

243. Hans-Werner Wanzlick und Wolfgang Löchel: 1.2-Dianilino-äthan als Aldehydreagens*)

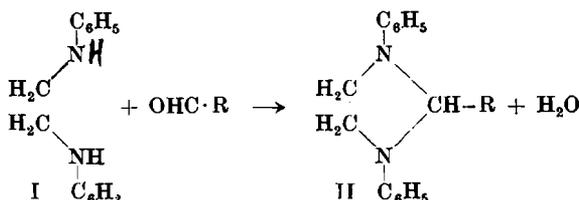
[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 29. September 1953)

1.2-Dianilino-äthan reagiert in schwach saurem Medium mit Aldehyden unter Abscheidung gut kristallisierter Tetrahydro-imidazole. Die Derivate eignen sich zur Charakterisierung und Abtrennung von Aldehyden. Hydrolytische Spaltung liefert praktisch quantitativ den Aldehyd zurück.

Unter den Verbindungen, die nur mit Aldehyden (nicht mit Ketonen) unter Abscheidung fester Derivate reagieren, wurde Methon¹⁾ am bekanntesten. In jüngster Zeit sind ferner *N,N'*-Bis-[*p*-methoxy-benzyl]-äthylendiamin²⁾ und *N,N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin³⁾ als spezifische Aldehydreagenzien empfohlen worden. Zu verhältnismäßig umständliche Darstellung bzw. große Luftempfindlichkeit stehen der Verwendung dieser Verbindungen hindernd im Wege.

Bei Versuchen mit Dianilino-äthan (*N,N'*-Diphenyl-äthylendiamin) beobachteten wir zufällig, daß die schon lange bekannte Reaktion⁴⁾:



vorzüglich zur Abscheidung und Charakterisierung von Aldehyden geeignet ist.

Die Darstellung des Dianilino-äthans (I) ist denkbar einfach: Die Umsetzung von Äthylenbromid mit überschüssigem Anilin führt in etwa 90-proz. Ausbeute zum Reagens I, das man zweckmäßig zunächst als Dihydrochlorid abscheidet. Das altbekannte⁵⁾ Dianilino-äthan, eine feste, farblose Substanz, ist unbegrenzt haltbar und zeigt auch in neutraler Lösung nur geringe, nicht störende Autoxydationserscheinungen. Beim Umkristallisieren aus wäßrigem Methanol erhält man die Base zunächst als luftbeständiges Monohydrat.

Die Umsetzung des Dianilino-äthans (I) mit Aldehyden führt in neutralem Medium nicht oder nur träge zum Tetrahydro-imidazol (II). Setzt man aber etwas Essigsäure hinzu, so läuft die Reaktion sehr schnell ab, bereits nach wenigen Sekunden beginnt häufig die Kristallisation des Derivates.

*) Vorläufige Mitteil.: *Angew. Chem.* **65**, 162 [1953].

¹⁾ D. Vorländer, *Liebigs Ann. Chem.* **294**, 253 [1897], 809, 348 [1899].

²⁾ J. H. Billmann, Ju Yu Chen Ho u. L. R. Caswell, *J. org. Chemistry* **17**, 1375 [1952].

³⁾ G. E. Utzinger u. F. Regenass, *Angew. Chem.* **65**, 265 [1953].

⁴⁾ O. Fischer u. F. Moos, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **20**, 732 [1887].

⁵⁾ A. W. v. Hofmann, *Jb. Fortschr. d. Chem.* **1858**, 388.

In der Regel ist es zweckmäßig, den Aldehydnachweis in Methanol auszuführen. Nach Zusatz eines Tropfens Essigsäure erwärmt man nötigenfalls wenige Minuten im Wasserbad und erhält die in kaltem Methanol schwer löslichen Derivate. Dianilino-äthan selbst ist in Methanol leicht löslich und scheidet sich erst auf Wasserzusatz als Monohydrat (s. o.) ab. Ketone, die auch unter extremen Bedingungen nicht reagieren, können beim Aldehydnachweis unbeschadet zugegen sein.

Der Aldehydnachweis kann auch in wäßriger Lösung geführt werden. Man arbeitet dann mit dem Dihydrochlorid des Reagens und verhindert die hydrolytische Ausfällung der Base durch eben ausreichenden Essigsäurezusatz. Dieses Verfahren kann mit Erfolg zur Erkennung kleiner Mengen wasserlöslicher Aldehyde herangezogen werden. Der im Versuchsteil beispielsweise angeführte Formalin-Nachweis ist bis zu einer Verdünnung von etwa 1:4000000 anwendbar und somit der Methon-Methode⁶⁾ (Empfindlichkeitsgrenze ca. 1:2000000) überlegen.

Bei Versuchen mit Glyoxal wurde eine empfindliche Farbreaktion aufgefunden. Beim Erwärmen einer mineral-sauren Reagenslösung tritt i. Ggw. von Glyoxalspuren intensive Blaufärbung auf.

Die in der Tafel zusammengestellten Ergebnisse wurden (mit Ausnahme des in wäßriger Lösung ausgeführten Formalin-Nachweises) nach der ersten Methode (in Methanol) mit einer ca. 5-proz. Reagenslösung erzielt; die Ausbeuten lassen sich durch Erhöhung der Reagenskonzentration oder geringen Wasserzusatz noch steigern.

Die Derivate kristallisieren ausgezeichnet. Gelegentlich auftretende Verzögerungen lassen sich durch Reiben oder geringen Wasserzusatz schnell und sicher beheben. Zum Umkristallisieren der (in der Regel allerdings bereits praktisch schmelzpunktrein anfallenden) Derivate eignet sich fast ausnahmslos Methanol. Besonders schwer lösliche Derivate werden aus Methanol-Benzol-Gemischen umkristallisiert.

Bemerkenswert ist der günstige Schmelzbereich. Auch sei auf die Bildung normaler Derivate von ungesättigten Aldehyden (Croton- und Zimtaldehyd, Phenyl-pentadienal) und von Dialdehyden (Glyoxal und Terephthalaldehyd) – beide Aldehydgruppen reagieren – hingewiesen. Phenylglyoxal reagiert, wie zu erwarten, nur an der Aldehydgruppe. Die noch vorhandene Ketogruppe wurde durch Darstellung des Semicarbazons (Schmp. 249–250°) nachgewiesen. Dianilino-äthan erweist sich auch hier dem Methon überlegen, das mit Dialdehyden und Ketoaldehyden „nur geringe Neigung zur Niederschlagsbildung“ zeigt⁶⁾.

Anomales Verhalten bzw. Ausbleiben der Reaktion haben wir bisher beim Chloral, bei der Glucose und beim Acrolein beobachtet. Letzteres gibt zwar schnell eine Abscheidung, aber das noch nicht rein erhaltene Produkt hat nicht die normale Zusammensetzung; wahrscheinlich beteiligt sich die Doppelbindung an der Reaktion. Chloral und Glucose reagieren unter den üblichen Bedingungen mit Dianilino-äthan nicht.

⁶⁾ D. Vorländer, Z. analyt. Chem. 77, 242 [1929].

Präparativ wichtig und äußerst leicht auszuführen ist die hydrolytische Spaltung der Tetrahydro-imidazole (II). Am Beispiel des *p*-Jod-benzaldehyd-Derivates wurde gezeigt, daß 10-proz. Salzsäure bei Zimmertemperatur den Aldehyd in über 90-proz. Ausbeute zurückliefert.

Übersicht über die erhaltenen 2-substituierten 1.3-Diphenyl-tetrahydro-imidazole (II)

Verwendeter Aldehyd	Schmp. °C (korr.)	Ausb. %
Formaldehyd	126*)	67
Acetaldehyd	102.5*)	—
Propionaldehyd	111*)	46
<i>n</i> -Butyraldehyd	83	64
<i>n</i> -Valeraldehyd	86.5	50
<i>n</i> -Capronaldehyd	91	—
<i>n</i> -Önanthaldehyd	79*)	—
<i>n</i> -Caprylaldehyd	54—54.5	62
<i>n</i> -Nonylaldehyd	53	—
Phenyl-acetaldehyd	87.5	—
Hydrozimtaldehyd	144.5	88
Methoxy-acetaldehyd	90—90.5	—
Propoxy-acetaldehyd	38—39	—
Crotonaldehyd	133.5	—
Zimtaldehyd	124	86
5-Phenyl-pentadienal	145	—
Benzaldehyd	137*)	80
Salicylaldehyd	116*)	—
<i>o</i> -Chlor-benzaldehyd	127.5	77
<i>o</i> -Nitro-benzaldehyd	143	73
<i>o</i> -Tolyl-aldehyd	127.5	—
<i>p</i> -Dimethylamino-benzaldehyd .	146.5	—
<i>p</i> -Jod-benzaldehyd	190	94
Anisaldehyd	164*)	84
Piperonal	159	—
Vanillin	170.5	32
α -Naphthaldehyd	191	71
Furfural	137	80
Phenylglyoxal	108	70
Glyoxal	202.5	67
Terephthalaldehyd	275—277	94

*) Die angekreuzten Verbindungen sind bereits in der Literatur beschrieben.

Anwendungsbreite und Empfindlichkeit des neuen Aldehydnachweises werden weiter studiert. In den Kreis der Untersuchungen sind auch Substitutionsprodukte des Dianilino-äthans (I) einbezogen worden. Bildungs- und Hydrolysemechanismen der Tetrahydro-imidazole (II) sollen ebenfalls erforscht werden.

Unserem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. H. Scheibler, sagen wir für die erfahrene Hilfe herzlichen Dank.

Beschreibung der Versuche

Dianilino-äthan (I)⁷⁾: 325 g Anilin und 42 g Äthylenbromid werden 1 Stde. im siedenden Wasserbad erhitzt. Man gibt wenig Kohlenstofftetrachlorid zu und wäscht mehrmals mit viel Wasser. Aus dem abgetrennten Öl destilliert man überschüss. Anilin

⁷⁾ In Anlehnung an L. Garzino, Gazz. chim. ital. 23 I, 11 [1893].

i. Vak. (sied. Wasserbad) ab, löst den Rückstand in 300 ccm Methanol und gibt unter Rühren 200 ccm konz. Salzsäure (1.19) hinzu. Das abgeschiedene Dianilino-äthan-Dihydrochlorid saugt man nach einigen Stdn. ab und wäscht mit Äthanol bis zum farblosen Ablauf; Ausb. ca. 90% d. Theorie. Das in üblicher Weise aus dem Salz in Freiheit gesetzte Dianilino-äthan löst man in Methanol und scheidet es durch Wasserzusatz (10–30 Vol.-%) als Monohydrat (bei 68.5–69° trübe Schmelze, die bei 100° unter Wasserverlust klar wird) ab.

Zur Kristallwasser-Bestimmung wurde das Monohydrat 3 Stdn. auf 115–120° erhitzt.

$C_{14}H_{16}N_2 + H_2O$ (230.3) Ber. proz. Abnahme 7.8 Gef. proz. Abnahme 7.8

Schmp. des Dianilino-äthans (aus dem Hydrat durch kurzes Aufbewahren i. Vak. über Kaliumhydroxyd) 67.5°.

Die verwendete Reagenslösung enthielt 5.3 g Dianilino-äthan und 1.1–1.3 ccm 50-proz. Essigsäure auf 100 ccm Methanol-Lösung. (Vorratslösungen werden zweckmäßig erst vor Gebrauch mit Essigsäure versetzt.)

Abscheidung der Tetrahydro-imidazole (11) (Beispiele):

1) *n*-Butyraldehyd: 0.32 g Aldehyd werden in 5 ccm Methanol gelöst und 20 ccm Reagenslösung zugefügt. Nach etwa 1 Min. setzt die Kristallisation des Derivates ein, die durch Reiben mit dem Glasstab und Eiskühlung vervollständigt wird. Nach 30 Min. wird abgesaugt und mit kaltem Methanol gewaschen. Ausb. 0.75 g farblose Kristalle (64% d. Th.); Schmp. (aus Methanol) 83°.

2) *o*-Nitro-benzaldehyd: Eine Lösung von 0.33 g Aldehyd in 5 ccm Methanol wird mit 10 ccm Reagenslösung und 6 Tropfen 50-proz. Essigsäure 2 Min. auf etwa 60° erwärmt und wie bei 1) aufgearbeitet. Ausb. 0.55 g gelbe, lichtempfindliche Kristalle (73% d. Th.); Schmp. (aus Methanol-Benzol) 143°.

3) Zimtaldehyd: 0.63 g Aldehyd in 2 ccm Methanol werden mit 20 ccm Reagenslösung versetzt. Nach etwa 30 Sek. beginnt die Kristallisation. Nach einer Min. gelinden Erwärms werden wie bei 1) 1.34 g (86% d. Th.) farblose Prismen vom Schmp. (aus Methanol-Benzol) 124° gewonnen.

$C_{23}H_{22}N_2$ (326.4) Ber. N 8.58 Gef. N 8.83

4) Glyoxal: 5 ccm einer 0.45 g Glyoxal enthaltenden wäbr. Lösung werden mit 5 ccm Methanol verdünnt und zu 40 ccm Reagenslösung gegeben. Das nach ca. 10 Min. abgeschiedene Öl kristallisiert beim Digerieren mit Methanol. Ausb. 2.15 g farblose Kristalle (67% d. Th.); Schmp. (aus Methanol-Benzol) 202.5°. Löst sich in verd. Mineralsäuren mit intensiv blauer Farbe.

$C_{30}H_{30}N_4$ (446.6) Ber. C 80.68 H 6.77 N 12.54 Gef. C 80.83 H 6.85 N 12.41

Glyoxal (Farbreaktion). Reagenslösung: 2.5 g Dianilino-äthan (oder 3.4 g salzsaures Salz) in 15 ccm konz. Salzsäure (1.19), mit Wasser auf 250 ccm aufgefüllt.

Die auf Glyoxal zu prüfende Lösung wird mit dem gleichen Vol. dieser Reagenslösung versetzt und schnell auf 60–80° erwärmt. Die entstehende Blaufärbung ist bei einer Verdünnung von 1:100000 noch deutlich zu erkennen.

Formaldehyd (Nachweis in wäbriger Lösung). Reagenslösung: 1 g Dianilino-äthan-Dihydrochlorid, 10 ccm Eisessig, mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt. Diese Lösung bleibt auch bei weiterem Wasserzusatz klar.

50 ccm Reagenslösung geben mit 50 ccm wäbriger Formalinlösung (10 mg HCHO/l) sofortige Trübung und bald kristalline Abscheidung des Derivates. Nach 2 Stdn. abgeseugt: 8.7 mg (67% d. Th.).

Spaltung des 1,3-Diphenyl-2-[*p*-jod-phenyl]-tetrahydro-imidazols: 1.84 g des Derivates werden mit 50 ccm 10-proz. Salzsäure 30 Min. geschüttelt. Durch fünfmaliges Ausäthern (je 30 ccm) lassen sich 0.93 g (93% d. Th.) *p*-Jod-benzaldehyd extrahieren. Eindampfen der wäbrigen Phase liefert 1.28 g (Th. 1.23 g) Dianilino-äthan-Dihydrochlorid.