

# Über einige Kondensationsreaktionen des Glyoxals.

Von

A. Chwala und W. Bartek.

Aus dem Institut für chemische Technologie organischer Stoffe der Technischen Hochschule Wien.

*(Eingelangt am 2. Juni 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950).*

Seitdem in USA Glyoxal durch Dampfphasenoxydation von Äthylenglykol industriell hergestellt wird, ist es eine verhältnismäßig wohlfeile Verbindung geworden. Bei der bisherigen Dürftigkeit der Glyoxalchemie schien es nicht uninteressant, das Verhalten des Glyoxals gegenüber einigen Typen von reaktionsfreudigen Partnern zu studieren.

So ist über die Kondensation des Glyoxals mit Phenol in der bisher zugänglichen Literatur nichts bekannt. Versucht man diese beiden Stoffe durch verd. Mineralsäuren (Salz-, Schwefelsäure), allenfalls unter Zusatz von Essigsäure bei verschiedenen Temperaturen miteinander umzusetzen, so erhält man nur harzartige Produkte. Das gleiche Ergebnis erzielt man auch mit konz. Schwefelsäure in 80%iger Essigsäure. Kühlt man während der Umsetzung auf  $-2^{\circ}\text{C}$ , so kann man dem gebildeten Harz durch Auskochen mit Wasser kleine Mengen einer kristallisierten Substanz entziehen, die sich als Tetra-(oxyphenyl)-äthan  $(\text{HOC}_6\text{H}_4)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$  vom Schmp.  $290^{\circ}\text{C}$  (u. Zers.) erwies. Ihr Tetraacetylderivat schmilzt bei  $284^{\circ}$  unter Verfärbung.

Bei Anwendung milder Reaktionsbedingungen blieb ein Teil der Reaktionspartner Glyoxal bzw. Phenol unverändert.

Während bekanntlich Formaldehyd mit Phenol in Anwesenheit schwach basischer Mittel, wie Zinkoxyd, zu Phenolalkoholen kondensiert, wirkte Glyoxal dagegen auf Phenol in Anwesenheit von Zinkoxyd überhaupt nicht ein. Die Anwendung stärkerer basischer Kondensationsmittel, wie Natronlauge, verbietet sich wegen der Alkaliempfindlichkeit des Glyoxals.

Eingehender in der Literatur studiert sind die Umsetzungen von Glyoxal mit aromatischen und aliphatischen Aminen. Man erhält je

nach den Reaktionsbedingungen und der Art des Amins *Schiffsche* Basen<sup>1</sup>, Derivate des Glykolamids<sup>2</sup> oder Indolderivate<sup>3</sup>.

Eigene Versuche, bei denen Glyoxal in essigsaurer Lösung bei Zimmertemperatur mit Anilin oder metasubstituierten Derivaten desselben, wie m-Toluidin, m-Anisidin, m-Aminophenol, m-Phenylendiamin, m-Aminodimethylanilin, kondensiert wurden, ergaben nur Harze oder dunkelbraune unlösliche Stoffe. Das gleiche Resultat erhält man, wenn Glyoxal-Natriumbisulfid in neutraler Lösung bei Wasserbadtemperatur mit den genannten Aminen umgesetzt wurde.

Anders war es, wenn die zur Aminogruppe paraständige Stelle besetzt war. So ergab p-Anisidin mit Glyoxal in wäßrigem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur sofort in guter Ausbeute die *Schiffsche* Base  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ , die in gelben Nadeln vom Schmp. 159° kristallisierte.

Wird dagegen das Gemisch von p-Anisidin mit Glyoxal-Natriumbisulfid 22 Stdn. in verd. Alkohol erhitzt, erhält man p-Anisidinoessigsäure-p-anisidid als farblose Kristallmasse, die bei 130° schmilzt:  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ .

Der von *O. Hinsberg*<sup>3</sup> mit Naphthylaminen und Glyoxal-Natriumbisulfid durchgeführte Ringschluß zu Naphthindolsulfosäuren ließ sich in den untersuchten Fällen nicht durchführen; vielmehr entstanden auch bei metasubstituierten aromatischen Aminen, bei denen man wegen dieser Substitution einen erleichterten Ringschluß vermuten könnte, nur dunkle, harzige Körper.

Zum Schluß wurden noch einige Kondensationsversuche von Glyoxal mit Acetaldehyd in Anwesenheit von Piperidinacetat als Kondensationsmittel<sup>4</sup> oder von Salzsäure durchgeföhrt. In allen Fällen entstanden — sofern die Reaktion nicht überhaupt ausblieb — dunkle Harze, aus denen sich keine definierbaren Substanzen isolieren ließen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei den mehr abtastend zu wertenden Kondensationsversuchen des Glyoxals mit verschiedenen Reaktionspartnern in einigen Fällen zwar definierte Umsetzungsprodukte erhalten wurden; in der Mehrzahl der Fälle trat aber Harzbildung ein, bei milden Bedingungen fand keine oder nur geringfügige Kondensation statt. Es wurden fast ausschließlich saure Kondensationsmittel verwendet.

<sup>1</sup> *H. Peckmann* und *W. Schmitz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 294 (1898).

<sup>2</sup> *O. Hinsberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 2545 (1892); **27**, 3253 (1894). — *K. Maurer* und *Z. Woltersdorf*, Chem. Zbl. **1939 I**, 3536.

<sup>3</sup> *O. Hinsberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1368 (1908).

<sup>4</sup> *R. Kuhn*, Angew. Chem. **50**, 703 (1937).

### Experimenteller Teil.

#### *Glyoxal und Phenol.*

20 g Glyoxalsulfat (1 Mol) und 40 g (4 Mol) Phenol wurden in 100 ccm 80%iger Essigsäure gelöst, das Gemisch in einer Kältemischung auf  $-10^{\circ}$  gekühlt und dann 60 ccm Schwefelsäure im Laufe von 20 Min. unter Rühren zutropfen gelassen. Die Temp. stieg während der Reaktion auf  $-2^{\circ}$ . Beim Eingießen des rotgefärbten Gemisches in Eiswasser ballte sich der entstehende Niederschlag beim Rühren zu einem zähen, blaßrosa gefärbten Harzklumpen zusammen. Das erhaltene Harz wurde von der wäßr. Lösung durch Abgießen derselben getrennt und mit Wasserdampf behandelt. In siedendem Wasser schmilzt das Harz und die rosa Farbe verschwindet. Nach 10 Min. Behandeln mit Wasserdampf oder auch nur Auskochen mit Wasser erstarrte das ursprüngliche zähe Harz beim Abkühlen zu einem farblosen, harten und spröden Produkt. Nach der Behandlung mit Wasserdampf wurde das Harz aus dem heißen Wasser entfernt, nochmals mit Wasser ausgekocht und im Vak. getrocknet. Die Ausbeute betrug 30 g. Die vereinigten wäßr. Lösungen wurden mit Aktivkohle aufgekocht, filtriert und gekühlt, wobei 0,5 g eines rein weißen Produktes auskristallisierten.

Das Harz, aus dem durch Auskochen mit Wasser kein kristallines Produkt mehr abgetrennt werden kann, ist leicht löslich in Alkohol, NaOH und Äther und unlöslich in Benzol. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht es in ein Acetylderivat über, das aus Alkohol umgelöst werden kann, da es in diesem in der Wärme leicht und in der Kälte schwer löslich ist. Die einzelnen Teilchen der Substanz erscheinen dann unter dem Mikroskop als kleine kugelige Körper. Sie schmilzt zwischen  $140$  und  $145^{\circ}$  zu einer klaren Flüssigkeit. Das Harz selbst erweicht um  $100^{\circ}$ , die Erweichungstemp. kann aber durch längeres Erhitzen erhöht werden.

Das aus Wasser umkristallisierbare Produkt erwies sich als *Tetra-(oxyphenyl)-äthan*. Es ist schwefelfrei, also keine durch Nebenreaktionen entstandene Sulfosäure, löst sich in Natronlauge, aber nicht in Sodalösung, ist also ein Phenolderivat und wird als solches aus der alkalischen Lösung durch Säuren wieder ausgefällt. Die Substanz schmilzt u. Zers. bei  $290^{\circ}$ , ist löslich in Äther, Alkohol und heißem Wasser und schwer löslich in Benzol und Chloroform. Beim Stehen an der Luft färbt sich das Produkt allmählich rosa. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Erwärmen der entstandenen Lösung mit Wasser wurde ein rein weißes Acetylderivat erhalten, welches sich an der Luft nicht mehr verfärbte. Die Verbindung ist in Chloroform leicht löslich und in Alkohol, Äther und NaOH unlöslich. Die Reinigung des Produktes erfolgte durch Auskochen mit Alkohol, 2maliges Auflösen in Chloroform und Fällen daraus mit Äther. Es schmilzt bei  $284^{\circ}$  unter Verfärbung. Beide Produkte lösen sich in Schwefelsäure mit roter Farbe.

Analyse des Acetylproduktes:

$C_{34}H_{30}O_8$ . Ber. C 72,05, H 5,34,  $CH_3CO_2H$  42,4.

Gef. C 71,96, H 5,39,  $CH_3CO_2H$  42,6.

Zur Bestimmung der Essigsäure war die Substanz mit n/10 alkohol. KOH durch 45 Min. langes Kochen verseift und die unverbrauchte Lauge unter Berücksichtigung der Blindprobe mit n/10 HCl gegen Phenolphthalein zurücktitriert worden.

*Glyoxal und p-Anisidin.*

Das bei diesem Versuch verwendete p-Anisidin wurde durch Umkristallisieren eines techn. Produktes aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle hergestellt und schmolz bei 56,5°.

5 g (1 Mol) Glyoxalsulfat und 12,5 g Natriumacetat wurden in 125 ccm Wasser gelöst und zu der erkalteten Lösung 5,6 g p-Anisidin (3 Mol) in 40 ccm Alkohol gegeben. Es fällt sofort ein gelber Niederschlag aus, der nach 12stünd. Stehen filtriert wurde. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurde die Substanz in Form gelber Nadeln vom Schmp. 159° erhalten. Die Ausbeute betrug 5,2 g, das sind für die entsprechende *Schiffsche* Base berechnet 85% d. Th.

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ . Ber. C 71,61, H 6,02, N 10,45. Gef. C 71,59, H 5,91, N 10,43.

Wird die Reaktion in sodaalkalischer Lösung ausgeführt, so erhält man vorerst ein farbloses Produkt, welches sich beim Lagern gelb färbt. Beim Versuch, die farblose Substanz aus Alkohol umzukristallisieren, färbt sich die Lösung ebenfalls gelb und beim Abkühlen fallen gelbe Nadeln aus, die mit der oben beschriebenen *Schiffschen* Base identisch sind (Schmp. 158,5°, Mischschmp. 158,5°).

Anders verläuft die Kondensation von Glyoxal mit p-Anisidin in wäßr. Alkohol bei längerem Erhitzen.

4,3 g p-Anisidin wurden mit 10 g Glyoxal-Natriumsulfit 22 Stdn. in 50 ccm Wasser und 30 ccm Alkohol auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen der Lösung kristallisierten 2,1 g p-Anisidinoessigsäure-p-anisidid aus. Das Produkt ist farblos, in Wasser unlöslich und in heißem Alkohol und Benzol löslich. Nach Umkristallisieren aus Alkohol und Benzol schmolz es konstant bei 130°.

$C_{16}H_{18}O_3N_2$ . Ber. C 67,1, H 6,34, N 9,79. Gef. C 66,97, H 6,28, N 9,76.

Durch Kochen von 0,4 g des Produktes während 3 Stdn. mit n/l alkohol. KOH, Verdampfen des Alkohols und Aufnehmen des Rückstandes in stark verd. HCl wurden ungefähr 0,15 g ungelöste p-Anisidinoessigsäure erhalten. Diese wird von *H. Vater*<sup>5</sup> als Produkt, das sich bei 200° ohne zu schmelzen zersetzt und in kaltem Wasser und Äther schwer löslich ist, beschrieben.

<sup>5</sup> J. prakt. Chem. (2) 29, 294 (1884).