

Mitteilung aus dem Institut für Kunststoffe und Anstrichforschung,
Vierjahresplan-Institut an der Technischen Hochschule in Berlin.

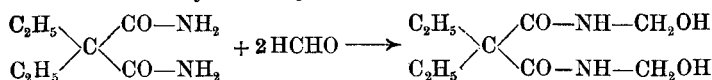
Zur Kondensation von Malonamid mit Formaldehyd

Von Wilhelm Röhrs und Shon Lang

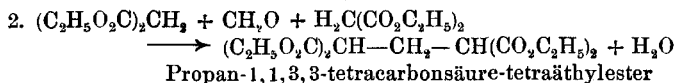
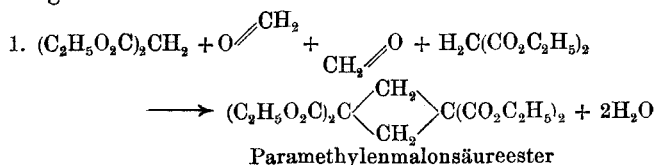
(Eingegangen am 14. Februar 1941)

Auf dem Gebiete der Kondensation von Malonsäurederivaten mit Formaldehyd ist schon verschiedentlich gearbeitet worden.

Beispielsweise haben Einhorn und Spröngerts¹⁾ Diäthylmalonamid mit Formaldehyd in alkalischer Lösung kondensiert und so N-Dimethyloldiäthylmalonamid erhalten:

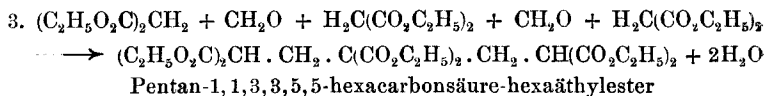


Während bei dieser Kondensation sich die Reaktion zwischen Formaldehyd und der Amidgruppe abspielt, ist es nach Haworth, Bottomley und Perkin²⁾ im Malonester die reaktionsfähige Methylengruppe, die mit Formaldehyd in Gegenwart von Diäthylamin reagiert. Die Verfasser haben folgende Verbindungen hergestellt:

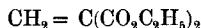


¹⁾ A. Einhorn u. E. Spröngerts, Liebigs Ann. Chem. **343**, 272 (1905).

²⁾ E. Haworth u. W. H. Perkin jr., J. chem. Soc. (London) **73**, 339 (1898); J. F. Bottomley u. W. H. Perkin jr., J. chem. Soc. (London) **77**, 294 (1900).



Ferner konnten sie den Methylene malonester



isolieren, der sehr stark zur Polymerisation neigt. Hierbei haben die Verfasser die Bildung einer „hornähnlichen Substanz“ beobachtet.

Wir haben nun versucht, am Beispiel des Malonamids die Kondensationen der Methylene- und der Aminogruppen zu vereinen.

Daß auch die CH_2 -Gruppe des Malonamids befähigt ist mit Carbonylverbindungen zu reagieren, zeigen die Kondensationen des Malonamids mit Furfurol¹⁾ und mit Salicylaldehyd^{2, 3)}.

Über die Kondensation von Malonamid mit Formaldehyd liegt auch bereits eine Arbeit von H. Schiff⁴⁾ vor, der berichtet, eine hygroskopische, glasartige Masse erhalten zu haben, doch macht er über ihre Eigenschaften keine näheren Angaben. Wir haben deshalb versucht, die Reaktionsprodukte dieser Kondensation näher kennenzulernen.

Zu diesem Zweck wurden Malonamid und Formaldehyd in wäßriger Lösung mit verschiedenen Katalysatoren in wechselnden Mengenverhältnissen erhitzt:

1.	Malonamid:Formaldehyd	=	1 : 0,5
2.	„ : „	=	1 : 1,0
3.	„ : „	=	1 : 1,5
4.	„ : „	=	1 : 2,0
5.	„ : „	=	1 : 3,0
6.	„ : „	=	1 : 3,5
7.	„ : „	=	1 : 4,0

Bei den ersten 5 Versuchen wurde ein in Wasser unlösliches Zwischenprodukt beobachtet; bei Anwendung von mehr Formaldehyd aber trat kein solches Zwischenprodukt auf. Die wasserunlösliche Verbindung erwies sich als identisch mit

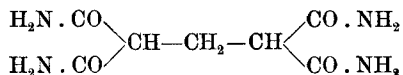
¹⁾ R. Heuck, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 2255 (1895).

²⁾ E. Merck, DRP. 172 724; C. **1906**, II. 724.

³⁾ M. Conrad u. A. Schulze, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 729 (1909) und Mh. Chem. **28**, 5 (1907).

⁴⁾ H. Schiff, Liebigs Ann. Chem. **316**, 242 (1901).

dem von Gutzeit und Jahn¹⁾ aus Methylendimalonsäure-tetraäthylester mit Ammoniak dargestellten Methylendimalonsäure-tetramid



Es wurde durch Überführung in Glutarsäure identifiziert.

Dieses intermediär auftretende Tetramid reagiert mit Formaldehyd unter Bildung ähnlicher Produkte, wie sie bei der Kondensation von Malonamid mit Formaldehyd beobachtet werden. Stets wurden harzähnliche durchsichtige Massen erhalten, die jedoch bei der Anwendung von weniger als 3 Mol Formaldehyd auf 1 Mol Malonamid wasserlöslich und hygroskopisch sind. Bei 3 Mol Formaldehyd oder mehr auf 1 Mol Malonamid waren die Produkte formbar und härtbar. Zum Teil quollen sie noch in Wasser stark auf. Bei der Anwendung von 3 bis 3,5 Mol Formaldehyd auf 1 Mol Malonamid (Schwefelsäure als Katalysator) konnten jedoch nach Härtung farblose, klar durchsichtige, geruch- und geschmackfreie Produkte erhalten werden, die gegen kaltes Wasser ziemlich beständig waren. Sie erwiesen sich als vollkommen beständig gegen Benzin, Benzol und Äther. Von starken Säuren und Alkalien wurden sie schon in der Kälte angegriffen. Durch kochendes Wasser konnte ein kleiner Teil in Lösung gebracht werden: diese Lösungen zeigten schwache Biuretreaktion und schwache Rotfärbung von fuchsinschwefiger Säure. Sowohl Malonamid als auch Formaldehyd waren hier also in kleinen Mengen noch frei vorhanden. Bei anderen Mischungsverhältnissen überwog die Reaktion auf die im Überschuß vorhandene Komponente naturgemäß sehr stark. Bei Anwendung von 4 Mol Formaldehyd auf 1 Mol Malonamid zeigte die wäßrige Lösung starke Fuchsinreaktion und überhaupt keine Biuretreaktion. Das gehärtete Produkt war stark getrübt durch auskristallisierten Paraformaldehyd.

Zur Formung und Härtung wurde die Substanz auf die Korngröße 0,1—0,5 mm zerkleinert und dann unter Druck in einer Stahlform erhitzt. Temperatur und Dauer der Härtung wirkten sich wie folgt aus: Am vorteilhaftesten waren Härtungstemperaturen von 135—145° bei einer

¹⁾ M. Gutzeit u. C. Jahn, J. prakt. Chem. [2] 66, 3 (1902).

Härtungsdauer von 4—6 Minuten. Überschritt die Temperatur 160° , so trat Zersetzung unter Gelbfärbung ein. Wurde weniger als 4—6 Minuten gehärtet, so blieb das Produkt wasserlöslich, bei längerer Dauer traten Blasen und Risse auf.

Vor der Härtung muß das als viscosa Flüssigkeit anfallende Reaktionsprodukt getrocknet werden. Trocknet man nur soweit, daß der Gewichtsverlust der Substanz bei 160° (es geht hier nicht nur Wasser, sondern auch Formaldehyd fort) noch 10% und mehr beträgt, so läßt sich die Kondensation während der Preßzeit, die wie oben beschrieben beschränkt ist, nicht zu Ende führen, und das Produkt bleibt wasserlöslich. Setzt man aber die Trocknung bis zu einem „Feuchtigkeitsgehalt“ von unter 1% fort, so backt das Pulver beim Härten nur lose zusammen. Es ist also wichtig, das Harz bei einem geeigneten Gehalt an „Feuchtigkeit“ zu verpressen.

Als Katalysator erwies sich Schwefelsäure als am günstigsten. Salzsäure hatte den Nachteil, die Form bei der hohen Temperatur der Härtung anzugreifen. Ammoniak als Katalysator reagierte mit Formaldehyd, was dem gehärteten Produkt einen Geruch nach Hexamethylentetramin verlieh. Natronlauge machte anscheinend Ammoniak frei.

Versuche

1. Darstellung von Malonamid¹⁾

300 ccm 20% -iges Ammoniak wurden mit 100 g Malonsäure-diäthylester im verschlossenen Erlenmeyer 2 Tage bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Während dessen begannen sich Krystalle von Malonamid abzuscheiden, die nach Abkühlung auf 0° abfiltriert, mit Alkohol nachgewaschen und auf Ton getrocknet wurden. Die Mutterlauge wurde unter vermindertem Druck im Wasserbad von 70° etwa auf den dritten Teil eingeeengt, auf 0° abgekühlt und so ein weiterer Teil Malonamid isoliert. Bei weiterem Einengen der Mutterlauge wurde ein Sirup erhalten, aus dem nach Impfung noch ein kleiner Rest Malonamid auskrystallisierte. Die drei Fraktionen wurden zur Reinigung aus Wasser unter Verwendung von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute des gereinigten Produktes 63,5 g, Schmp. $167-169^{\circ}$.

2. Darstellung des Methylendimalonsäure-tetramids

10,2 g (0,1 Mol) pulverisiertes Malonamid wurden in 15 ccm heißem Wasser gelöst, mit 3,9 ccm $38,5 \text{ Vol.}\%$ Formaldehyd (0,05 Mol) versetzt und 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Allmählich fiel ein weißer Niederschlag aus dem dickflüssigen Reaktionsgemisch aus. Die Lösung wurde dann auf

¹⁾ M. Freund, Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 133 (1884).

das doppelte Volumen verdünnt und der Niederschlag nach Abkühlung abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 1 ccm Formaldehydlösung auf dem Wasserbad weiter 1 Stunde erhitzt, wobei sich eine weitere Menge desselben Niederschlages bildete. Er wurde mit dem ersten Anteil vereinigt und aus Wasser umkrystallisiert. Das Produkt, das in schönen farblosen Krystallen herauskam, wurde erst mit Alkohol, dann mit Äther nachgewaschen. Ausbeute: 4,1 g. Nach Trocknung i. V. bei 100° hatte es den Schmp. 247—248° (unter Dunkelfärbung und lebhaftem Aufschäumen von entwickeltem Ammoniak).

Die Substanz erwies sich als identisch mit dem Methylendimalonsäuretetramid, Schmp. = 248—249°:

5,134 mg Subst.: 7,310 mg CO₂, 2,580 mg H₂O. — 3,067 mg Subst.: 0,714 ccm N₂ (752 mm, 29,5°).

C ₇ H ₁₂ O ₄ N ₄	Ber. C 38,89	H 5,60	N 25,91
	Gef. „ 38,83	„ 5,62	„ 25,98

Zur Identifizierung wurde die Substanz mit Kalilauge verseift, nach dem Ansäuern mit Äther extrahiert, und nach Trocknung der Äther verjagt. Der Rückstand wurde bis zum Aufhören der CO₂-Entwicklung auf 220° erhitzt, mit Tierkohle aus Wasser 2-mal umkrystallisiert und zeigte dann den Schmp. 94—96° der Glutarsäure.

3. Kondensation von Methylendimalonsäure-tetramid mit Formaldehyd

1,08 g (0,05 Mol) Methylendimalonsäure-tetramid wurden mit 1,5 ccm 40 Vol.-% Formaldehyd (0,02 Mol) und 0,025 g Hexamethylentetramin auf dem Wasserbad erhitzt. Nach 2 Stunden war das Tetraamid aufgelöst. Dann wurde das Wasser i. V. abdestilliert und so eine farblose viscose Flüssigkeit erhalten, die nach 20-stündigem Trocknen bei 120° ein hellgelbes durchsichtiges Harz ergab. Es war hygroskopisch und erwies sich auch nach Wärmebehandlung (Härtung) als wasserlöslich.

4. Darstellung von Kunstharz aus Malonamid und Formaldehyd

a) 1 Mol Malonamid : 1 Mol Formaldehyd

10,2 g (0,1 Mol) pulverisiertes Malonamid wurden mit 7,8 ccm 38,5 Vol.-% Formaldehyd (0,1 Mol) und 15 ccm Wasser 4 Stunden auf dem Wasserbad unter gelegentlichem Umrühren erhitzt. Das gebildete Tetramid wurde nach Verdünnung des dickflüssigen Reaktionsgemisches

abfiltriert. Erhalten: 1,45 g Tetramid. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad eingedampft. Es entstand eine hellgelbe viscose Flüssigkeit, die im Trockenschrank 10 Stunden bei 102° getrocknet wurde. Die entstandene Masse war wasserlöslich und hygroskopisch. Sie wurde zerkleinert und in einer Stahlform bei verschiedenen Temperaturen zwischen 100 und 150° unter Druck gepreßt. Es bildete sich jedoch kein durchsichtiges Harz, sondern das Pulver backte nur lose zusammen. Die Masse zeigte starke Biuret- und keine Fuchsinreaktion.

b) 1 Mol Malonamid : 1,5 Mol Formaldehyd

10,2 g (0,1 Mol) Malonamid wurden mit 11,7 ccm 38,5 Vol.-% Formaldehyd (0,15 Mol) unter Zugabe von 15 ccm Wasser nach der unter a) gegebenen Vorschrift kondensiert. Erhalten: 1,15 g Tetramid. Das erhaltene Kondensationsprodukt zeigte ähnliche Eigenschaften wie unter a) beschrieben. Es war hellgelb, wasserlöslich, hygroskopisch und gab eine scharfe Biuretreaktion. Auch hier war keine als Kunstharz brauchbare Masse entstanden.

c) 1 Mol Malonamid : 2 Mol Formaldehyd

Nach obiger Vorschrift wurden 10,2 g (0,1 Mol) Malonamid mit 15,6 ccm 38,5 Vol.-% Formaldehyd (0,2 Mol) kondensiert. Erhalten: 0,96 g Tetramid. Die nach Trocknung bei 102° erhaltene Masse war farblos, wasserlöslich, hygroskopisch und zeigte die Biuretreaktion. Auch hier konnte kein beim Heißpressen bindendes Harz erhalten werden.

d) 1 Mol Malonamid : 3 Mol Formaldehyd

Unter den bei a) beschriebenen Bedingungen wurden 20,4 g Malonamid (0,2 Mol) mit 47 ccm 38,5 Vol.-% Formaldehyd (0,6 Mol) kondensiert. An Tetramid wurde 0,72 g erhalten. Die nach Trocknung bei 102° erhaltene Masse (32,4 g) war farblos. Sie war nicht mehr wasserlöslich, sondern quoll beim Behandeln mit kaltem Wasser nur auf. Eine Probe wurde einige Minuten mit Wasser gekocht, wobei ein Teil in Lösung ging. Die Lösung zeigte schwache Biuretreaktion und färbte fuchsin-schweflige Säure schwach rot. Eine fein pulverisierte Probe wurde einer Feuchtigkeitsbestimmung unterzogen. Ausgehend von 100° wurde die Temperatur alle Stunden um 5° gesteigert und die Gewichtsabnahme festgestellt. Nachdem die Temperatur so auf 160° gestiegen war, betrug die Gewichtsabnahme weniger als 0,1% in 30 Minuten. Gesamtdauer der Bestimmung: etwa 15 Stunden. Gesamtgewichtsabnahme: 7,4%. Beim Härten unter Druck 3 Minuten bei 130° entstand eine transparente, leicht zerbrechliche Platte mit bereits harzähnlichen Eigenschaften.

e) 1 Mol Malonamid : 3 Mol Formaldehyd
mit Schwefelsäure als Katalysator

Kondensation der unter d) beschriebenen Mengen Malonamid und Formaldehyd mit 4 ccm n-Schwefelsäure (0,002 Mol).

Hierbei entstand kein Tetramid. Die erhaltene Masse (33,6 g) war farblos, quoll in Wasser etwas weniger stark auf und gab schwache Biuretreaktion und schwache Fuchsinreaktion. Die Gewichtsabnahme bei der Feuchtigkeitsbestimmung betrug 7,0%. Die Masse wurde auf eine Korngröße von 0,1—0,5 mm zerkleinert und bei verschiedenen Temperaturen zwischen 125 und 145° 5 Minuten gepreßt. Es entstanden größtenteils harte durchsichtige Platten, bei denen sich aber an einigen wenigen Stellen kristallartige Risse ausgebildet hatten. Gegen kaltes Wasser waren die Preßlinge ziemlich beständig; besonders die bei höherer Temperatur gehärteten Stücke quollen nur wenig auf. In warmem Wasser dagegen quollen alle stark auf. Schon bei Zimmertemperatur wurden sie von Mineralsäuren unter Entwicklung von Formaldehyd, von Alkali unter Ammoniakentwicklung zersetzt.

f) 1 Mol Malonamid : 3 Mol Formaldehyd mit Oxalsäure als Katalysator

Kondensation wie unter d), aber mit 0,18 g (0,002 Mol) Oxalsäure als Katalysator, ergab schlechte Resultate. Die Platten waren zerbrechlich, stark rissig und ziemlich unbeständig gegen Wasser.

g) 1 Mol Malonamid : 3,5 Mol Formaldehyd ohne Katalysator

20,4 g Malonamid (0,2 Mol) wurden mit 54,6 ccm 38,5 Vol.-% Formaldehyd (0,7 Mol) in üblicher Weise kondensiert. Es wurde kein Tetramid erhalten. Nach der Trocknung bei 102° wurden 37,3 g einer farblosen Masse erhalten, die starke Fuchsinreaktion und sehr schwache Biuretreaktion gab. Sie enthielt noch 10,4% Feuchtigkeit und war größtenteils wasserlöslich. Beim Heißpressen entstand eine durchsichtige, aber stark aufquellende Platte. Das Produkt wurde auf 7% Feuchtigkeitsgehalt getrocknet und ergab dann nach Härtung eine nur mäßig aufquellende Platte. Nach Vortrocknung des Pulvers auf 3,5% „Feuchtigkeit“ wurde das Ergebnis noch etwas verbessert.

h) 1 Mol Malonamid : 3,5 Mol Formaldehyd mit Schwefelsäure als Katalysator

Kondensation der unter g) beschriebenen Mengenverhältnisse von Malonamid und Formaldehyd in Gegenwart von 4 ccm n-Schwefelsäure. Es wurde kein Tetramid erhalten. Nach der Trocknung bei 120° wurden 37,0 g farbloser Masse erhalten. Sie zeigte starke Fuchsinreaktion und sehr schwache Biuretreaktion. Sie enthielt 6,7% Feuchtigkeit und quoll in kaltem Wasser etwas auf. Beim Härten (Temperatur 140°, Dauer 5 Minuten) entstand eine klar durchsichtige Platte, die in kaltem Wasser ziemlich beständig war. Sie wurde mit kochendem Wasser eine halbe

Stunde behandelt, wobei sie etwa auf das vierfache Volumen aufquoll, aber kaum in Lösung ging. Von Mineralsäure und Alkali wurde sie wie bei e) schon in der Kälte zersetzt. Gegen Benzin, Benzol und Äther erwies sie sich als vollkommen beständig.

i) 1 Mol Malonamid : 4 Mol Formaldehyd ohne Katalysator

20,4 g Malonamid (0,2 Mol) wurden wie üblich mit 62,4 ccm 38,5 Vol.-% Formaldehyd (0,8 Mol) kondensiert. Es wurde kein Tetramid erhalten. Nach der Trocknung bei 102° entstanden 37,8 g einer farblosen Masse. Sie zeigte starke Fuchsinreaktion und sehr schwache Biuretreaktion. Sie enthielt 8,2 % Feuchtigkeit und quoll in kaltem Wasser auf. Bei der Härtung entstanden ziemlich undurchsichtige, stark rissige Platten, die in kaltem Wasser aufquollen.

k) 1 Mol Malonamid : 4 Mol Formaldehyd mit Schwefelsäure
als Katalysator

Malonamid und Formaldehyd wurde in den unter i) angegebenen Mengen mit 4 ccm n-Schwefelsäure in üblicher Weise kondensiert. Es wurde kein Tetramid erhalten. Nach der Trocknung bei 102° entstanden 37,5 g einer farblosen Masse, die keine Biuretreaktion und starke Fuchsinreaktion zeigte. Sie enthielt 6,9 % „Feuchtigkeit“ und quoll in kaltem Wasser auf. Bei der Härtung wurden größtenteils durchsichtige, aber an einigen Stellen rissige Platten erhalten, die in kaltem Wasser etwas aufquollen.

Zusammenfassung

Es wurde die Möglichkeit festgestellt, aus Malonamid und Formaldehyd ein Kunstharz zu erhalten, das hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften befriedigt. Das Produkt ist hart, geruch- und geschmackfrei, durchsichtig und farblos. In seinen chemischen Eigenschaften, d. h. bezüglich seiner Beständigkeit gegenüber Säuren und Laugen, ist es jedoch unbefriedigend. Als Zwischenprodukt der Kondensation konnte das Methylendimalonsäure-tetramid festgestellt werden.