

Über Äther von N-Methylolsäureamiden.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von A. Chwala, Wien.

(Eingelangt am 8. Oktober 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Oktober 1947).

Es war interessant, die Eigenschaften von Äthern niedermolekularer N-Methylolsäureamide wegen der Häufung von hydrophilen polaren Gruppen in einem relativ kleinen Molekül zu studieren. Ihre Herstellung ist noch nicht beschrieben worden.

Als Ausgangsmaterial dienten die N-Methylolsäureamide, die in bekannter Weise und in glatter Reaktion aus den entsprechenden Säureamiden – vorzugsweise Formamid sowie Acetamid – und Formaldehyd (Paraformaldehyd) erhalten wurden. Die Umsetzung der N-Methylolsäureamide mit niedermolekularen Alkoholen erfolgt in Gegenwart von geringen Mineralsäuremengen in der Wärme. Zweckmäßig nimmt man einen großen Alkoholüberschuß. Auf diese Weise konnten die Äther des N-Methylolacetamids und des N-Methylolpropionamids leicht und in guter Ausbeute erhalten werden. Hingegen gelang es nicht, die Methyl-, Äthyl- usw. Äther des N-Methylolformamids auf diese Weise in nennenswerten Mengen zu gewinnen. Das zu labile Formamid wird unter den herrschenden Bedingungen (Wärme, verhältnismäßig lange Reaktionsdauer) größtenteils verseift. Es wurde deshalb versucht, durch Abkühlen bis auf -80° während der Verätherung die Hydrolyse zurückzudrängen, was auch gelang. Doch sinkt gleichzeitig die Reaktionsgeschwindigkeit so stark, daß nur ein geringer Umsatz erfolgt. Beispielsweise konnten nach 50 Stunden bei -70° nur 11 % der theoretisch geforderten Menge an Methyläther des N-Methylolformamids erhalten werden.

Die niedermolekularen Äther der N-Methylolsäureamide sind wasserhelle Flüssigkeiten, die sich leicht in Wasser, Alkohol, Aceton u. dgl. lösen. Der besonders eingehend untersuchte Methyläther des N-Methylolacetamids ($\text{CH}_3\text{CONHCH}_2\text{OCH}_3$) mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnis und zeigt stark hygroskopische Eigenschaften. Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren spaltet er die Methoxylgruppe infolge seiner acetalartigen Struktur ab.

Experimenteller Teil.

N-Methylolacetamid: Acetamid (0,2 % Essigsäure, 0,0 % Ammoniumacetat, 1,8 % Wasser, 98 % Acetamid) wurde mit der äquivalenten Menge Paraformaldehyd (96,5 % ig) zusammengeschmolzen und durch Zusatz von 0,1 % Kaliumhydroxyd (in Form einer 40 % igen Lauge) zur Umsetzung gebracht (15 Min. bei ca. 60°). Die beim Erkalten kristallin erstarrende Masse wurde aus wenig Aceton und dann aus wasserfreiem Dioxan umkristallisiert (Feuchtigkeitsausschluß). Man erhält farblose, sehr hygroskopische Kristalle: Schmp. $56-57^{\circ}$.

$C_3H_7O_2N$ Ber. N 15,72. Gef. N 15,7.
Formaldehyd: Ber. 33,7. Gef. 33,8.

N-Methoxymethyl-acetamid: 1 Mol N-Methylolacetamid wird mit 10 bis 15 Molen reinem, wasserfreien Methanol und 0,5 % konz. Schwefelsäure (bezogen auf Alkoholgewicht) 15–20 Stunden auf 50–60° unter Rückfluß erhitzt. Man neutralisiert, verdunstet das überschüssige Methanol und destilliert den rohen Äther im Vak. Die Vakuumdestillation wird wiederholt. Sdp.₁₀ 104°. Farblose Flüssigkeit. Ausbeute 90–94 % d. Th.

$C_4H_9O_2N$ Ber. N 13,59, CH_3O 31,07. Gef. N 13,48, CH_3O 30,81.

Über die Konstitution der Ligninsulfosäure.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von K. Kratzl.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien,
Organische Abteilung und Abteilung für Chemie des Holzes.

(Eingelangt am 28. November 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Dezember 1947.)

Durch zahlreiche Modellversuche konnte kürzlich¹ festgestellt werden, daß nur Sulfosäuren, die sich von Aldolen ableiten, mit Alkali zu Aldehyden aufgespalten werden (reversibler Aldoltypus). Dagegen erwiesen sich Äcyl-oine und Sulfosäuren, die sich von diesen ableiten, als nicht spaltbar.

Es konnte i. c. weiter gezeigt werden, daß mit Alkali allein weder das Lignin im Holz noch ein Ligninpräparat Vanillin ergibt. Wir stellten daher die Forderung auf, daß im Lignin eine gegen Alkali stabile Bindung durch Sulfitierung in eine Sulfosäure des „reversiblen“ Aldoltypus umgewandelt werden muß¹.

Durch diese Forderung ließ sich eine Auswahl der Kondensations-schemen für Lignin treffen. Als wahrscheinlichste von den von K. Freudenberg diskutierten Formulierungen wurde die sich an die Vorstellungen P. Klasons' anschließende Auffassung eines ätherartig kondensierten Coniferylaldehyds angenommen, der neben Vanillin als zweites Hydrolysenprodukt Acetaldehyd erwarten läßt (Formeln siehe S. 174).

Es ist nun gelungen, den aus diesen Überlegungen zu erwartenden Acetaldehyd in guter Ausbeute neben Vanillin durch alkalische Hydrolyse der Ligninsulfosäure zu erhalten, zu isolieren und als 2,4-Dinitrophenylhydrazon zu bestimmen.

Auch die Bromierung der Ligninsulfosäure, bei der wir² Bromoform erhalten hatten, konnte so geleitet werden, daß wir den Dibromacetaldehyd in guter Ausbeute als kristallisiertes Hydrat isolieren konnten.

¹ K. Kratzl, *Experientia* 2, 496 (1946); K. Kratzl und I. Khautz, *Mh. Chem.* (im Druck).

² K. Kratzl und Ch. Bleckmann, *Experientia* 2, 24 (1946); K. Kratzl und Ch. Bleckmann, *Mh. Chem.* 76, 185 (1946).