

Über Kondensationsprodukte von Furfurol mit Säureamiden

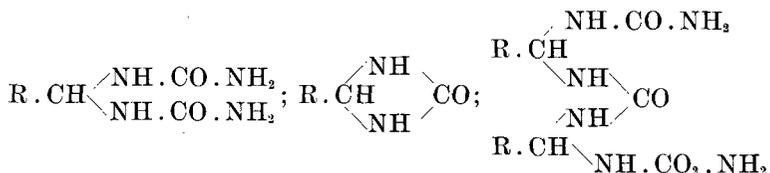
Von
Karl Beaucourt

Aus dem Laboratorium für Allgemeine Chemie der Hochschule für Bodenkultur
in Wien

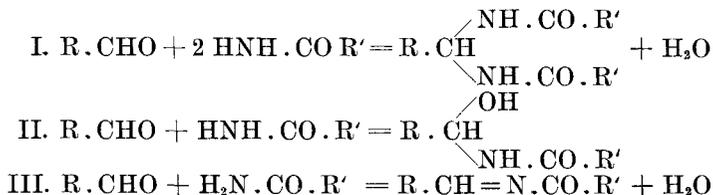
(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Jänner 1928)

Die bereits bekannten Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Säureamiden, bzw. deren Derivaten sind, teils auf indirektem Wege — die Säureamidkomponente kam in Form des Nitrils¹, Oxamid z. B. als Dicyan² oder Oxamäthan³ zur Anwendung —, teils auf direktem, mit oder ohne Kondensationsmittel erhalten worden.

Am frühesten sind die Kondensationen mit Harnstoff⁴ und dessen Derivaten auf direktem Wege ohne Anwendung eines Kondensationsmittels durchgeführt worden. Je nach den Mengenverhältnissen der reagierenden Stoffe sind nach dieser Methode verschiedene Körper zu erhalten:



Mit Amidn einbasischer Säuren können Aldehyde theoretisch nach drei Gleichungen reagieren:



Nachdem bekannt geworden war⁵, daß sich Aldehyde mit Säureamiden nach einer allgemeinen Reaktion zu wohldefinierten Verbindungen vereinigen, wurden sowohl die beiden

¹ E. Hepp, Ber. 10, 1049.

² M. Berthelot und L. Pean de Saint-Gilles, Ann. 128, 338; vgl. Liebig, Ann. 113, 246, und Schiff, Ann. 151, 211.

³ Medicus, Ann. 157, 44.

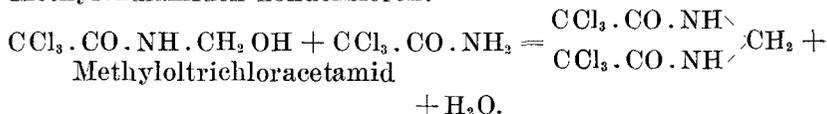
⁴ Schiff, Ann. 151, 186.

⁵ Medicus, Ann. 157, 44.

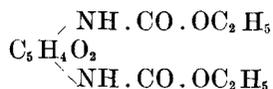
Komponenten als auch die Kondensationsmethoden verschiedentlich variiert¹.

Dabei hat sich ergeben, daß im allgemeinen die Reaktion nach Gleichung I erfolgt, daß aber halogensubstituierte Aldehyde je nach den Versuchsbedingungen nach I oder II reagieren². Körper des Schemas III sind für gewöhnlich nur durch Wasserabspaltung aus denen des Schemas II darstellbar³.

Einhorn⁴ hat festgestellt, daß Formaldehyd, ebenso wie Chloral und andere halogensubstituierte Aldehyde, die befähigt sind, Hydrate zu bilden oder wenigstens in wässriger Lösung nach der Hydratformel reagieren, mit allen Amiden ein- und mehrbasischer Säuren in ganz allgemeiner Reaktion bei Gegenwart alkalisch wirkender Kondensationsmittel Verbindungen des Schemas II geben, die dann ihrerseits, je nach den Bedingungen, einer Reihe anderer Umwandlungen unterliegen, z. B. sich mit den freien Säureamiden weiter zu den diacylierten Methyldiamiden kondensieren:



Ich untersuchte nun den heterocyclischen Aldehyd Furfurol in bezug auf seine Kondensationsfähigkeit mit Amiden einbasischer aliphatischer und aromatischer Säuren. Dabei konnte ich feststellen, daß die Kondensation leicht und in verhältnismäßig guter Ausbeute durch bloßes Erhitzen der im Verhältnis von einem Mol Aldehyd zu zwei Molen Amid gemengten Komponenten im Wasserbad bei gewöhnlichem Druck eintritt. Mit Formamid entstand nach dieser Methode eine harzartige Schmiere, aus der sich kein kristallisierbarer Körper gewinnen ließ. Die Umsetzungen waren nach Gleichung I erfolgt und führten somit, in völliger Analogie mit den Ergebnissen von Bischoff⁵, der aus Furfurol und Urethan bei Gegenwart von etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure den Körper



erhielt, zu Furfurylidenverbindungen. Damit hat auch die schon mehrfach ausgesprochene Ansicht, daß derartige Kondensationen eine allgemeine Reaktion der Aldehydgruppe darstellen, eine weitere Stütze erfahren.

¹ Eine kurze Literaturzusammenstellung findet sich bei A. Reich, Monatshefte 25, 933.

² Bischoff, Ber. 7, 628; Pinner, Ann. 179, 39; Jacobsen, Ann. 157, 245.

³ Moscheles, Ber. 24, 1803.

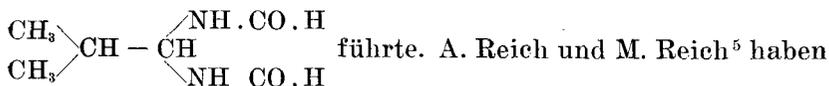
⁴ Ann. 343, 207; 361, 103.

⁵ Ber. 7, 1078.

Bei diesem einfachsten aller Verfahren gibt sich das Ende der Reaktion durch das Erstarren des Reaktionsgutes im kochenden Wasserbad zu einer rötlich gefärbten Kristallmasse zu erkennen. Die Intensität der Rotfärbung ist eine geringere, wenn das Erhitzen im getrockneten Kohlendioxydstrom — offenbar ein Schutz des Furfurols vor weitgehender Oxydation und Verharzung — vorgenommen wird. Im Laufe der Untersuchung stellte sich heraus, daß die Ausbeute besser wird, wenn das Erhitzen gleich nach dem Erstarren der Masse unterbrochen wird¹.

Bei den Kondensationsversuchen mit Acetamid ergab die direkte Kondensation durch bloßes Erhitzen der Komponenten eine Ausbeute von 40% d. Th. Nach dem Nenckischen² Verfahren, unter Verwendung von verdünnter Salzsäure als Kondensationsmittel bei gewöhnlicher Temperatur, erhielt ich nur 25% d. Th. In alkoholischer Lösung³, durch Erhitzen unter Rückflußkühlung, war eine Kondensation auch nach zwölfstündiger Einwirkung nicht erfolgt.

A. Reich⁴ hat versucht, Isobutyraldehyd, mit Formamid im molekularen Verhältnis 1:2 gemengt, durch Erhitzen im Kohlendioxydstrom im kochenden Wasserbad unter Rückflußkühlung zu kondensieren, jedoch mit negativem Erfolg. Resultatlos war auch dreistündiges Erhitzen dieses Gemenges im mit Kohlendioxyd gefüllten, geschlossenen Rohr auf 150° geblieben. Bei Anwendung von Pyridin als Kondensationsmittel und achtstündigem Erhitzen auf 170—180° im geschlossenen Rohr war eine Einwirkung erfolgt, die zum Isobutyliden-diformamid



noch andere Kondensationen mit Pyridin als Kondensationsmittel durchgeführt und dabei sehr schlechte Ausbeuten erzielt. (Nur im Falle Isobutyraldehyd und Acetamid 25%, sonst nicht über 10% d. Th.).

Die Tatsache, daß das Formamid bezüglich seiner Kondensationsfähigkeit unter den Amiden einbasischer aliphatischer Säuren eine Ausnahmestellung einnimmt, haben A. Reich und M. Reich scheinbar verallgemeinert und die direkte Kondensation, die ihnen bei anderen Säureamiden bessere Ausbeuten geliefert hätte, nicht mehr versucht.

Bezüglich der Ausbeute ist, wie am Beispiel Furfurol-Acetamid experimentell nachgewiesen wurde, hervorzuheben, daß

¹ Medicus, Ann. 157, 44.

² Ber. 7, 150.

³ Jacobsen, Ann. 157, 245.

⁴ Monatshefte 25, 933.

⁵ Monatshefte 25, 966.

sie bei der direkten Kondensation, sofern eine solche überhaupt ohne Kondensationsmittel erfolgt, am günstigsten ausfällt. Die von A. Reich und M. Reich erzielten Ausbeuten unter Verwendung von Pyridin als Kondensationsmittel sind jedenfalls sehr kärglich. Dies, im Verein mit den von mir beim Furfurol erreichten Ausbeuten von 30—40% d. Th., und die Tatsache, daß in alkoholischer Lösung eine Kondensation nicht möglich war, läßt jedenfalls obige Ansicht als berechtigt erscheinen.

Experimentelles.

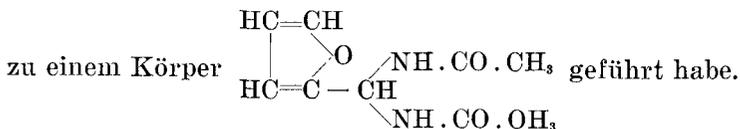
I. Einwirkung von Acetamid auf Furfurol.

Frisch destilliertes Furfurol und wasserfreies Acetamid wurden, im molekularen Verhältnis 1:2 gemengt, in einem Kölbchen mit Steigrohr im Kohlendioxydstrom im kochenden Wasserbad erhitzt. Die Masse schmolz zu einer Flüssigkeit, die nach und nach eine rötliche bis rötlichbraune Farbe annahm. Nach 3½—4stündigem Erhitzen war die Flüssigkeit im kochenden Wasserbad zu einer Kristallmasse erstarrt, während im Steigrohr ein leichter Hauch von Wasserdampf deutlich zu erkennen war.

Das Reaktionsprodukt wurde in heißem Alkohol gelöst, die Lösung heiß filtriert und zur Kristallisation hingestellt. Aus dem Filtrate schieden sich dann auch beim Erkalten feine Nadeln aus, die ein rasches Erstarren der Lösung zu einem Kristallbrei einleiteten. Durch Umkristallisieren gereinigt, stellt die Substanz eine verfilzte Kristallmasse mit asbestartigem Glanz, rein weiß und frei von Furfurolgeruch, dar.

Die Substanz, die sich als stickstoffhaltig erwies, wird beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Bildung von Furfurol, kenntlich durch die Rotfärbung von Anilinacetatpapier, gespalten. 12½%ige Salzsäure spaltet schon in der Kälte, was durch den charakteristischen Niederschlag von Furfurol-phloroglucid dargetan werden konnte. Erwärmen mit verdünnter Lauge bewirkt Abspaltung von Ammoniak.

Diese Versuchsergebnisse lassen im Verein mit den aus den Arbeiten von E. Roth¹, R. Schuster², L. Medicus³ und namentlich A. Reich³ und M. Reich³ sich ergebenden Analogien vermuten, daß die Kondensation nach Gleichung I erfolgt sei und



0.1643 g Substanz gaben 0.0914 g H₂O und 0.3314 g CO₂.

¹ Ann. 154, 72.

² Ann. 154, 80.

³ A. a. O.

0.2168 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 8.14 cm³ Schwefelsäure (1 cm³ = 0.27234 mg H⁺).

0.1660 g Substanz, in 13.1511 g Phenol gelöst, erniedrigt den Erstarrungspunkt nach Eijkmann um 0.52°.

Berechnet für C₉H₁₂O₃N₂: H = 6.16%, C = 55.08%, N = 14.28%, M = 196.2.
Gefunden: H = 6.22%, C = 55.02%, N = 14.21%, M = 184.5.

Damit erscheint in ausreichender Weise die Konstitution dieser Verbindung als Furfuryliden-diacetamid belegt.

Die Ausbeute beträgt nach obiger Darstellungsweise 40% d. Th.

Der Körper löst sich in kaltem Wasser schwer, in kaltem Alkohol leichter, besonders leicht in heißem Alkohol. Beim Erhitzen tritt bei 170° leichte Bräunung ein und bei 197° erfolgt Schmelzen unter Zersetzung.

Ein Silbersalz des Kondensationsproduktes war nicht zu erhalten. Weder durch Schütteln der wässrigen Lösung mit Silberoxyd noch durch Behandlung mit ammoniakalischer Silberlösung ließ sich ein Körper erhalten, dessen Silbergehalt einigermaßen stöchiometrischen Verhältnissen entspricht. In beiden Fällen tritt Spaltung mit nachfolgender Oxydation des Aldehyds, kenntlich durch die Ausscheidung von metallischem Silber, ein. Infolge dieser leichten Hydrolysierbarkeit des Furfuryliden-diacetamids scheiterte auch die Bildung eines salzsauren Goldchlorid-Doppelsalzes.

Auch mit verdünnter Salzsäure als Kondensationsmittel versuchte ich die Kondensation zu bewerkstelligen. Die beiden Komponenten wurden im richtigen Verhältnis gemengt und dem Gemisch dann einige Tropfen verdünnte Salzsäure zugesetzt. Unter öfterem Schütteln trat nach und nach Lösung ein und am nächsten Morgen war die Flüssigkeit zu einer Kristallmasse erstarrt. Ausbeute 25% d. Th.

Beim Erhitzen der Komponenten in alkoholischer Lösung unter Rückflußkühlung war nach 12stündiger Dauer keine Einwirkung erfolgt.

II. Einwirkung von Formamid auf Furfurol.

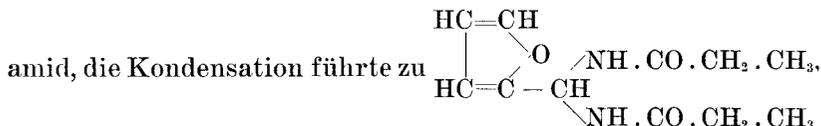
Formamid, nach der Methode von Willstätter und Wirth¹ gereinigt und so vollkommen wasserfrei erhalten, wurde im richtigen Verhältnis mit Furfurol gemengt und im Kohlendioxidstrom auf die bereits angegebene Weise erhitzt.

Dabei erhielt ich ein dunkelgefärbtes Harz von kakaoähnlichem Geruch, aus dem mit Alkohol keinerlei kristallisierbare Substanz zu isolieren war. Im Wasserdampfstrom ließ sich zwar der Riechstoff übertreiben, die weitere Untersuchung wurde jedoch aufgegeben, da es sich nur um sehr geringe Mengen eines Nebenproduktes handelte.

¹ Ber. 42, 1911, Anm. 2.

III. Einwirkung von Propionamid auf Furfurol.

In diesem Falle war die Kondensationsdauer stärker von der Menge der reagierenden Stoffe abhängig als beim Acetamid. Im übrigen liegen hier die Verhältnisse ganz analog wie beim Acet-



Furfuryliden-dipropionamid.

0.1500 g Substanz gaben 0.0969 g H₂O und 0.3251 g CO₂.

0.2551 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 8.58 cm³ Schwefelsäure (1 cm³ = 0.2723 mg H⁺).

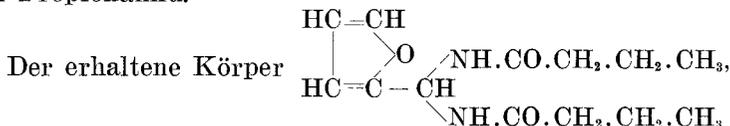
0.4131 g Substanz, in 11.7439 g Phenol gelöst, erniedrigt den Erstarrungspunkt nach Eijkmann um 1.32°.

Berechnet für C₁₄H₁₆O₃N₂: H = 7.19%, C = 58.90%, N = 12.49%, M = 224.2.
Gefunden: H = 7.22%, C = 59.13%, N = 12.51%, M = 202.5.

Furfuryliden-dipropionamid stellt zarte, farblose Nadelchen dar, die bei 195° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute betrug 35% d. Th.

IV. Einwirkung von *n*-Butyramid auf Furfurol.

Die Kondensationsbedingungen waren wieder dieselben wie beim Acetamid, nur dauerte die Reaktion noch länger als beim Propionamid.



Furfuryliden-di-*n*-Butyramid kristallisiert aus heißem Alkohol in äußerst feinen, kleinen, zu kugelförmigen Aggregaten angehäufteten Nadelchen und stellt so bei oberflächlicher Betrachtung eine amorphe Masse dar.

0.1742 g Substanz gaben 0.1239 g H₂O und 0.3954 g CO₂.

0.2259 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 6.77 cm³ Schwefelsäure (1 cm³ = 0.27234 mg H⁺).

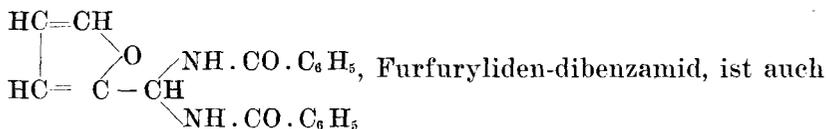
0.2753 g Substanz, in 11.5900 g Phenol gelöst, erniedrigt den Erstarrungspunkt nach Eijkmann um 0.68°.

Berechnet für C₁₃H₂₀O₃N₂: H = 7.90%, C = 61.87%, N = 11.10%, M = 252.3.
Gefunden: H = 7.96%, C = 61.02%, N = 11.15%, M = 267.7.

Ausbeute 35—40%. Die Substanz schmilzt bei 181° unter Zersetzung.

V. Einwirkung von Benzamid auf Furfurol.

In diesem Falle war die Reaktionsdauer noch größer als bei den bisher besprochenen Amiden. Der entstandene Körper



in warmem Alkohol verhältnismäßig schwer löslich; analysenrein bildet er schwach gelb gefärbte Nadelchen von seidenartigem Glanz.

0.1766 g Substanz gaben 0.082 g H₂O und 0.4609 g CO₂.

0.2163 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 5.00 cm³ Schwefelsäure (1 cm³ = 0.27234 mg H)

0.3572 g Substanz, in 12.2343 g Phenol gelöst, erniedrigt den Erstarrungspunkt nach Eijkmann um 0.65°.

Berechnet für C₁₉ H₁₆ O₂ N₂: H = 5.03%, C = 79.22%, N = 8.74%, M = 320.3.
Gefunden: H = 5.08%, C = 71.26%, N = 8.74%, M = 341.4.

Die Ausbeute betrug 30—35% d. Th. Die Substanz zersetzt sich bei 185° unter Entgasung, der Rest schmilzt dann bei 188 bis 189°.