sauerstoff-frei, was anzeigt, daß, auch in den Fällen wie beim Isobutyraldol, bei der Bildung der Schiffischen Base Wasserabspaltung erfolgt. Somit würde man durch diese Umsetzung ein Verfahren in der Hand haben, um bisher noch nicht bekannte, über die Aldolstufe entstehende ungesättigte Aldehyde herzustellen, indem die daraus gewonnenen Schiffischen Basen wieder gespalten werden<sup>9)</sup>.

Die dargestellten Schiffischen Basen sind niedrig viscos, als Rohprodukte gelbliche bis rötliche, wasserunlösliche, in Lösungsmitteln leicht lösliche Öle von ausgesprochenem ungesättigtem Charakter, die sich nach Paal leicht hydrieren lassen.

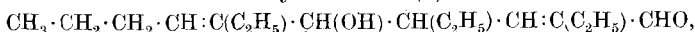
<sup>5)</sup> V. Grignard u. Th. N. Ilesco, Compt. rend. Acad. Sciences **190**, 556 [1930], zit. nach C. **1930** I, 2718. <sup>6)</sup> R. Kuhn u. M. Hoffer, B. **63**, 2166 [1930].

<sup>7)</sup> R. Kuhn, W. Badstübner u. C. Grundmann, B. **69**, 99 [1936].

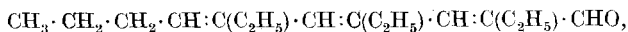
<sup>8)</sup> W. Langenbeck u. G. Borth, B. **75**, 951 [1942]. <sup>9)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. angem.

Diamine reagieren grundsätzlich in der gleichen Weise. Es bilden sich unter Einhalten derselben Bedingungen wie bei den Monoaminen die symmetrischen Bis-azomethine der dehydratisierten Aldole der angewandten Aldehyde von der allgemeinen Formel  $R \cdot CH : N \cdot [CH_2]_x \cdot N : CH \cdot R$  (IV) und zwar schon bei den ersten orientierenden Versuchen mit einer Ausbeute von 60–70%.

Bei der Umsetzung von Oxäthylamin mit Butyraldehyd in der bisherigen Versuchsanordnung und unter Einhalten der Verhältnisse 1 Amin : 2 Aldehyd konnte neben dem Hauptanteil von 82% der Schiffschen Base des 2-Äthylhexen-(2)-als noch ein Anteil von 6% einer Schiffschen Base mit einer  $C_{16}$ -Komponente, also einem Aldehyd, das durch zweimalige Aldolkondensation mit anschließender Wasserabspaltung entstanden ist, isoliert werden. Hierbei hat sich offenbar das zunächst gebildete 2-Äthylhexen-(2)-al teilweise zu dem noch nicht beschriebenen 2-Äthylhexen-(2)-aldol,



umgesetzt, welches als Komponente der Schiffschen Base in die dehydratisierte Verbindung, in das ebenfalls unbekannte 2.4.6-Triäthyl-decatrien-(2.4.6)-al,

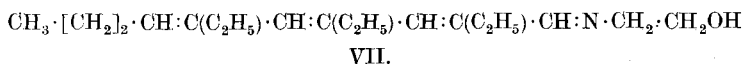
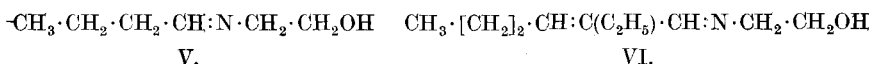


übergeht<sup>10</sup>).

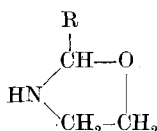
Es konnte in der Literatur nur ein einziger Hinweis auf eine Kondensation von 4 Mol. Aldehyd gefunden werden. A. Wurtz<sup>11</sup>) beschreibt ein aus Acetaldehyd durch Tetra-kondensation von Aldol gewonnenes als Tetraldan bezeichnetes Produkt  $C_{16}H_{28}O_6$ , also eine Aldolverbindung, die jedoch nicht näher untersucht und aus der Wasser nicht ab-gespalten wurde.

Bei der Umsetzung mit Butyraldehyd sind die drei folgenden Schiffschen Basen auf Grund der Analysenwerte anzunehmen:

- 1.) Butyliden-β-oxy-äthylamin (V),
- 2.) 2-Äthylhexen-(2)-yliden-β-oxy-äthylamin (VI),
- 3.) 2.4.6-Triäthyl-decatrien-(2.4.6)-yliden-β-oxy-äthylamin (VII).



Bei der Umsetzung entstehen Gemische dieser Schiffschen Basen als hochviscose wasserlösliche Stoffe. Bei der Aufarbeitung durch Fraktionieren werden jedoch nicht diese kettenförmigen Verbindungen mit einer freien Oxygruppe erhalten. Es entstehen vielmehr durch Umlagerung Oxazolidine, welche



- VIII: R =  $C_3H_7$     IX: R =  $C_7H_{13}$   
 X: R =  $C_{15}H_{25}$     XIII: R = H

durch ihren verhältnismäßig niedrigen Siedepunkt, ihre niedrige Viscosität und ihre Wasserunlöslichkeit gekennzeichnet sind.

Aus V entsteht 2-Propyl-oxazolidin (VIII), aus VI 2-[1-Äthyl-penten-(1)-yl]-oxazolidin (IX), aus VII [1.3.5-Triäthyl-nonatrien-(1.3.5)-yl]-oxazolidin (X).

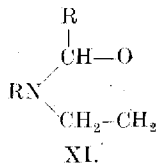
Beim Aufbewahren dieser Oxazolidine im Gemisch mit Wasser bei Zimmer-temperatur geht die zunächst vorhandene klare Trennungsfläche allmählich in

<sup>10</sup>) Der Verfasser behält sich die Weiterarbeit über Aldehyde dieser Art vor (Dtsch. Reichs-Pat. angem.). <sup>11</sup>) A. Wurtz u. L. d. Bruyn, Bull. Soc. chim. France[2] 42, 163[1884].

einesich stetig verbreiternde trübe Schicht über, welche anzeigt, daß das Oxazolidin allmählich klar wasserlöslich wird. Hierbei findet wieder Rückumlagerung zu der ursprünglichen offenkettigen Oxyverbindung statt. Dieselbe Umwandlung kann durch Behandeln mit angesäuertem Wasser bei 50–70° auch in kurzer Zeit durchgeführt werden<sup>10)</sup>.

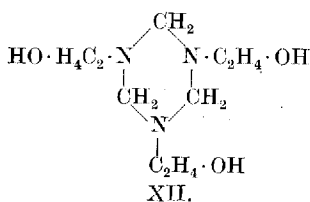
Eine gewisse Parallele zu diesen Arbeiten weisen die Untersuchungen von A. C. Cope und E. M. Hancock<sup>12)</sup> auf, welche Ketone mit Oxäthylamin umsetzten und hierbei zunächst ebenfalls viscosa, wasserlösliche Produkte erhielten, denen sie die kettenförmige Struktur  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}:\text{C}(\text{R})-\text{R}'$  zuschreiben. Dieselben destillieren überraschend leicht, sind aber dann dünnflüssig und wasserunlöslich; beim Stehen ändert das Destillat stetig seine Molekularrefraktion. Cope und Hancock schreiben dem Destillat die Oxazolidin-Konstitution zu und schließen aus dem erwähnten Verhalten, daß die Oxazolidine allmählich wieder in die ungesättigte offene Kette übergehen, wobei vielleicht die Umlagerung bei einem Gleichgewicht zwischen beiden Verbindungstypen stehen bleibt.

Weiterhin haben L. Knorr und H. Matthes<sup>13)</sup> mit der Absicht, Oxazolidine zu gewinnen, *N*-monosubstituierte Oxäthylamine mit Aldehyden umgesetzt und Verbindungen des Typus XI erhalten. Naturgemäß kann sich in diesen Fällen die offene Kette nicht bilden. Diese Oxazolidine sind in ihrer leichten Destillierbarkeit und ihrer Wasserunlöslichkeit unseren Oxazolidinen ähnlich.



Bevor wir Umsetzungen von Oxäthylamin mit höheren Aldehyden ausführten, haben wir zunächst die Umsetzung mit Formaldehyd untersucht. Zunächst konnte festgestellt werden, daß im Gegensatz zum Butyraldehyd hierbei ein einheitliches Umsetzungsprodukt entsteht, welches aus äquimolekularen Mengen der Komponenten zusammengesetzt ist und einen hochviscosen, wasserlöslichen Stoff darstellt. Dieser destilliert unerwartet leicht und liefert ein dünnflüssiges Destillat. Wird dasselbe in der Vorlage nicht unter 25–30° gekühlt, so kann nach wenigen Minuten die folgende Erscheinung beobachtet werden: nachdem innerhalb von etwa 1/2 Stde. etwa 100 ccm überdestilliert sind, treten im Destillat plötzlich lebhaft bewegte Schlieren auf und die Temperatur steigt rasch an, so daß nach wenigen Minuten 150–170° erreicht sein können. Nach dem Abkühlen liegt dann derselbe hochviscose Stoff vor, von dem ausgegangen wurde.

Dieser weist ein Mol.-Gew. auf, welches dem Trimeren  $(\text{C}_2\text{H}_7\text{ON})_3$  entspricht.



Da Formaldehyd und seine Derivate zur Trimerisierung neigen, ferner die Bildung von 1.3.5-Triazin bei der Umsetzung von Aldehyden mit Aminen keine Seltenheit ist<sup>14)</sup>, erteilen wir diesem Produkt, welches die stabile Modifikation darstellt, die Struktur eines 1.3.5-Trioxäthylhexahydro-1.3.5-triazins (XII).

<sup>12)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **64**, 1503 [1942].

<sup>13)</sup> B. **34**, 3484 [1901].

<sup>14)</sup> Vergl. Nr. 4 der eingangs angeführten Umsetzungschemata.

In Analogie zu den beschriebenen Umsetzungsprodukten von Oxäthylamin mit höheren Aldehyden geben wir dem labilen dünnflüssigen Destillat die Struktur des Oxazolidins<sup>15)</sup>.

Die beliebig durchführbare Umwandlung der viscosen Triazinform in das dünnflüssige Oxazolidin durch Destillation und dessen spontane Umlagerung kann leicht als Vorlesungsversuch durchgeführt werden. Falls die zeitraubende Destillation während der Vorlesung erspart werden soll, so kann zu beliebiger Zeit ein Vorrat an Oxazolidin hergestellt werden, der im Dewar-Gefäß über festem Kohlendioxyd mindestens 3 Monate haltbar ist und jederzeit nach dem Erwärmen auf 25–30° wieder die Spontanumlagerung mit den beschriebenen Erscheinungen zeigt.

Schließlich ist auch das analoge Triazin mit drei freien Aminogruppen, das 1.3.5-Triaminoäthyl-hexahydro-1.3.5-triazin, unter Verwendung von einsäurigen Salzen des Äthylendiamins hergestellt worden<sup>15)</sup>, worüber gesondert berichtet werden wird.

Knorr und Matthes<sup>13)</sup> sind übrigens nach ihrer Mitteilung schon 1901 nahe daran gewesen, die von uns aufgefundenen Umsetzungsprodukte von Aldehyden mit Oxäthylamin zu entdecken, d. h. wenigstens das Derivat des Acetaldehyds, als sie nichtsubstituiertes Oxäthylamin auf Acetaldehyd einwirken ließen. Sie haben allerdings infolge ungünstigster Versuchsbedingungen in äußerst schlechter Ausbeute nur wenige Tropfen eines dünnflüssigen Produktes erhalten, welches im verschlossenen Röhrchen nach kurzer Zeit zu einem dicken, kaum fließenden Öl erstarrte. Weder die dünnflüssige noch die viscose Verbindung konnte untersucht werden. Offenbar haben diese Forscher die nächst höheren Homologen unserer Formaldehyd-Derivate in Händen gehabt, nämlich Methyloxazolidin und die Trimethyl-Verbindung des Triazins XII. Wir beabsichtigen bei nächster Gelegenheit auch die Umsetzungsprodukte des Acetaldehyds mit Oxäthylamin nach unserem Verfahren herzustellen. Die Arbeiten werden fortgesetzt.

### Beschreibung der Versuche.

Die Versuche zur Herstellung der Umsetzungsprodukte vom Typus 2 Aldehyd : 1 Amin wurden in 3 Parallelversuchen ausgeführt:

1. Verfahren: Das Amin wurde langsam mit etwa gleichbleibender Geschwindigkeit in die doppelte Molmenge Aldehyd eingetragen.

2. Verfahren: 10% des Amins wurden in 10 Min. eingetragen und der Rest erst nach mehrstdg. Rühren.

3. Verfahren: Durch längeres Rühren mit verd. Alkalilauge wurde der Aldehyd zum Aldol, bzw. der daraus entstehenden ungesättigten Verbindung kondensiert; nach dem Neutralisieren wurde das gesamte Amin in  $\frac{1}{2}$ –1 Stde. eingetragen.

Die Aufarbeitung erfolgte in jedem Falle in der Weise, daß nach Abtreiben des Wassers, entweder durch Erhitzen auf 130–140° oder i. Vak. bei 50–60°, der Rückstand fraktioniert wurde.

Die prozentuale Ausbeute in der Tafel 1 bezieht sich, falls keine anderweitige Angabe gemacht ist, auf die aus 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Amin entstandene Schiff'sche Base.

<sup>15)</sup> Verf. bittet, ihm die Weiterarbeit auf diesem Gebiet zu überlassen (Dtsch. Reichspat. angem.).

Tafel I. Darstellung von Schiffischen Basen aus 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Amin.

Nr.	Schiffische Base	Verfahren	Aldehyd g	Amin g	Alkohol oder Wasser g	NaOH oder KOH 10-proz. g	Dauer Zugabe Min.	Temperatur	Ausbeute	Eigenschaften und Analysen
1	Crotyliden-isobutylamin	1	Acetaldehyd 88	Isobutylamin 73	Wasser 88	—	60	10–15°	71 %	Gelbliches Öl vom Sdp. <sub>3</sub> 124–126° mit mildem Geruch. Verhärzt an der Luft, entfärbt Bromwasser und Kaliumpermanganat-Lösung und addiert Wasserstoff; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkoholen, Äthern, Benzol und Benzin. C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N (125.0) Ber. C 76.80 H 12.00 N 11.20 Gef. C 76.93 H 12.05 N 10.84.
2	I R = C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> R' = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2	88	73	Wasser 88	—	7 g, dann 12 Stdn. Rühren	10–15°	86 %	
3		3	Aldol 50-proz. 175	73	—	—	90 Min.	40–45°	89 %	
4	2-Methyl-penten-(2)-yliden-isobutylamin	1	Propionaldehyd 116	Isobutylamin 73	—	—	60 Min.	40–45°	74 %	Gelbliches Öl vom Sdp. <sub>760</sub> 166–168° mit angenehmem Geruch. Verhärzt an der Luft, ist schwer löslich in Alkoholen, leicht löslich in Äthern, Benzol und Benzin; sonstiges Verhalten wie 1–3.
5		2	116	73	—	—	7 g, dann 14 Stdn. Rühren	40–45°	84 %	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N (157.0) Ber. C 76.20 H 14.62 N 8.90 Gef. C 76.09 H 14.77 N 8.71
6	I R = C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> R' = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3	116	73	—	KOH 29 g 10 Stdn. 5–8°	60 Min.	40–45°	91 %	Mol.-Gew. 151, 154, 156 (kryoskop. in Benzol).
7	2,2,4-Tri-methyl-penten-(3)-yliden-methylamin	1	Isobutylaldehyd 144	Methylamin 25-proz. in Wasser 124	—	—	60 Min.	40–45°	77 %	Gelbliches Öl vom Sdp. <sub>14–15</sub> 122–124° mit unangenehmem Geruch. Verhärzt an der Luft, ist sehr schwer löslich in Alkoholen, leicht löslich in Äthern, Benzol und Benzin; sonstiges Verhalten wie 1–3.

8	I $R = C_7H_{13}$ $R' = CH_3$	2	144	124	—	—	12 g, dann 12 Stdn. Rühren	40–45°	85 %	$C_9H_{17}N$ (139.0) Ber. C 77.50 H 12.23 N 10.10 Gef. C 77.28 H 12.41 N 10.24.
9		3	144	124	—	NaOH 5-proz. 30–35°	60 Min.	40–45°	93 %	
10		1	Butyr- aldehyd 146	Isobutyl- amin 73	—	—	60 Min.	45–50°	68 %	Gelbliches Öl vom Sdp. <sub>10</sub> 110–112° und angenehmem Geruch. Verharzt an der Luft, ist kaum löslich in Alkoholen, löslich in Äthern, Benzol und Benzin; sonstiges Verhalten wie 1–3.
11	2-Äthyl- hexen-(2)- yliden-iso- butylamin	2	146	73	—	—	7 g 13 Stdn. Rühren 30–35	45–50°	79 %	
12	I $R = C_7H_{13}$ $R' = C_4H_9$	3	146	73	Wasser 1482	NaOH 10-proz. 146 g 28 Stdn. 20–25°	60 Min.	45–50°	90 %	$C_{12}H_{23}N$ (181.0) Ber. C 79.52 H 12.74 N 7.76 Gef. C 79.54 H 12.81 N 7.58 Mol.-Gew. 182, 184, 190 (Kryoskop. in Benzol).
13		1	Butyr- aldehyd 146	Cyclo- hexyl- amin	—	—	60 Min.	45–50°	75 %	Gelbliches Öl vom Sdp. <sub>760</sub> 252–252° mit mildem Geruch. Verharzt an der Luft, kaum löslich in Alkoholen, leicht löslich in Äthern, Benzol und Benzin; sonstiges Verhalten wie 1–3.
14	2-Äthyl- hexen-(2)- yliden-cyclo- hexylamin	2	146	99	—	—	9 g 10 Stdn. Rühren 35–40°	50–55°	84 %	
15	I $R = C_7H_{13}$ $R' = C_6H_{11}$	3	146	99	Wasser 1482	NaOH 10-proz. 146 g 28 Stdn. 20–25°	60 Min.	50–55°	94 %	$C_{14}H_{25}N$ (207.0) Ber. C 81.28 H 12.05 N 6.72 Gef. C 80.99 H 11.92 N 6.56 Mol.-Gew. 204, 205, 206 (Kryoskop. in Benzol).



## Fortsetzung von Tafel I. Darstellung von Schiffischen Basen aus 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Amin.

Nr.	Schiffische Base	Verfahren	Aldehyd g	Amin g	Alkohol oder Wasser g	NaOH oder KOH 10-proz. g	Dauer der Zugabe Min.	Temperatur	Ausbeute	Eigenschaften und Analysen
16	a) Butyriden-phenylamin $R = C_2H_5$ $R' = C_6H_5$	1	Butyraldehyd 146	Anilin 93	—	—	90 Min.	45–50°	a) 24 % b) 76 %	Verbindung a) Gelbliches Öl vom Sdp. <sub>9</sub> 84–86° mit mildem Geruch. In Alkoholen, Äthern, Estern, Benzol löslich; sonstige Eigenschaften wie 1–3. $C_{10}H_{13}N$ (147.0) Ber. C 81.51 H 8.86 N 9.52 Gef. C 81.38 H 8.77 N 9.39
17	I $R = C_2H_5$ $R' = C_6H_5$ b) 2-Äthylhexen-(2)-yilden-phenylamin $R = C_2H_5$ $R' = C_6H_5$	2	146	93	—	—	9 g 13 Stdn. Rühren 30–35°	45–50°	a) 15 % b) 85 %	Mol.-Gew. 143, 145, 148 (kryoskop. in Benzol). Verbindung b) Gelbliches, mildreichendes Öl vom Sdp. <sub>9</sub> 172–174°. Verharzt an der Luft, ist schwer löslich in Alkoholen, leicht löslich in Äthern, Estern, Benzol und Benzin; sonstige Eigenschaften wie 1–3. $C_{14}H_{19}N$ (201.0) Ber. C 82.77 H 9.43 N 6.92 Gef. C 82.92 H 9.28 N 6.75
18	$R = C_2H_5$ $R' = C_6H_5$	3	146	93	Wasser 1482	NaOH 10-proz. 146 g 28 Stdn. 20–25°	90 Min.	45–50°	a) 8 % b) 92 %	Mol.-Gew. 200, 204, 205 (kryoskop. in Benzol).
19	Bis(2-äthylhexen-(2)-yilden)-äthylendiamin	1	Butyraldehyd 288	Äthylendiamin 96-proz., 79	Wasser 72 Akohol 72	—	60 Min.	40–45°	64 %	Bei 8 Torr nicht destillierbar. Nach Verfahren 3 rein hergestelltes 2-Äthylhexen-(2)-al wurde mit Äthylendiamin umgesetzt (5% weniger als ber.); danach wurden bei 150°/8 Torr die flüchtigen Anteile abdestilliert. Zur Analyse wurde über Diphosphorpentoxyd getrocknet.
20	IV $R = C_2H_5$	2	288	79	Wasser 72 Alkohol 72	—	7 g 12 Stdn. Rühren 35–40°	40–45°	83 %	Gelbliches, viscoses Öl von unangenehmem Geruch, wenig löslich in Alkoholen, leicht löslich in Äthern, Estern, Benzol und Benzin; sonstiges Verhalten wie 1–3.
21		3	288	79	Wasser 1482	NaOH 10-proz. 146 g 28 Stdn. 20–25°	60 Min.	40–45°	90 %	$C_{18}H_{22}N_2$ (276.0) Ber. C 78.04 H 11.60 N 10.15 Gef. C 77.36 H 11.99 N 10.89 Mol.-Gew. 269, 274, 278 (kryoskop. in Benzol).

Tafel 2. Zusammensetzung der Umsetzungsprodukte von Aminen mit Aldehyden.

1 Mol Amin zugegeben zu 2 Mol Aldehyd		Zusammensetzung der Umsetzungsprodukte		
		1 Ald. : 1 Am.	2 Ald. : 1 Am.	4 Ald. : 1 Am.
1) Isobutylamin...	Acetaldehyd .....	29 %	71 %	—
2) Isobutylamin...	Propionaldehyd ...	26 %	74 %	—
3) Isobutylamin...	Butyraldehyd .....	32 %	68 %	—
4) Methylamin ...	Isobutyraldehyd ...	23 %	77 %	—
5) Cyclohexylamin	Butyraldehyd .....	25 %	75 %	—
6) Anilin .....	Butyraldehyd .....	24 %	76 %	—
7) Äthylendiamin...	Butyraldehyd (4 Mol)	36 %	64 %	—
8) Oxäthylamin ...	Butyraldehyd .....	12 %	82 %	6 %

Tafel 3. Ausbeuten an Umsetzungsprodukt aus 2 Mol Aldehyd: 1 Mol Amin.

Eintropfen von 1 Mol Cyclohexylamin in 2 Mol Butyraldehyd unter Rühren bei 40–50° in:	Ausbeuten
5 Min.	4 %
20 „	23 %
40 „	60 %
60 „	75 %

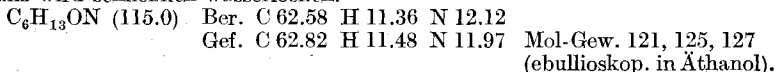
Umsetzungsprodukte aus Oxäthylamin und Butyraldehyd (Verfahren 1): Zu einer Lösung von 144 g Butyraldehyd in 72 g Wasser und 72 g 96-proz. Alkohol werden 64 g 96-proz. Oxäthylamin unter Rühren und Kühlen bei 50–55° innerhalb von 1½ Stdn. eingetragen und 1 Stde. bei 60–70° nachgerührt. Nach dem Abtreiben des Wassers und Alkohols wird i. Vak. fraktioniert:

Fraktion 1 vom Sdp.<sub>12</sub> 95–115° liefert bei nochmaliger Destillation die Substanz A vom Sdp.<sub>12</sub> 104–105° (Ausb. 12%);

Fraktion 2 vom Sdp.<sub>8</sub> 115–126° bei gleicher Behandlung die Substanz B vom Sdp.<sub>8</sub> 119–121° (Ausb. 82%);

Fraktion 3 vom Sdp.<sub>8</sub> 126–140° die Substanz C vom Sdp.<sub>8</sub> 133–135° (Ausb. 6%).

A) Propyl-oxazolidin (VIII): Dünflüssiges, farbloses Öl mit mildem Geruch. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkoholen, Äthern, Estern und Benzol; die klare Trennungsfläche im Gemisch mit Wasser wird allmählich beim Stehenlassen trübe und die Substanz wird schließlich wasserlöslich.



Die Hydroxylbestimmung<sup>16)</sup> lieferte ein negatives Ergebnis.

Umlagerung zu Butyriden-oxäthylamin (V): 50 g der Verbindung A werden mit einem Gemisch von 200 g Wasser und 20 g konz. Salzsäure bei 45–50° gerührt, bis klare Lösung eingetreten ist. Nach dem Neutralisieren mit verd. Natronlauge wird das Wasser i. Vak. bei 60° abgetrieben und der Rückstand durch Aufnehmen in Methanol + Benzol vom Natriumchlorid getrennt. Die Lösungsmittel werden i. Vak. bei 60° abgetrieben. Eine bei 40° über Diphosphorpentoxyd aufbewahrte Probe kam zur Analyse. Dieselbe entsprach zufriedenstellend der Formel C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>ON und das Mol.-Gew. wurde zu etwa 115 bestimmt<sup>17)</sup>. Die Hydroxylbestimmung<sup>16)</sup> ergab das Vorhandensein einer Oxygruppe.

<sup>16)</sup> Die Hydroxylbestimmungen wurden nach Tschugaeff u. Zerewitinoff ausgeführt.

<sup>17)</sup> Analysendaten nicht mehr vorhanden.

B) 2-[1-Äthyl-penten-(1)-yl]-oxazolidin (IX): Farblose, dünnflüssige, mild riechende Substanz, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkoholen, Äthern, Estern, Benzol; verändert sich beim Stehenlassen mit Wasser ähnlich wie I.

$C_{10}H_{19}ON$  (169.0) Ber. C 71.08 H 11.21 N 8.33  
Gef. C 70.92 H 11.18 N 8.21 Mol.-Gew. 160, 163, 168  
(ebullioskop. in Äthanol).

Die Hydroxylbestimmung<sup>16)</sup> lieferte ein negatives Ergebnis.

Umlagerung zu 2-Äthyl-hexen-(1)-yliden- $\beta$ -oxy-äthylamin (VI): Die Umlagerung und die Aufarbeitung erfolgten in derselben Weise wie bei Substanz A. Klares, sehr viscoses, wasserlösliches Produkt, dessen Analysendaten<sup>17)</sup> und Mol.-Gew.-Bestimmung zufriedenstellend auf  $C_{10}H_{19}ON$  stimmten. Die Hydroxylbestimmung<sup>16)</sup> zeigte das Vorhandensein einer Oxygruppe an.

C) 1.3.5-Triäthyl-nonatrien-(1.3.5)-yl-oxazolidin (X): Farblose, etwas viscose Flüssigkeit von angenehmem Geruch; in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkoholen, Äthern u. Benzol. Verändert sich beim Stehen mit Wasser ähnlich wie VIII.

$C_{18}H_{31}ON$  (277.0) Ber. C 78.05 H 11.22 N 5.11  
Gef. C 78.11 H 11.28 N 5.02 Mol.-Gew. 268, 276, 284  
(ebullioskop. in Äthanol).

Die Hydroxylbestimmung<sup>16)</sup> lieferte ein negatives Ergebnis.

Umlagerung zu 2.4.6-Triäthyl-decatrien-(2.4.6)-yliden- $\beta$ -oxy-äthylamin (VII): Die Umlagerung und die Aufarbeitung erfolgten in der gleichen Weise wie bei der Substanz A. Hochviscose, mit Wasser mischbare Verbindung von schwachem Geruch. Die Analysendaten<sup>17)</sup> und die Mol.-Gew.-Bestimmung stimmten etwa auf  $C_{18}H_{31}ON$ . Die Hydroxylbestimmung<sup>16)</sup> ergab das Vorhandensein einer Oxygruppe.

Bildung von 2-Methyl-penten-(2)-al (II) durch Hydrolyse von 2-Methyl-penten-(2)-yliden-isobutylamin (Vers.-Nr. 4-6, Tafel 1): 100 g des Amins, 100 g Wasser und 200 g konz. Salzsäure werden unter Rühren  $\frac{3}{4}$  Stdn. unter Rückfluß gekocht, die wäbr. Schicht abgezogen und das Öl neutral gewaschen. Sdp.<sub>760</sub> 137-138°; Ausb. 86%.

$C_6H_{10}O$  (98.0) Ber. C 73.50 H 10.21 Gef. C 73.26 H 10.34 Mol.-Gew. 89, 94, 104  
(ebullioskop. in Äthanol).

Bildung von 2-Äthyl-hexen-(2)-al (III) durch Hydrolyse von 2-Äthyl-hexen-(2)-yliden-cyclohexylamin (Vers.-Nr. 13-15, Tafel 1): 100 g des Amins werden in der gleichen Weise hydrolysiert wie im vorstehenden Versuch und fraktioniert. Sdp.<sub>760</sub> 173-174°; Ausb. 81%.

$C_8H_{14}O$  (126.0) Ber. C 76.14 H 11.16  
Gef. C 75.91 H 11.27 Mol.-Gew. 118, 122, 129  
(ebullioskop. in Äthanol).

1.3.5-Trioxäthyl-hexahydro-1.3.5-triazin (XII): Zu 200 g 30-proz. Formaldehyd werden innerhalb von  $1\frac{1}{2}$  Stdn. unter Rühren und Köhlen bei 40-45° 133 g 96-proz. Oxäthylamin eingetragen. Die farblose und geruchlose Reaktionsflüssigkeit wird i. Vak. bei 50-55° entwässert und das verbliebene hochviscose Produkt (Rohausb. etwa 90%) bei 1 Torr destilliert. Die Verbindung destilliert flott und einheitlich mit nur wenig Vorlauf und Nachlauf, so daß in 25 Min. etwa 100 ccm übergegangen sind<sup>18)</sup>.

Das Destillat, das Oxazolidin X, ist dünnflüssig und lagert sich nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen bei 25-30° wieder spontan zu dem hochviscosen Triazin um, wobei ein Temperaturanstieg auf 165° und lebhaft bewegte Schlieren beobachtet werden können. Die Analysendaten<sup>17)</sup> stimmten auf  $C_3H_7ON$  bzw. auf ein Vielfaches davon. Das berechnete Mol.-Gew. von 219 wurde durch ebullioskopische Bestimmung bestätigt. Die Hydroxylbestimmung<sup>16)</sup> ergab das Vorhandensein einer Oxygruppe auf  $C_3H_7ON$ .

Die Umlagerung des Oxazolidins schreitet bei 0° langsam fort, so daß sie nach einigen Tagen vollständig geworden ist. Beim Aufbewahren bei -40° war nach 3 Monaten keine Änderung in der Viscosität wahrzunehmen.

<sup>18)</sup> Wegen Fehlens der einschlägigen Notizen kann die Übergangstemperatur z. Zt. nicht angegeben werden.