

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors
(Finnland)

Über die Kondensation von Cyanacetamid und Formaldehyd

I. Mitteilung:

Die Kondensationsprodukte unter verschiedenen Bedingungen

Von **Terje Enkvist**

(Eingegangen am 23. April 1937)

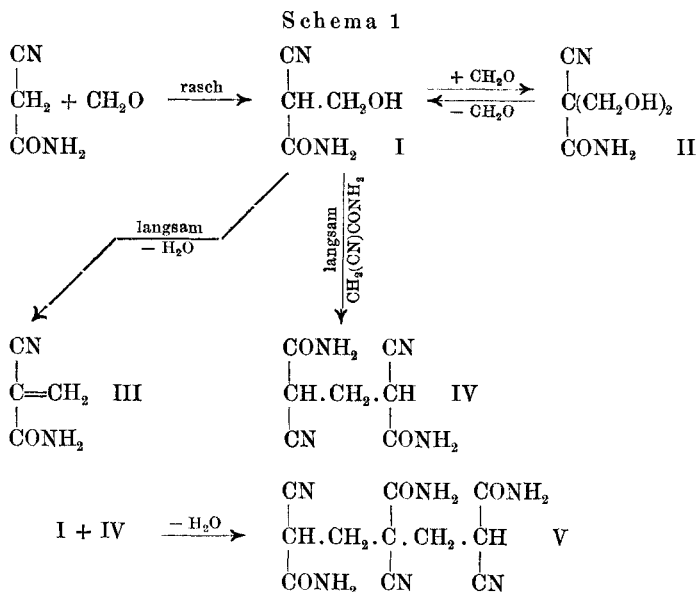
Im folgenden sollen die wichtigsten Ergebnisse einer Untersuchung der Kondensation von Formaldehyd und Cyanacetamid zusammengefaßt werden, wobei auf Einzelheiten des experimentellen Materials, die an anderer Stelle¹⁾ veröffentlicht werden, verzichtet wird. Die Reaktion zwischen den genannten Substanzen ist meines Wissens bisher noch nicht beschrieben worden, wenn auch viele analoge Knoevenagelsche Kondensationen²⁾ bekannt sind.

1. Beim Zusammenbringen äquimolarer Mengen Cyanacetamid und Formaldehyd bei Zimmertemperatur in schwach

¹⁾ Societas Scient. Fennica, Commentationes Physico-Mathemat., Jahrg. 1937 (in deutscher Sprache); vorläufige Mitteilungen: Finska Kemistsamf. Meddel. **45**, 41 (1936); Nordiska (19 Skandinaviska) naturforskarmötet i Helsingfors 1936, 350.

²⁾ Mannich u. Ganz, Ber. **55**, 3503 (1922); Mannich u. Kather, Ber. **53**, 1368 (1928); Knoevenagel, Ber. **27**, 2345 (1894); Komppa, Öfvers. Finska Vet. Soc. Förhandl. **40**, 212 (1898); Haworth u. Perkin, Journ. chem. Soc. London **73**, 330 (1898); Bottomley u. Perkin, ebenda **77**, 294 (1900); Welch, ebenda **1930**, 257; **1931**, 653, 673; Schiff, Ann. Chem. **316**, 243 (1901); Östling, Öfvers. Finska Vet. Soc. Förhandl. **57A**, No. 11 (1915); Diels, Gärtner u. Kaack, Ber. **55**, 3439 (1922); Kon u. Thorpe, Journ. chem. Soc. London **115**, 686 (1919); Day u. Thorpe, ebenda **117**, 1469 (1920).

alkalischen, wäßrigen oder verdünnt alkoholischen Lösungen verschwindet der Formaldehyd binnen wenigen Minuten aus der Lösung unter Bildung von in Wasser und in Alkohol löslichen Kondensationsprodukten, wahrscheinlich I und II (Schema 1).



2. Später fällt nach und nach während einigen Tagen ein gelber, feinkörniger, wohl meistens amorpher, nicht einheitlicher Niederschlag aus. Bei Verwendung von Kaliumhydroxyd (etwa 1 g pro Liter der Reaktionslösung) als Katalysator bei der Kondensation beträgt die Menge des Niederschlags etwa 35% des verwendeten Cyanacetamids. Der Niederschlag verkohlt beim Erhitzen über 300° ohne zu schmelzen, ist in neutralen organischen Lösungsmitteln schwer löslich, löst sich einigermaßen gut in heißem Wasser, besser in verdünnten Säuren, leicht in Alkalien, auch in Ammoniaklösung. Die Substanz bildet in wäßriger Lösung schon bei Zusatz von nur Silbernitrat eine Silberverbindung (33,8% Ag) und gibt einen Niederschlag mit Sublimatlösung, aber keine Enolreaktion mit Eisenchlorid, keine Biuretreaktion und keine merkbare Reaktion mit Phosphorpentachlorid. Beim Kochen mit Salzsäure werden nur Spuren von Formaldehyd abgespalten.

3. Der gelbe Niederschlag gibt bei der Hydrolyse mit Salzsäure neben Ammoniumchlorid ein Gemisch von stickstofffreien Carbonsäuren und offenbar nur teilweise hydrolysierten stickstoffhaltigen Verbindungen. Aus einem unter Verwendung von Kaliumhydroxyd als Katalysator dargestellten Präparat vom gelben Niederschlag wurden durch Hydrolyse mit 19%iger Salzsäure, Veresterung der Carbonsäuren des Hydrolysenproduktes mit Alkohol und Schwefelsäure, Fraktionieren der entstandenen Ester i. V. und Verseifung der Fraktionen, Glutarsäure (Schmp. 94—95°) und α - γ - ϵ -Pentantricarbonsäure isoliert¹⁾ (Schmp. 114°, Formel XIV).

Beide Säuren wurden durch Bestimmung des Schmelzpunktes eines Gemisches mit authentischen Proben identifiziert, keine Schmelzpunktniedrigung. Elementaranalyse der Pentantricarbonsäure:

4,666 mg Subst.: 8,070 mg CO₂, 2,410 mg H₂O.

C ₈ H ₁₂ O ₆	Ber. C	47,04	H	5,93
	Gef. „	47,17	„	5,78

Titrierung der Pentantricarbonsäure in Wasserlösung mit Phenolphthalein als Indicator:

63,7 mg Subst. Verbrauch von 0,100 n/NaOH-Lösung.

$\frac{1}{8}$ C₈H₁₂O₆ Ber. 9,36 ccm Gef. 9,41 ccm

4. Die Bildung und die Hydrolyse des gelben Niederschlags kann in Anbetracht seiner Eigenschaften etwa durch das Schema 1 (erste Stufe), Schema 2 (Verknüpfung der stickstoffhaltigen Gruppen und partielle Hydrolyse beim Stehen) und Schema 3 (vereinfachte Formulierung der Kondensation und der Hydrolyse der Kondensationsprodukte) erklärt werden. Nach dem Ergebnis der Elementaranalyse des gelben Niederschlags könnte er ein Gemisch von den Verbindungen VII und VIII (je 1 Mol) sowie X (2 Mol) darstellen.

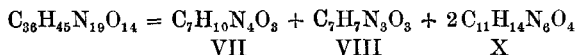
Elementaranalysen von 5 Stunden nach Beginn der Kondensation abfiltriertem, in Vakuum getrocknetem gelbem Niederschlag (Mikroanalysen von Dr.-Ing. A. Schoeller, Berlin-Schmargendorf, sowie Mag. A. Auterinen Helsingfors):

¹⁾ Vgl. Bottomley u. Perkin, Journ. chem. Soc. London 77, 294 (1900).

Trocknungs- temperatur	Analytiker	Substanz- menge
20°	Schoeller	5,038 mg: 8,135 mg CO ₂ , 2,010 mg H ₂ O: C 44,04 H 4,47
100°	Auterinen	3,748 mg: 6,040 mg CO ₂ , 1,415 mg H ₂ O: C 43,95 H 4,22
100°	„	6,375 mg: 1,455 ccm N (20,5°, 773,5 mm): N 27,04
100°	Schoeller	2,634 mg: 0,637 ccm N (27°, 733 mm): N 26,52
20°	„	15,299 mg: Rückstand 0,240 mg: 1,57%.

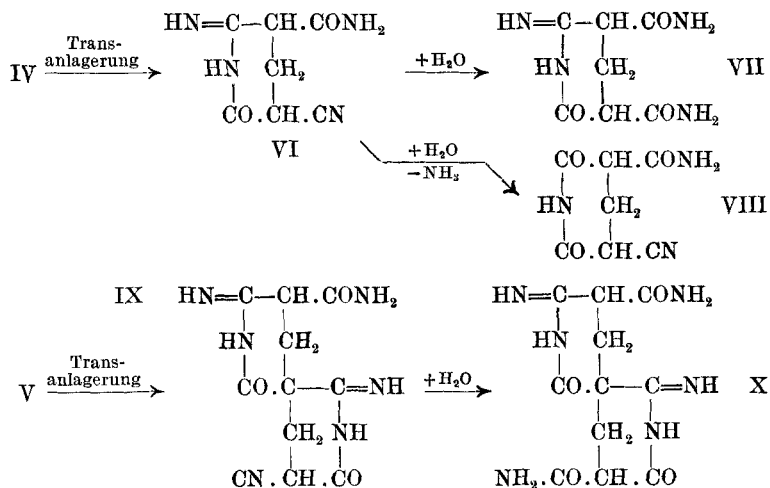
Unter der Voraussetzung, daß die Asche aus Kaliumcarbonat bestand, wurde die prozentische Zusammensetzung der entsprechenden kaliumfreien Substanz aus den Mittelwerten jener Analysen berechnet (H anstatt K, das in der Asche gebundene K mitgerechnet):

Gef. für K-freie Substanz	C 44,77	H 4,43	N 27,16
Ber. für C ₃₆ H ₄₅ N ₁₉ O ₁₄	„ 44,65	„ 4,69	„ 27,51

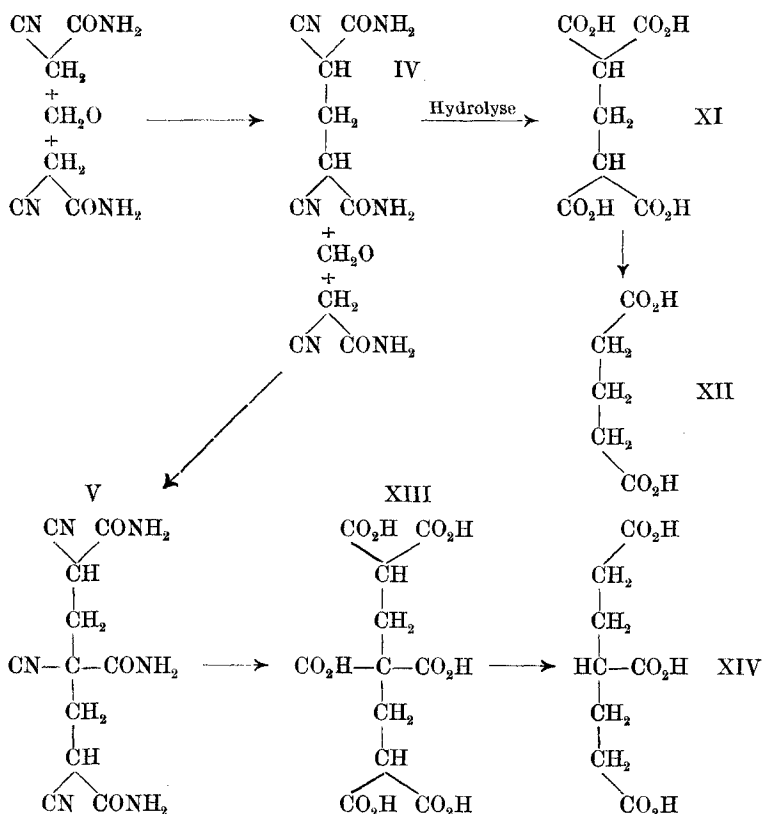


Die Unschmelzbarkeit des gelben Niederschlags ist wohl durch eine Salzbildung der sauren (Imido- und CH)- mit den basischen (C=NH)- Gruppen zu erklären; Ammoniumsalze scheinen im gelben Niederschlag nicht vorzuliegen, denn er entwickelt mit 1%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur nur spurenweise Ammoniak.

Schema 2



Schema 3



5. Beim längeren Stehen in der Reaktionslösung wird der gelbe Niederschlag allmählich in ein orangerotes, nach dem Trocknen hartes und sprödes Harz verwandelt. Die Löslichkeit dieses Harzes ist etwa dieselbe wie des gelben Niederschlags; bei der Hydrolyse mit Salzsäure bilden sich Carbonsäuren mit höherem Molekulargewicht (höher siedende Äthylester) als bei der Hydrolyse des gelben Niederschlags. Das Harz ist vermutlich ein Produkt weiterer Kondensation des gelben Niederschlags mit den alkohollöslichen Verbindungen der Reaktionslösung.

6. Durch Hydrolyse des Filtrats von dem gelben Niederschlag wurden, wenn äquimolare Mengen Cyanacetamid und

Formaldehyd verwendet worden waren, unter anderen Produkten beträchtliche Mengen Glutarsäure vom Schmp. 97° erhalten, die mittels Mischprobe mit einem authentischen Präparat identifiziert wurde: keine Schmelzpunktsdepression.

Elementaranalyse (Schoeller):

5,332 mg Subst.: 8,895 mg CO_2 , 2,900 mg H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ Ber. C 45,43 H 6,11 Gef. C 45,50 H 6,09

Titrierung in wäßriger Lösung mit Phenolphthalein als Indicator:

55,5 mg Subst. Verbrauch von 0,100 n/NaOH-Lösung.

$\frac{1}{2} \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ Ber. 8,41 cm Gef. 8,46 cm

7. Formaldehyd wird bei der Kondensation nur unwesentlich an Stickstoff¹⁾ gebunden.

8. Art und Menge der Kondensationsprodukte sind in hohem Grade von den Reaktionsbedingungen abhängig. Überschuß an Cyanacetamid verschlechtert die Ausbeute an gelbem Niederschlag. Bei Überschuß von Formaldehyd, z. B. mit Cyanacetamid und Formaldehyd im molaren Verhältnis 1:2 und bei Verwendung von Kaliumhydroxyd als Katalysator, entstehen fast ausschließlich in Wasser und in Alkohol lösliche Produkte. Diese geben durch Hydrolyse mit Salzsäure, Veresterung der entstandenen Carbonsäuren, Fraktionieren der Ester und 6-monatigem Stehenlassen der Fraktionen u. a. ein Material, das höchstwahrscheinlich Paramethylenmalonsäure-diäthylester²⁾ in etwas unreiner Form darstellt, also eine vom Methylen-cyanacetamid (III) stammende Verbindung. Die bei der Kondensation primär entstehende Methylolverbindung I (Schema 1) findet bei Überschuß von Formaldehyd offenbar kein unverändertes Cyanacetamid in der Lösung mehr vor und kann darum nicht IV und V bilden, sondern ist auf den Übergang in III und dessen Derivate angewiesen.

9. Piperidin als Katalysator bei der Kondensation verbessert die Ausbeute an gelbem Niederschlag fast auf den theoretischen Wert und verhindert den Übergang des fein-

¹⁾ Vgl. Einhorn, Ann. Chem. **343**, 207 (1905).

²⁾ Bottomley u. Perkin, Journ. chem. Soc., London **77**, 306 (1900).

körnigen gelben Niederschlags in das rote Harz. Überschuß von Formaldehyd verhindert in Gegenwart von Piperidin viel weniger die Bildung von Niederschlag, als wenn Kaliumhydroxyd als Katalysator verwendet wird. Die Hydrolyse von mit Piperidin erhaltenen gelben Niederschlägen gibt fast gar keine Glutarsäure sondern mehr Carbonsäuren mit höherem Molekulargewicht, die bei der Veresterung hochsiedende Ester ergeben. Dieses Verhalten ist wohl so zu erklären, daß die Kondensation mittels Piperidin zu längeren Kohlenstoffketten als mittels Kaliumhydroxyd führt. Piperidin ist also ein besonders kräftig und eigenartig wirkender Katalysator bei der Kondensation.