

Kleine Krystalle, die im evak. Röhrchen bei 281–282° (unkorr.) schmelzen. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich blau.

$C_{46}H_{30}$ (582.7) Ber. C 94.80 H 5.19 Gef. C 94.72 H 5.42.

Aus der Mutterlauge wird der leichter lösliche Teil mit Wasser vollständig ausgefällt, gewaschen und getrocknet. Man destilliert ihn bei etwa 310–330°/1 Torr im Säbelkolben. Das Destillat wird mit Äther verrührt und das dabei zur Krystallisation gebrachte Reduktionsprodukt aus Alkohol umgelöst. Man erhält blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 92°, die sich in konz. Schwefelsäure erst grün, dann grünblau lösen.

$C_{23}H_{16}$ (292.4) Ber. C 94.48 H 5.52 Gef. C 94.40 H 5.58.

89. Richard Wegler und Albert Ballauf: Über die Reaktion der Nitrilgruppe mit Formaldehyd*).

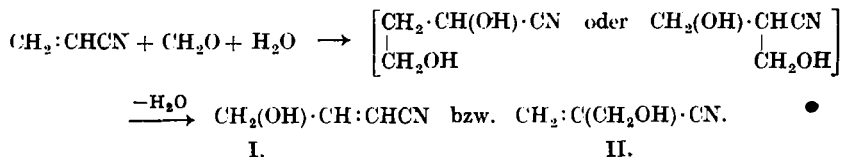
[Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.]

(Eingegangen am 14. April 1948.)

Nitrile lassen sich mit wasserfreiem Formaldehyd unter dem Einfluß stark saurer Kondensationsmittel in oft quantitativer Ausbeute in Perhydrotriazin-Derivate umwandeln. Die dem Nitril entsprechenden Carbonsäureamide sind mit allerdings wesentlich niedrigerer Ausbeute der gleichen Umsetzung fähig.

Bei systematischen Versuchen, die Prinssche Reaktion der Anlagerung von Formaldehyd an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen auch auf Acrylnitril auszudehnen, wurde eine in spießförmigen Krystallen anfallende Verbindung C_4H_5ON isoliert. Es gelang, durch Abwandlung der Reaktionsbedingungen diese Verbindung in einer Ausbeute von 65–85%, je nach der Größe des Reaktionsansatzes, zu gewinnen. Die besten Ausbeuten wurden mit konz. Schwefelsäure als Kondensationsmittel unter Zusatz von etwas Essigsäureanhydrid, also unter weitestgehendem Ausschluß von Wasser, erhalten. Die aus Wasser umkrystallisierte Verbindung zeigte aber stets unscharfe Schmelzpunkte und schon ab etwa 100° deutliche Zersetzungerscheinungen.

Wir nahmen zuerst eine Addition des Formaldehyds an die Doppelbindung in üblicher Weise an und erklärten uns die Bildung der Verbindung C_4H_5ON durch nachträgliche Wasserabspaltung.

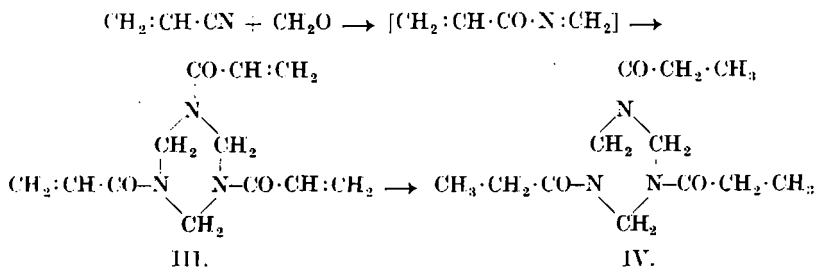


Eine Verbindung der Formel I und besonders der Formel II könnte sich beim Erhitzen polymerisieren und so einen unscharfen Schmelzpunkt bedin-

*) Anm. b. d. Korrektur am 6. 11. 48: In der Zeit zwischen Einsendung und Drucklegung dieser Arbeit erschien eine Mitteilung von M. A. Gradsten und M. W. Pollock (Journ. Amer. chem. Soc. 70, 3079 [1948]), die mit unserer Veröffentlichung weitestgehend identisch ist. Die Autoren geben an, daß ihnen die unserer Arbeit zugrundeliegende Dtsch. Reichs-Pat.-Anm. J. 71855 (1942) erst auf Grund eines Berichtes (Report F. TS-3466-RE, S. 636, Air Material Command Juni 1947) nach Fertigstellung ihrer Arbeit zur Kenntnis gelangt sei; die in der amerikanischen Arbeit veröffentlichten Beispiele sind schon in unserer Patentanmeldung beschrieben.

gen. Der positive Ausfall der Permanganatprobe sprach für das Vorliegen einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung. Als wir aber die Verbindung einer Hydrierung unterwarfen, ergaben sich neue Gesichtspunkte. Stets wurde nur 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen, ohne daß hierbei auch nur die Spur eines Amins erhalten wurde; es konnte also keine Nitrilgruppe hydriert worden sein bzw. überhaupt vorgelegen haben. Der scharfe Schmelzpunkt 167° des Hydrierungsproduktes zwang uns auch zur Annahme eines einheitlichen wohldefinierten Ausgangsmaterials. Eine Molekulargewichts-Bestimmung des Hydrierungsproduktes nach Rast in Campher ergab etwa das Mol.-Gew 275; der Wert liegt also dem des Trimeren von C_4H_7ON (255) recht nahe. Durch Kochen des Hydrierungsproduktes mit konz. Salzsäure entstand neben Ammoniumchlorid Propionsäure.

Diese Befunde veranlaßten uns für das Hydrierungsprodukt die Formel IV und für das ursprüngliche Kondensationsprodukt die Formel III anzunehmen:



Die Verbindung IV mußte dementsprechend auch durch Kondensation von Formaldehyd mit Propionitril zugänglich sein, was ein Versuch voll bestätigte.

Es zeigte sich nun, daß Nitrile aller Art sich in gleicher Weise mit Formaldehyd kondensieren lassen. So wurden dieser Reaktion neben Propionitril, Acetonitril, verschiedene Alkoxy-nitrile, Methacrylsäurenitril, Benzonnitril und 3,4-Dichlor-benzonnitril unterworfen. Besonders aromatische Nitrile lassen sich mit Formaldehyd in stark exothermer Reaktion mit guten Ausbeuten zu den cyclischen Produkten kondensieren.

Das aus dem Benzonnitril erhaltene Reaktionsprodukt erwies sich als identisch mit einer gleichermaßen formulierten Verbindung, die P. Duden und M. Scharf¹⁾ durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Alkalihydroxyd auf eine mit Formaldehyd versetzte wäßrige Ammoniumchlorid-Lösung oder aber aus Hexamethylentetramin durch Benzoylieren in Gegenwart von Alkali erhalten hatten. Die Bildung der cyclischen Reaktionsprodukte²⁾ stellt ein weiteres Beispiel dar für die Neigung des Formaldehyds, sich zu cyclischen Derivaten zu kondensieren. Es sei nur an die Fähigkeit der Sulfonsäureamide³⁾,

¹⁾ A. 238, 247, 256 [1895].

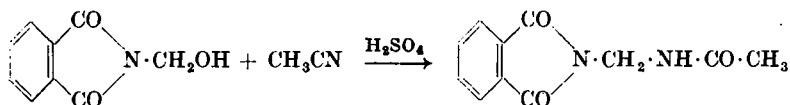
²⁾ Darstellung: I.G. Leverkusens, R. Wegler u. A. Ballauf, Dtsch. Reichs-Pat.-Anm. März 1942 J. 71855.

³⁾ Magnus Levi, B. 26, 2449 [1893]; L. McMaster, Journ. Amer. chem. Soc. 56, 204 [1934].

der Amine⁴⁾, des Hydroxylamins⁵⁾ usw. zur Bildung entsprechender Perhydrotriazin-Derivate erinnert. Auch für das Methylen-aminoacetonitril wird von T. B. Johnsen und H. W. Rinehart⁶⁾ eine trimere cyclische Form bevorzugt.

Als ein weiteres bekanntes Beispiel der Fähigkeit von Formaldehyd-Kondensationsprodukten von Aminen, sich zu 6-Ringen zu kondensieren, sei noch erwähnt das sog. Eble-Verfahren, nach dem in der Technik aus Ammoniumnitrat, Salpetersäure und Formaldehyd in Gegenwart von Essigsäureanhydrid Hexogen hergestellt wurde. In gleicher Weise führt das Schnurr-Wolfram-Verfahren aus Formaldehyd-aminosulfonsäure zu einem 6-Ring, der beim Nitrieren in Hexogen umgewandelt wird.

Die Fähigkeit der Nitrile, sich mit Methylolverbindungen von Säureimiden zu kondensieren, fand in jüngster Zeit Saul R. Buc⁷⁾. Hiernach kondensiert sich Oxymethyl-phthalimid mit Cyanessigsäure in konz. Schwefelsäure nicht, wie erwartet, an der Methylengruppe, sondern mit der Cyangruppe unter Bildung eines Amids. Analog reagiert in bester Ausbeute Acetonitril:



Alle Versuche, den Formaldehyd bei der Kondensation mit Nitrilen zu Perhydrotriazin-Derivaten durch andere Aldehyde zu ersetzen, hatten bis jetzt kein positives Ergebnis. Dagegen konnten die Nitrile durch die entsprechenden Carbonsäureamide ersetzt werden⁸⁾. Die zu befürchtende Verseifung läßt sich unterdrücken, wenn man das sich bildende Wasser durch einen Zusatz von Essigsäureanhydrid abfängt oder noch besser, wenn man in siedendem Toluol unter steter Abdestillation des Wassers mit Toluol arbeitet. Nie erreichen aber die Ausbeuten bei Einsatz der Carbonsäureamide auch nur annähernd die Höhe der aus den Nitrilen erhaltenen.

Benzamid und Acetamid wurden mit Paraformaldehyd zu denselben Verbindungen kondensiert wie sie auch aus Benzonitril und Acetonitril erhalten wurden. Auch die Kondensation des Formamids gelang auf diese Weise, wenngleich das Reaktionsprodukt nicht kristallisierte. Dagegen konnte Acrylsäure- und Methacrylsäureamid auf diese Weise nicht mit Formaldehyd zu der Ringverbindung kondensiert werden, da Nebenreaktionen, wie Polymerisation, auftraten.

Sulfonsäureamide aller Art, auch aliphatische Derivate, ergeben in Parallele zur schon bekannten Reaktion in der aromatischen Reihe⁹⁾ mit Paraformaldehyd leicht cyclische Kondensationsprodukte. Auch hierbei hat sich die azeotrope Abdestillation des gebildeten Wassers, z. B. mittels Tetrachlorkohlensstoff, besonders bewährt.

Arbeiten, die entsprechenden Thioverbindungen aus Thioformaldehyd zu gewinnen, sind noch nicht abgeschlossen, ebenso laufen noch Versuche, im Trioxymethylen 1 oder 2 Formaldehydgruppen durch Säureamid-Reste zu ersetzen, was man durch Kondensation von Nitril mit weniger Formaldehyd vielleicht erreichen könnte.

⁴⁾ B. Tollens, B. 17, 653 [1884]; C. Wellington u. B. Tollens, B. 18, 3309 [1885]; L. Pratesi, Gazz. chim. Ital. 14, 139 [1884]; W. Miller u. J. Plöchl, B. 25, 2028 [1892]; G. Pulvermacher, B. 25, 2765 [1892].

⁵⁾ W. Dunstan, Proceed. chem. Soc. London 1894, 55; Chem. News 67, 199 [1894].

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 46, 768, 1653 [1924].

⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 69, 254 [1947].

⁸⁾ I.G. Leverkusen, R. Wegler u. A. Ballauf, Pat.-Anm. J. 72721.

Die Hydrierung zum *N.N'.N''*-Tripropionyl-trimethylen-triamin wurde in Methylalkohol bei 150 Atü Wasserstoffdruck und 80–90° i.Gw. von Raney-Kobalt vorgenommen. Aus Alkohol kleine Nadeln vom Schmp. 169°.

$C_{12}H_{21}O_3N_3$ (255.2) Ber. C 56.47 H 8.29 O 18.82 N 16.47
Gef. „ 57.00 „ 8.10 „ 19.03 „ 15.91.

N.N'.N''-Tripropionyl-trimethylen-triamin wird gleichfalls erhalten, wenn man zu einer Mischung von 74 g Propionsäurenitril, 15 g Essigsäureanhydrid und 42 g Paraformaldehyd tropfenweise 3 g Schwefelsäure gibt. Man hält die Temperatur durch Kühlung auf 50–60°, gibt beim Abklingen der Reaktionswärme 100 g Toluol hinzu und erhitzt die Reaktionsmischung noch 2 Stdn. auf 100°; nach dem Abkühlen wird abgeseugt und der Rückstand aus Aceton umkrystallisiert. 53 g Nadeln, die, nach dem Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt mit dem vorstehenden Hydrierungsprodukt identisch sind.

Eine Mischung von 73 g Propionsäureamid, 35 g Paraformaldehyd, 2 g Schwefelsäure und 500 ccm Toluol wird zum Sieden erhitzt, und das gebildete Wasser laufend durch azeotropische Destillation entfernt; dabei werden etwa 19 ccm Wasser abgespalten. Das Toluol wird dann i.Vak. abdestilliert und der verbliebene Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Ausb. 22 g (26% d.Th.) Tripropionyl-trimethylen-triamin, das sich mit dem durch Umsetzung von Propionsäurenitril und Paraformaldehyd erhaltenen Produkt als identisch erwies.

N.N'.N''-Tris-[β -chlor-propionyl]-trimethylen-triamin: Zu einer Mischung von 111 g β -Chlor-propionsäurenitril, 25 g Essigsäureanhydrid und 38 g Paraformaldehyd gibt man unter starkem Rühren einige Tropfen Schwefelsäure. Unter Ansteigen auf 80° setzt die Reaktion ein, die nach dem Abklingen der Reaktionswärme durch 2-stdg. Erhitzen auf 100° zu Ende geführt wird. Das Essigsäureanhydrid wird i.Vak. abgedampft, der verbliebene krystallisierte Rückstand mit Alkohol verrieben und der Alkohol abgeseugt. Ausb. 109 g = 73% d.Th.; aus heißem Alkohol Schmp. 164°.

$C_{12}H_{18}O_3N_3Cl_3$ (358.5) Ber. C 40.16 H 5.06 N 11.7 Cl 29.67
Gef. „ 40.30 „ 5.06 „ 12.4 „ 29.40.

N.N'.N''-Tribenzoyl-trimethylen-triamin: Zu einer Mischung von 112 g Benzonitril (91.7-proz.), 10 g Essigsäureanhydrid und 32 g Paraformaldehyd gibt man tropfenweise 3 g Schwefelsäure; die Temperatur wird durch Kühlen auf 80–90° gehalten. Gegen Ende der Reaktion werden 50 g Toluol zugesetzt und die Umsetzung durch mehrstdg. Erhitzen auf 100° zu Ende geführt. Nach dem Erkalten wird abgeseugt und das Reaktionsprodukt aus 60-proz. Alkohol umkrystallisiert. Erhalten 122 g vom Schmp. 219 bis 220°.

$C_{24}H_{21}O_3N_3$ (399.2) Ber. C 72.15 H 5.30 O 12.02 N 10.53
Gef. „ 72.05 „ 5.15 „ 12.20 „ 10.70.

Die Verbindung wird auch erhalten, wenn man 242 g Benzamid, 65 g Paraformaldehyd und 75 g Essigsäureanhydrid mit 10 g Schwefelsäure auf 80° erwärmt. Sobald unter merklicher Wärmetönung die Reaktion einsetzt, werden allmählich weitere 175 g Essigsäureanhydrid zugesetzt; die Temperatur steigt dabei bis auf 110°. Nach Beendigung der Reaktion wird die gebildete Essigsäure i.Vak. abgedampft und der Rückstand aus 60-proz. Alkohol umkrystallisiert. Ausb. 31.5% würfelförmige Krystalle, die nach Schmelzpunkt und Analyse mit dem vorstehend beschriebenen Tribenzoyl-trimethylen-triamin identisch sind.

Als weitere Reaktionsbeispiele seien angegeben die Kondensationsprodukte aus:

1.) Paraformaldehyd und Acetonitril vom Schmp. 88–90°.

$C_9H_{15}O_3N_3$ (213.1) Ber. C 50.67 H 7.08 O 22.52 N 19.72
Gef. „ 50.06 „ 6.94 „ 22.42 „ 19.35.

2.) Paraformaldehyd und *p*-Chlor-benzyl-cyanid vom Schmp. 157°.

$C_{27}H_{24}O_3N_3Cl_3$ (544.5) Ber. C 59.52 H 4.41 N 7.72 Cl 19.31
Gef. „ 59.96 „ 4.59 „ 7.75 „ 19.40.

3.) Paraformaldehyd und einem Gemisch von Propan-sulfonsäure-(1) und (2)-amid mit dem einem Isomerengemisch entsprechenden unscharfen Schmp. 120–145°.

$C_{12}H_{27}O_6N_3S_3$ (405.4) Ber. C 35.52 H 6.87 N 10.37 S 23.72
Gef. „ 35.27 „ 7.10 „ 10.20 „ 23.50.