

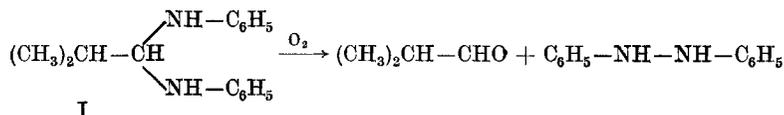
## Luftoxydation von Aminen

Von E. SCHMITZ, D. HABISCH und R. OHME

### Inhaltsübersicht

Entgegen einer älteren Literaturangabe, wonach Einwirkung von Luftsauerstoff auf Isobutyraldehyd-diphenylaminal zu Hydrazobenzol führen soll, wurde festgestellt, daß unter C—C-Spaltung Diphenyl-formamidin entsteht. Die Reaktion läßt sich auf Amine des p-Toluidins und des p-Chlor-anilins übertragen.

Das aus Isobutyraldehyd mit 2 Molen Anilin entstehende Aminoal I soll sich nach FRIEDJUNG und MOSSLER beim Stehen an der Luft in Hydrazobenzol umwandeln<sup>1)</sup>.



Die Reaktion wurde in eine neuere Zusammenfassung über Amine übernommen<sup>2)</sup>.

Nachdem es uns kürzlich<sup>3)</sup> gelungen war, Amine aus Formaldehyd und aliphatischen Aminen mit Hypochlorit unter N—N-Knüpfung zu Diaziridinen zu oxydieren, erschien eine Nacharbeitung der älteren Befunde wünschenswert.

Die Einwirkung von Luftsauerstoff auf I führte tatsächlich zu einer Verbindung, die als Rohprodukt ungefähr den Schmelzpunkt des Hydrazobenzols zeigte; die Ausbeute betrug etwa 60% d. Th. Die Reaktion verlief unter Verbrauch von Sauerstoff.

Das angebliche Hydrazobenzol ließ sich jedoch weder mit Jod noch durch Sauerstoff zum Azobenzol oxydieren. Auch bildete es im Gegensatz zum Hydrazobenzol ein stabiles Hydrochlorid, aus dem die Base regeneriert werden konnte.

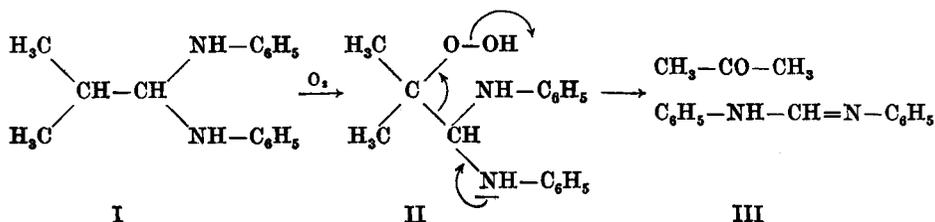
<sup>1)</sup> E. FRIEDJUNG u. G. MOSSLER, Monatsh. Chem. **22**, 460 (1901).

<sup>2)</sup> Methoden d. org. Chemie (HOUBEN-WEYL), Bd. 11/2, S. 77, Stuttgart 1958.

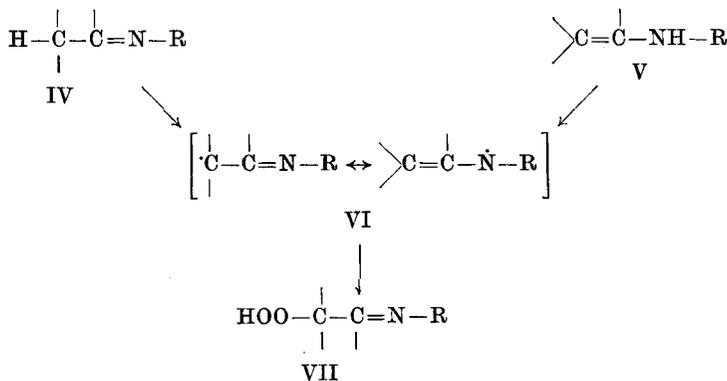
<sup>3)</sup> R. OHME, E. SCHMITZ u. P. DOLGE, Chem. Ber. **99**, 2104 (1966).

Die Verbindung wurde als Diphenyl-formamidin (III) identifiziert. Sie war mit einem authentischen Präparat<sup>4)</sup> in IR-, NMR-Spektrum und Mischschmelzpunkt identisch. Das Massenspektrum zeigte den Molekülpeak 196, was der Bruttoformel  $C_{13}H_{12}N_2$  entspricht.

Das Reaktionsprodukt enthält also den Carbonyl-Kohlenstoff des eingesetzten Aldehyds. Die Suche nach einem  $C_3$ -Bruchstück führte zu Aceton, das als 2, 4-Dinitrophenylhydrazon identifiziert wurde. Die Bildung des Diphenyl-formamidins (III) erfolgt also unter C—C-Spaltung, wahrscheinlich durch fragmentierende Spaltung des Hydroperoxids II:



Danach verläuft die Spaltung der O—O-Bindung und der C—C-Bindung in einem gemeinsamen Schritt unter Mithilfe des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff (Pfeile in II) nach einem auch an anderen stickstoffhaltigen Peroxiden beobachteten Reaktionsverlauf<sup>5)</sup>. Überraschend ist zunächst der Angriff des Sauerstoffs am  $\beta$ -C-Atom des Isobutyraldehyd-Derivats, da Aldehyde grundsätzlich am  $\alpha$ -C-Atom unter Bildung von Persäuren angegriffen werden. Es ist jedoch bekannt, daß sowohl SCHIFFSche Basen<sup>6)</sup> (IV)



<sup>4)</sup> J. B. SHOESMITH u. J. HALDANE, J. chem. Soc. (London) **125**, 2705 (1924).

<sup>5)</sup> A. RIECHE, E. SCHMITZ u. A. STARK, unveröffentlicht; A. STARK, Dissertation Humboldt-Universität, Berlin 1966.

<sup>6)</sup> B. WITKOP, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2873 (1956).

als auch Enamine<sup>7)</sup> (V) durch Sauerstoffangriff auf das  $\beta$ -C-Atom in Hydroperoxide (VII) übergeführt werden<sup>8)</sup>. Gemeinsame Zwischenstufe beider Reaktionen ist das Radikal VI. So erscheint es plausibel, daß auch Aminale die sowohl aus SCHIFFSchen Basen als auch aus Enaminen durch Anlagerung eines Aminmoleküls formuliert werden können, am  $\beta$ -C-Atom angegriffen werden.

Orientierende Versuche ergaben, daß Anilin durch p-Toluidin oder p-Chloranilin ersetzt werden kann; auch hier bilden sich durch Luftoxydation die entsprechenden Formamide. Zwei Alkylgruppen am  $\beta$ -C-Atom scheinen Voraussetzung für den Sauerstoffangriff zu sein, da Anilin zwar mit Isobutyraldehyd, jedoch nicht mit Acetaldehyd oder n-Butyraldehyd Amidin bildet<sup>9)</sup>.

## Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte wurden mit einem Heiẗtischmikroskop nach Boëtius bestimmt und sind korrigiert.

### I. Darstellung der Aminale

#### 1,1-Dianilino-2-methyl-propan

Zu einer Mischung aus 93,1 g (1 Mol) Anilin und 35 g Kaliumcarbonat tropfte man unter Rühren und Eiskühlung 36,1 g (0,5 Mol) Isobutyraldehyd zu. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die organische Phase abgetrennt und mit 20 g Kaliumcarbonat getrocknet. Die anschließende Vakuumdestillation lieferte 60,9 g (73% d. Th.) 1,1-Dianilino-2-methyl-propan. Sdp.<sub>1,5</sub> 54—55 °C [Lit.<sup>1)</sup>]; Sdp.<sub>18</sub> 86—87 °C]; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5859.

#### 1,1-Di-p-toluidino-2-methyl-propan

In eine Aufschlammung von 53,6 g (0,5 Mol) p-Toluidin in 50 ml Äther wurden unter Rühren und Eiskühlung 18,0 g (0,25 Mol) Isobutyraldehyd eingetropft. Man ließ das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden bei Raumtemperatur stehen, trennte dann vom Reaktionswasser ab und trocknete die Ätherlösung mit 30 g Kaliumcarbonat. Nach Destillation im Vakuum erhielt man 43,3 g 1,1-Di-p-toluidino-2-methyl-propan vom Sdp.<sub>2,0</sub> 66—68 °C, entsprechend 67% d. Th.; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5562.

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub> (268,4) ber.: C 80,54; H 9,02; N 10,44;  
gef.: C 80,24; H 9,00; N 10,04.

In gleicher Weise wurde dargestellt:

<sup>7)</sup> R. J. S. BEER, T. DONAVANIK u. A. ROBERTSON, J. chem. Soc. (London) 1954, 4139; L. HORNER in W. O. LUNDBERG, Autoxidation und Antioxidants, Bd. 1, New York, London 1961, S. 175.

<sup>8)</sup> R. F. PARCELL u. F. P. HAUCK jr., J. org. Chemistry 28, 3468 (1963); E. HÖFT u. H. SCHULTZE, Z. Chem. 7, 137 (1967).

<sup>9)</sup> Die vorliegende Untersuchung wurde als Vertragsforschung mit dem VEB Farnefabrik Wolfen durchgeführt; die Ergebnisse wurden Ende 1965 als Forschungsbericht niedergelegt. Unabhängig von uns kamen JU. A. ŽDANOV, V. I. MINKIN, L. E. NIVOROŽKIN u. A. I. PARIMSKIJ, Doklady Akad. Nauk SSSR 166, 110 (1966); C. 1967, 2, 102, zu ähnlichen Ergebnissen.

**1,1-Bis-(p-chloranilino)-2-methyl-propan**Sdp.<sub>0,8</sub> 75–77 °C; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5934; Ausbeute 56% d. Th.C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (309,2) ber.: C 62,15; H 5,87; N 9,06; Cl 22,93;  
gef.: C 62,01; H 5,62; N 9,27; Cl 23,20.**II. Autoxydation der Aminal****Einwirkung von Sauerstoff auf 1,1-Dianilino-2-methyl-propan**

In einem mit einer Gasbürette verbundenen 500-ml-Rundkolben wurden 1,12 g 1,1-Dianilino-2-methyl-propan im diffusen Tageslicht bei Raumtemperatur mit Sauerstoff autoxydiert. Zur Vergrößerung der Flüssigkeitsoberfläche ließ man den Rundkolben mit mäßiger Geschwindigkeit um die etwa 30° zur Horizontalen geneigte Mittelachse rotieren. Im Verlauf von 15 Tagen nahm die Substanz 85 ml Sauerstoff auf, das sind 81% der berechneten Menge. Ein mit flüssigen Anteilen durchsetzter Kristallfilm bedeckte die Kolbeninnenwand. Die auf Ton abgepreßten und getrockneten Kristalle zeigten einen Rohschmelzpunkt von 126–129 °C. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol schmolz die Substanz bei 137 °C. Sie wurde durch Massenspektrum, IR- und NMR-spektroskopischen Vergleich sowie Mischschmelzpunkt mit authentischem Material als N,N'-Diphenyl-formamidin [Lit.<sup>4</sup>): Schmp. 137 °C] identifiziert. Die Ausbeute betrug 0,54 g, entsprechend 59% d. Th.

Zum Nachweis des bei der Autoxydation entstehenden Acetons wurden 5 g 1,1-Dianilino-2-methyl-propan in einen 500-ml-ERLENMEYER-Kolben gegeben. Durch einen Waschflaschenaufsatz, dessen Einleitungsrohr dicht über dem Flüssigkeitsspiegel endete, leitete man einen langsamen Sauerstoffstrom (2 ml/min). Das austretende Gas perlte in einer angeschlossenen Waschflasche durch eine Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Nach 10 Tagen wurde der DNPH-Niederschlag isoliert und dünnschichtchromatographisch untersucht (Laufmittel: Benzol). Neben Isobutyraldehyd-DNPH war Aceton-DNPH deutlich nachweisbar. Elution des Aceton-DNPH-Fleckes mit Methanol und Eindunsten des Lösungsmittels lieferte gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 124–126 °C [Lit.<sup>10</sup>): Schmp. 126 °C]. Der Misch-Schmp. war ohne Depression.

**Luftoxydation der Aminal****Allgemeine Arbeitsweise**

Die Luftoxydation der Aminal wurde in Petrischalen von 8 cm Durchmesser ohne (Variante A) und mit Deckel (Variante B) durchgeführt. Es wurden jeweils 3,00 g Aminal eingewogen. Man ließ jede Schale so lange im diffusen Tageslicht stehen, bis die Substanz völlig durchkristallisiert war. Danach wurde die Ausbeute an Amidin bestimmt und die Substanz aus Benzol schmelzpunktrein umkristallisiert.

Nach dieser Vorschrift wurden dargestellt:

**N,N'-Diphenyl-formamidin**

Schmp.: 137 °C; Ausbeute nach A: 1,27 g (52% d. Th.); Ausbeute nach B: 1,62 g (66% d. Th.).

<sup>10</sup>) R. L. SHRINER, R. C. FUSON u. D. Y. CURTIN, *The Systematic Identification of Organic Compounds*, 5. Aufl., New York, London, Sidney 1965, S. 362.

**N,N'-Di-p-tolyl-formamidin**

Schmp.: 141—142 °C [Lit.<sup>11</sup>]: Schmp.: 141 °C]; Ausbeute nach A: 1,55 g (62% d. Th.); Ausbeute nach B: 2,11 g (84% d. Th.).

**N,N'-Bis-(p-chlorphenyl)-formamidin**

Schmp.: 184 °C [Lit.<sup>12</sup>]: Schmp.: 179 °C]; Ausbeute nach A: 1,98 g (77% d. Th.); Ausbeute nach B: 2,42 g (94% d. Th.).

**Fräulein WALTRAUD QUICKMANN danken wir für die gewissenhafte Durchführung der Versuche.**

---

<sup>11</sup>) R. WALTHER, J. prakt. Chem. [2] **53**, 474 (1896).

<sup>12</sup>) F. B. DAINS, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2496 (1902).

Berlin-Adlershof, Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. August 1967.