

Über die Einwirkung von Säureamiden auf Aldehyde

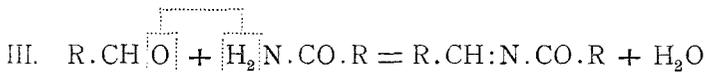
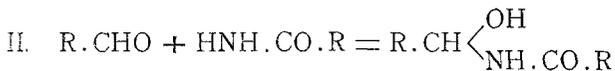
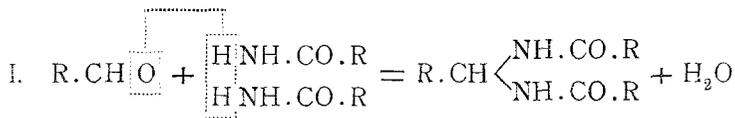
von

Albert Reich.

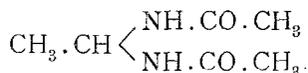
Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrats Prof. Dr. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1904.)

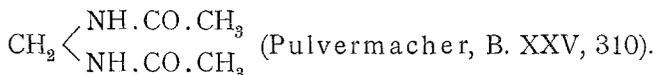
Über die Einwirkung von Säureamiden auf Aldehyde liegen bereits mehrere Arbeiten vor. Dieselben zeigen, daß die Einwirkung auf drei Arten verlaufen kann:



Diese Reaktionen wurden sowohl mit nichtsubstituierten als auch mit substituierten Aldehyden ausgeführt. Bei nichtsubstituierten Aldehyden verlief die Reaktion ausnahmslos nach der Gleichung I. Durch Erhitzen von Acetamid mit Acetaldehyd in zugeschmolzenen Röhren erhielt Tawildarow (Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft, Berlin, V, 477) Acetaldehyddiacetamid:



Bei mehrstündigem Stehen einer wässrigen Lösung Formaldehyd mit Acetamid und einigen Tropfen HCl entsteht Methylendiacetamid.

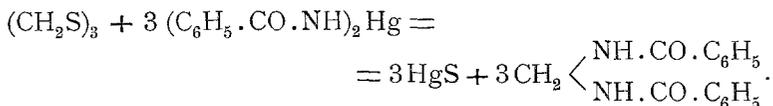


Auch Benzaldehyd verbindet sich mit Säureamiden unter Wasseraustritt nach Gleichung I. (K. Bülow, B. XXVI, 2, 1974.)

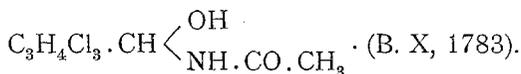
Durch Einwirkung von HCl auf eine alkoholische Lösung von Benzamid und Formaldehyd erhält man Methylendibenzamid: $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$ (Pulvermacher, H. Thiesing, B. XXV, 1, 309.) Körper derselben Konstitution entstehen auch aus Aldehyden und Nitrilen. E. Hepp und Spieß erhielten aus Aldehyden und Benzonitril (B. IX, 1424) und mit Benzylcyanid (B. X, 1649) Körper von der Konstitution:



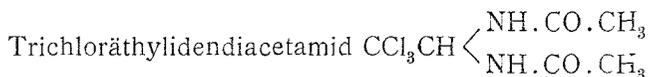
Pulvermacher erhielt aus Quecksilberbenzamid und Trithioformaldehyd Methylendibenzamid nach der Reaktionsgleichung (B. XXV, 304):



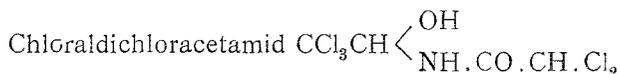
Substituierte Aldehyde reagieren nach den Gleichungen I und II. R. Schiff und G. Tanissari erhielten beim Erhitzen von einem Molekül Acetamid mit einem Molekül Butyrchloral den Körper



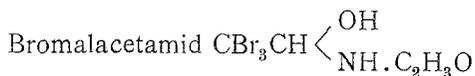
Außerdem wurden noch folgende Körper durch Kondensation von substituierten Aldehyden mit Säureamiden oder mit Nitrilen dargestellt:



(Hübner, Z. 1871, 712 und B. VI, 109; Hepp, B. X, 1651).

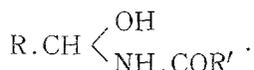


(Schiff, Speciale J. 1879, 552).



(Schiff, Tanissari, B. X, 1786), Chloradibromaldehydacetamid (Jacobsen, Neumeister, B. XV, 601), Butyrchloralacetamid (Pinner, A. 179, 40), Chloralformamid, Chloraldiformamid (Béhal, Choay, A. ch. [6], 27, 321), Chloralbenzamid, Chloralacetamid, Chloralharnstoff (A. 157, 245).

Körper nach Gleichung III wurden nicht durch direkte Kondensation erhalten, sondern nur durch Wasserentziehung von Verbindungen der Formel:



Auf diese Weise wurden durch Wasserentziehung mittels Essigsäureanhydrid und Phtalsäureanhydrid folgende Körper erhalten:



(Moscheles, B. XXIV, 1803).

Im Hinblick auf diese Kondensationen unternahm ich es auf Anregung des Herrn Hofrates Prof. Dr. Ad. Lieben, die Einwirkung von Isobutyraldehyd auf Formamid und die Einwirkung von Propionaldehyd auf Acetamid zu studieren.

I. Einwirkung von Isobutyraldehyd auf Formamid.

6 g Isobutyraldehyd wurden mit 7.6 g Formamid (im Äquivalentverhältnis von 1:2) in einem Kölbchen mit Rück-

flußkühler im Kohlensäurestrom 2 Stunden lang am Wasserbad erhitzt. Es war keine Einwirkung nachzuweisen.

Hierauf wurden die beiden Körper im selben Mengenverhältnis im geschlossenen Rohr (mit Kohlensäure gefüllt) 3 Stunden auf 150° erhitzt. Der Inhalt war nachher etwas gelblich verfärbt und beim Öffnen der Röhre zeigte sich ein geringer Überdruck und Geruch nach Ammoniakgas. (Teilweise Zersetzung des Formamid.) Eine Veränderung des Volumens war in der Röhre nicht zu bemerken. Der Inhalt wurde hierauf der Destillation unterworfen, wobei zuerst Isobutyraldehyd überging. Die Destillation wurde dann im Vakuum fortgesetzt. Bei 25 *mm* Druck und bei einer Temperatur von 114 bis 115° ging die Hauptmenge über, welche hierauf mit Formamid identifiziert wurde.

Nun wurde Pyridin als Kondensationsmittel versucht. Es wurden 6 g Isobutyraldehyd, 7·6 g Formamid und 8 g Pyridin im geschlossenen Rohr 8 Stunden auf 170 bis 180° erhitzt. Das Volumen des gelblich verfärbten, etwas grün schillernden Inhalts hatte sich etwas verringert; auch war eine geringe Menge von durchsichtigen Kristallnadeln abgeschieden. Beim Öffnen der Röhre zeigte sich geringer Überdruck und Geruch nach Ammoniakgas. Der Inhalt wurde hierauf der Vakuumdestillation unterworfen. Zuerst ging Aldehyd über, dann Pyridin und zwischen 113 bis 114° Formamid. Der Druck schwankte zwischen 22 bis 25 *mm*. Der Rückstand hatte sich braun gefärbt und wurde fest, ohne daß noch etwas überdestillierte. Bei 150° wurde die Destillation unterbrochen. Der Rückstand wurde auf eine Tonplatte gestrichen und mit etwas Alkohol gewaschen, worauf er sich entfärbte. Um eine einheitliche Substanz zu erhalten, wurde dieselbe aus einem Gemisch von Alkohol und Äther fraktioniert kristallisiert. Es wurden 3 Fraktionen erhalten, welche alle den Schmelzpunkt von 172° hatten. Die Kristalle waren nadelförmig, farb- und geruchlos und zeigten sich in Äther leicht, in Alkohol weniger und in Wasser schwer löslich. Die Ausbeute war ziemlich schlecht. Aus 60 g Isobutyraldehyd und der entsprechenden Menge Formamid erhielt ich insgesamt nur zirka 5 g reine Substanz. Den Siedepunkt der Substanz konnte ich nicht bestimmen, da sich die-

selbe beim Destillationsversuch sowohl bei gewöhnlichem als auch bei vermindertem Druck zersetzte. Mit der Substanz wurden folgende Bestimmungen ausgeführt:

- I. 0·2054 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0·1550 g H₂O (= 0·0149 g H) und 0·3763 g CO₂ (= 0·1026 g C).
- II. 0·1902 g Substanz gaben 0·1442 g H₂O (= 0·0160 g H) und 0·3476 g CO₂ (= 0·0948 g C).
- III. 0·1866 g Substanz gaben 0·1406 g H₂O (= 0·0156 g H) und 0·3423 g CO₂ (= 0·0933 g C).

Die Stickstoffbestimmungen wurden nach Kjehldahl ausgeführt; das entweichende Ammoniakgas wurde in 10 cm³ HCl mit dem Gehalt 0·0213 g HCl im cm³ (entsprechend 0·008202 g Stickstoff) aufgefangen. Zum Titrieren wurde eine Kalilauge mit dem Gehalt 0·01041 g KOH im cm³ (entsprechend 0·00260 g Stickstoff) verwendet:

- I. Substanz = 0·1253 g, gebraucht 22·3 cm³ KOH; Stickstoff = 0·0240 g = 19·18⁰/₀.
- II. Substanz = 0·1785 g, gebraucht 18·3 cm³ KOH; Stickstoff = 0·0344 g = 19·29⁰/₀.
- III. Substanz = 0·2053 g, gebraucht 16·3 cm³ KOH; Stickstoff = 0·0396 g = 19·31⁰/₀.

Es wurden also in 100 Teilen Substanz gefunden (Sauerstoff durch Differenz bestimmt):

	I	II	III	Berechnet auf C ₃ H ₆ ON
C	49·90	49·89	49·93	49·94
H	8·39	8·40	8·38	8·39
O	22·53	22·42	22·38	22·19
N	19·18	19·29	19·31	19·48

Daraus ergibt sich im Mittel für

$$C = 49·91\%, H = 8·39\%, O = 22·44\%, N = 19·26\%.$$

Die empirische Formel der Substanz ist daher $(C_3H_6ON)_x$. Um nun den Koeffizienten x festzustellen, mußte das Molekulargewicht der Substanz bestimmt werden. Da sich nach verschiedenen Versuchen Phenol als das geeignetste Lösungsmittel ergab, wurde die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktserniedrigungsmethode nach Eykmann ausgeführt:

I. Substanz = 0.0858 g, Phenol = 6.34 g, Konstante des Phenols = 72, beobachtete Depression = 0.7°.

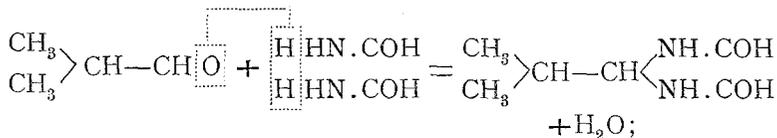
$$M = \frac{100 \times S \times K}{D \times L} = \frac{100 \times 0.0858 \times 72}{0.7 \times 6.34} = 139$$

II. Substanz = 0.1015 g, Phenol = 6.34 g, beobachtete Depression = 0.85°.

$$M = \frac{100 \times S \times K}{D \times L} = \frac{100 \times 0.1015 \times 72}{0.85 \times 6.34} = 136$$

Diesen Bestimmungen zufolge ist der Koeffizient $x = 2$ und wir müssen der Substanz die empirische Formel $C_6H_{12}O_2N_2$ zuschreiben.

Dieser Formel genügt die Gleichung:



wie es auch die mit analogen Körpern bereits ausgeführten Reaktionen erwarten lassen.

Um die Konstitution der Substanz nachzuweisen, wurde zunächst eine Bromaddition versucht, welche ein negatives Resultat lieferte; ein Beweis der Abwesenheit doppelter Bindungen.

Ferner wurde eine Verseifung der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure vorgenommen.

1 g Substanz wurde mit 10 cm^3 Wasser und 1.5 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure in einem Kölbchen mit Rückflußkühler eine halbe Stunde erhitzt. Nach einiger Zeit wurde deut-

licher Geruch nach Isobutyraldehyd bemerkt. Das Reaktionsprodukt reduzierte ammoniakalische Silberlösung. Durch Erhitzen mit KOH wurde Ammoniak nachgewiesen. Diese Reaktionen bestätigen die Konstitution des Körpers, wie sie sich aus der obgenannten Gleichung ergibt.

II. Einwirkung von Propionaldehyd auf Acetamid.

5·8 g Propionaldehyd wurden mit 12 g Acetamid im zugeschmolzenen Rohr 8 Stunden auf 170 bis 180° erhitzt, wobei keine Reaktion eintrat. Die Kondensation wurde daher gleich mit Pyridin, welches sich auch früher als Kondensationsmittel bewährt hatte, unternommen. Es wurden also zirka 6 g Propionaldehyd mit 12 g Acetamid und zirka 9 g Pyridin im Rohr 8 Stunden auf 170 bis 180° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich geringer Überdruck, das Volumen hatte sich etwas verringert und der Inhalt war gelblich verfärbt. Die Reaktionsprodukte wurden nun der Destillation unterworfen, und zwar zunächst unter gewöhnlichem Druck, wobei zuerst etwas Aldehyd überging; zwischen 115 und 117° destillierte Pyridin über. Die Destillation wurde nun im Vakuum fortgesetzt. Unter dem Druck von 15 *mm* und zwischen 99 bis 101° ging Acetamid über. Es wurde noch bis zirka 135° erhitzt, wobei keine weiteren Fraktionen erhalten wurden. Da die Zersetzung des eventuell neugebildeten Körpers bei einer höheren Temperatur zu befürchten war, wurde die Destillation unterbrochen. Nach Abkühlung des Rückstandes auf Zimmertemperatur wurde derselbe fest. Die Substanz wurde nun bezüglich ihrer Einheitlichkeit geprüft. Zu diesem Zwecke wurde sie aus einem Gemisch von Alkohol und Äther fraktioniert kristallisiert. Es wurden drei Fraktionen erhalten; die erste Fraktion zeigte einen undeutlichen Schmelzpunkt von 134 bis 136°, die beiden anderen Fraktionen zeigten übereinstimmend einen Schmelzpunkt von 188°. Die erste Fraktion enthielt nämlich Acetamid, während die beiden anderen Fraktionen ein einheitliches reines Reaktionsprodukt darstellten. Aus 24 g Propionaldehyd und der entsprechenden Menge Acetamid erhielt ich zirka 7 g reine Substanz. Der Körper zeigte sich im Wasser schwer, in Alkohol,

Äther und geschmolzenem Phenol leicht, in Benzol unlöslich. Die Kristalle hatten die Form von kleinen, seidenglänzenden Nadeln, welche radial angeordnet waren. Der Siedepunkt konnte weder bei gewöhnlichem noch bei vermindertem Druck wegen vorheriger Zersetzung bestimmt werden.

Mit der Substanz wurden folgende Bestimmungen ausgeführt:

- I. 0·2185 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0·1730 g H₂O (= 0·0192 g H) und 0·424 g CO₂ (= 0·1158 g C).
- II. 0·1822 g Substanz gaben 0·1460 g H₂O (= 0·0162 g H) und 0·3544 g CO₂ (= 0·0966 g C).
- III. 0·1616 g Substanz gaben 0·1297 g H₂O (= 0·0144 g H) und 0·3145 g CO₂ (= 0·0858 g C).

Die Stickstoffbestimmungen wurden nach Kjeldahl ausgeführt; das entweichende Ammoniakgas wurde in 10 cm³ HCl mit dem Gehalt 0·0213 g HCl im cm³ (entsprechend 0·008202 g Stickstoff) aufgefangen. Zum Titrieren wurde eine Kalilauge mit dem Gehalt 0·01041 g KOH im cm³ (entsprechend 0·00260 g Stickstoff) verwendet:

- I. Substanz = 0·1380 g, gebraucht 22·4 cm³ KOH, Stickstoff = 0·0238 g = 17·23%.
- II. Substanz = 0·1875 g, gebraucht 18·9 cm³ KOH, Stickstoff = 0·0329 g = 17·54%.
- III. Substanz = 0·1900 g, gebraucht 18·7 cm³ KOH, Stickstoff = 0·0344 g = 17·58%.

Es wurden also in 100 Teilen Substanz gefunden (Sauerstoff durch Differenz bestimmt):

	I	II	III	Berechnet auf <u>C₇H₁₄N₂O₂</u>
C	53·07	53·05	53·08	53·10
H	8·87	8·70	8·90	8·92
O	20·71	20·40	20·71	20·23
N	17·23	17·54	17·58	17·75

Diese Zahlen ergeben $(C_7H_{14}N_2O_2)_x$ als empirische Formel der Substanz. Es mußte nun die Molekulargröße ermittelt werden, um den Koeffizienten x festzustellen. Da die Substanz in Phenol löslich war, wurde die Gefrierpunktserniedrigungsmethode nach Eykmann zur Molekulargewichtsbestimmung benützt.

I. Substanz = 0.0755 g, Phenol = 7.43 g, Konstante des Phenols = 72, beobachtete Depression = 0.5°.

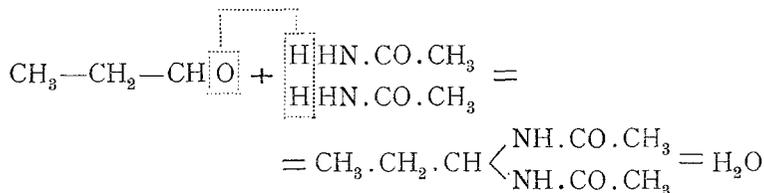
$$M = \frac{100 \times S \times K}{D \times L} = \frac{100 \times 0.0755 \times 72}{0.5 \times 7.43} = 146.$$

II. Substanz = 0.1450 g, Phenol = 7.43 g, beobachtete Depression = 0.95°.

$$M = \frac{100 \times S \times K}{D \times L} = \frac{100 \times 0.1450 \times 72}{0.95 \times 7.43} = 148.$$

Diesen Bestimmungen gemäß ist der Koeffizient $x = 1$ und wir müssen der Substanz die Formel $C_7H_{14}O_2N_2$ zuerkennen.

Nach den mit analogen Körpern ausgeführten Reaktionen entspricht dieser Formel die Reaktionsgleichung:



Um die Konstitution des Körpers nachzuweisen, wurde zunächst versucht, ob derselbe Brom addiere. Der Versuch fiel negativ aus.

Nun wurde eine Verseifung der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure vorgenommen.

1 g Substanz wurde in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kölbchen mit 10 cm^3 Wasser und zirka 1.5 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure 25 Minuten erhitzt. Nach einiger Zeit entwickelte sich der deutliche Geruch nach Propionaldehyd. Der Inhalt des Kölbchens brachte mit ammoniakalischer Silbernitratlösung einen Silberspiegel hervor.

Durch Versetzen des aus der Verseifung resultierenden Produktes mit Alkohol und Schwefelsäure wurde Essigsäure am Geruch des Esters nachgewiesen. Kochen mit Kalilauge lieferte die Ammoniakprobe.

Diese Reaktionen bestätigen, daß der Körper die aus der obgenannten Gleichung resultierende Konstitution besitzt.

Ich komme hiemit einer angenehmen Pflicht nach, meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Hofrat Prof. Dr. Ad. Lieben, für die mir bei der Ausführung dieser Arbeit freundlichst erteilten Ratschläge meinen innigsten Dank auszusprechen.
