

Pripravljanje sekundarnih amina redukcijom Schiffovih baza. II*. O furfuraliden- i furfural-o-anisidinu

R. Hansal, D. Vargazon i V. Hahn

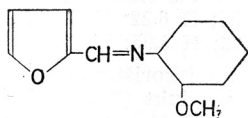
Zavod za organsku kemiju Tehničkog fakulteta, Zagreb

Primljeno 11. februara 1955.

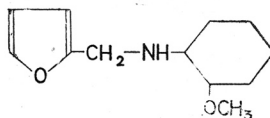
Nastavljajući pokuse pripravljanja sekundarnih (α -furfuril)-arilamina¹, priredili smo do sada neopisani furfuraliden-o-anisidin (I), iz kojega je redukcijom s pomoću magnezija i metanola² dobiven furfural-o-anisidin (III) s 57%-tnim iskorištenjem.

Kod pripravljanja Schiffove baze (I) iz ekvimolarnih količina furfurala i o-anisidina dobili smo, nakon destilacije u vakuumu, uljeviti produkt, koji se nakon ohlađenja djelomično iskristalizirao. Pokazalo se, da sirovi polučvrsti produkt predstavlja smjesu, koja sadrži oko 85% žuto obojene uljevite Schiffove baze I, T. v. 177—178° (12 mm), i oko 15% bezbojnog kristaliziranog produkta s talištem kod 48—49°, kojemu, na osnovu analize i svojstava, pripisujemo konstituciju 2-bis-(2'-metoksifenilamino)-metilfurana (II).

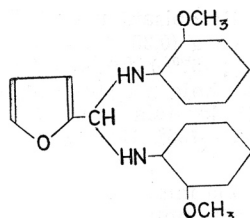
Uljeviti furfural-o-anisidin (III) sa vrelištem kod 170—172° (12 mm), preveden je, u svrhu identifikacije, u lijepo kristalizirane soli: hidroklorid (T. t. 132—133°) i pikrat (T. t. 135—136°), te u N-fenil-N'-(o-metoksifenil)-N'-furfural-tiomokračevinu (IV) s talištem kod 81—81,5°.



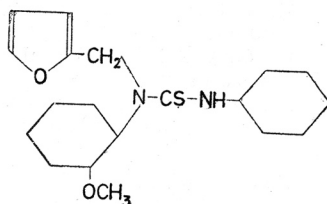
I



III



II



IV

* Saopćenje I. *Arhiv kem.* 26 (1954) 21.

EKSPERIMENTALNI DIO

Tališta (T. t.) nisu korigirana. Mikroanalize su izvršile u našem laboratoriju ing. I. Guštak-Mašek i mr. ph. Z. Kochansky.

Furfuriliden-o-anisidin (I)

U Claisenovoj tikvici od 100 ml pomiješali smo 12,4 g (0,1 mol) o-anisidina (T. v.¹⁶ 104—105)** i 9,6 g (0,1 mol) svježije predestilirano furfurala. Nakon dva sata stajanja kod sobne temperature predestilirali smo reakcionu smjesu u vakuumu, pri čemu je glavna frakcija (13,8 g) prelazila kao gusto žuto ulje s vrelištem kod 170—178° (12 mm). Ohlađeni uljeviti produkt već se nakon kraćeg stajanja djelomično kristalizirao stvarajući polučvrstu masu. Jedan dio sirovog polučvrstog produkta odvojili smo za izoliranje kristala, a veći smo dio podvrgli frakcionoj destilaciji u vakuumu. Uz malu količinu predfrakcije, dobivena je glavna frakcija, T. v. 172—178° (12 mm), koja je ponovno podvrgnuta frakcioniranju. Nakon trećega frakcioniranja dobili smo *furfuriliden-o-anisidin (I)* u obliku žutog ulja, T. v. 177—178° (12 mm), koje postepeno potamni, ali ni nakon duljeg i jačeg hlađenja ne pokazuje znakova kristalizacije.

Anal. 4,584 mg tvari: 0,290 ml N₂ (21°, 746 mm)
 C₁₂H₁₁O₂N (201,22) rač.: N 6,96%
 nađ.: N 7,21%

Ohlađene uljevite predfrakcije, dobivene kod frakcione destilacije Schiffove baze I, uskoro su prešle u žuto-smeđu polučvrstu masu, koju međutim nije uspjelo prekristalizirati ni iz jednog otapala. Kod duljega stajanja produkt je potamnio i konačno prešao u tamno-smeđu smolastu masu, koja je zabačena.

Da izoliramo kristaliničnu supstancu iz sirove Schiffove baze (vidi gore), namijeli smo (pošto su drugi pokušaji odjeljivanja ostali bez uspjeha) 4 g polučvrste sirove smjese na porozni tanjurić, na kojemu je, na površini, nakon 24 sata, zaostalo oko 0,6 g gotovo bezbojnih kristala s talištem kod 46—48°, veoma lako topljivih gotovo u svim uobičajenim organskim otapalima, osim u petroleteru. Nakon dvije prekristalizacije iz petroletera (T. v. 30—50°) dobili smo posve bezbojne kristale s talištem kod 48—49°. Uzorak za analizu sušen je u vakuumu nad P₂O₅, 2 sata, kod sobne temperature. Kristali se pri duljem stajanju vidljivo mijenjaju: postepeno potamne, te nakon nekoliko tjedana prelaze u gusto smolasto ulje tamnosmeđe boje. Kristaliničnom produktu pripisujemo konstituciju 2-bis-(2'-metoksifenilamino)-metilfurana (II).

Anal. 22,200 mg tvari: 57,5 mg CO₂ i 11,8 mg H₂O
 4,000 mg tvari: 0,302 ml N₂ (20°, 758 mm)
 C₁₉H₂₀O₃N₂ (324,37) rač.: C 70,35; H 6,22; N 8,64%
 nađ.: C 70,68; H 5,95; N 8,77%

Ako na temelju gornjih podataka proračunamo iskorištenje na produktima I i II, dolazimo do rezultata, da se sirovi polučvrsti produkt (13,8 g), koji je dobiven iz po 0,1 mola furfurala i o-anisidina, sastojao od nekih 11,7 g (58% teor.) furfuriliden-o-anisidina (I) i 2,1 g (13% teor.) 2-bis-(2'-metoksifenilamino)-metilfurana (II).

Furfuril-o-anisidin (III)

Redukcija Schiffove baze provedena je na prije opisani način¹. Iz 10,1 g (0,05 mola) furfuriliden-o-anisidina (I) dobiveno je, sa 8,5 g (0,35 g atoma) magnezijevih strugotina (po Grignardu) i 130 ml metanola, 5,8 g (57%) *furfuril-o-anisidina (III)* u obliku blijedožutog ulja, T. v. 170—172° (12 mm), koje pri stajanju potamni.

Hidroklorid, dobiven u obliku bezbojnih kristala kristalizacijom iz acetonu ili metanola, uz dodatak etera, tali se kod 132—133°. Uzorak za analizu sušen je u vakuumu nad P₂O₅, 2 sata, kod 80°.

Anal. 6,202 mg tvari: 0,323 ml N₂ (32°, 755 mm)
 5,006 mg tvari: 0,263 ml N₂ (21°, 758 mm)
 C₁₂H₁₃O₂N.HCl (239,7) rač.: N 5,84%
 nađ.: N 5,79, 6,08%

** Zahvaljujemo i na ovom mjestu tvornici »Pliva« u Zagrebu, koja nam je stavila na raspolaganje manju količinu čistog o-anisidina.

Pikrat se kristalizira iz benzena, u obliku žutih prizama. T. t. 135—136°. Uzorak za analizu sušen je u vakuumu nad P_2O_5 , 2 sata, kod 80°.

Anal. 25,225 mg tvari: 46,3 mg CO_3 i 7,8 mg H_2O
 2,989 mg tvari: 0,341 ml N_2 (20°, 748 mm)
 $C_{18}H_{16}O_9N_4$ (432,34) rač.: C 50,00; H 3,73; N 12,96%
 nađ.: C 50,09; H 3,46; N 13,08%

N-Fenil-N'-(o-metoksifenil)-N'-furfuril-tiomokraćevina (IV)

Kratkim grijanjem smjese od 0,5 g furfural-o-anisidina (III) i 0,5 g fenil-izotiocijanata na vodenoj kupelji dobiven je uljeviti produkt, koji se nakon nekoliko dana spontano kristalizira. Nakon prekrystalizacije sirovog produkta (0,7 g, t. j. 84% teor.) dobiveni su iz 96%-tnog etanola bezbojni prizmatički kristali s talištem kod 81—81,5°. Uzorak za analizu sušen je na uobičajeni način, kod sobne temperature.

Anal. 22,011 mg tvari: 54,5 mg CO_2 i 10,2 mg H_2O
 4,034 mg tvari: 0,286 ml N_2 (17°, 751 mm)
 $C_{19}H_{18}O_2N_2S$ (338,41) rač.: C 67,43; H 5,36; N 8,28%
 nađ.: C 67,57; H 5,19; N 8,25%

LITERATURA

1. V. Hahn, R. Hansal, I. Markovčić i D. Vargazon, *Arhiv kem.* **26** (1954) 21.
2. L. Zechmeister i J. Truka, *Ber.* **63** (1930) 2883.

ABSTRACT

Preparation of Secondary Amines by Reduction of Schiff's Bases. II. Furfurylidene- and Furfuryl-o-anisidine

R. Hansal, D. Vargazon and V. Hahn

In the first paper of this series¹, the preparation of several (α -furfuryl)-arylamines by reduction of the corresponding Schiff's bases was described. In continuation of this work, the hitherto undescribed furfurylidene-o-anisidine (I) was prepared and reduced with magnesium and methanol² to yield furfuryl-o-anisidine (III).

Equimolar quantities of o-anisidine (12.4 g., i. e. 0.1 mole) and of freshly distilled furfural (9.6 g.) were mixed and, after standing for two hours at room temperature, distilled *in vacuo*. In this way 13.8 g. of a viscous, yellow oil, boiling at 170—178° (12 mm), was obtained. After cooling, the product crystallized partially forming a semi-solid mass, consisting of about 85% of the oily Schiff's base (I) and of 15% of a colorless crystalline compound melting at 48—49°, presumably 2-bis-(2'-methoxyphenylamino)-methylfuran (II). The crude mixture was three times fractionated *in vacuo*, to yield pure furfurylidene-o-anisidine (I) as a yellow viscous oil, b. p.₁₂ 177—178° which darkened quickly, but did not crystallize, even when cooled for a long time. The crystalline product II showed also to be unstable: it darkened on longer standing and, after several weeks, it changed into a dark resinous oil. — The calculated yields are for product I 58% and for product II 13% of the theoret. amount.

Reduction of I was carried out by the previously described procedure^{1,2}. From 10.1 g. (0.05 mole) of I, 8.5 g. (0.35 g. atom) of magnesium turnings and 130 ml. of methanol, 5.8 g. (57%) of *furfuryl-o-anisidine* (III) was obtained in form of a pale yellow oil, b. p.₁₂ 170—172°, which darkened on standing. From III the *hydrochloride*, colorless crystals from acetone or from methanol+ether, m. p. 132—133°, and the *picrate*, yellow prisms from benzene melting at 135—136°, were prepared. By treatment of 0.5 g. of III with 0.5 g. of phenyl-isothiocyanate, 0.7 g. (84%) of *N-phenyl-N'-(o-methoxyphenyl)-N'-furfuryl-thiourea* (IV), colorless prismatic crystals from ethanol, m. p. 81—81.5°, was obtained.

LABORATORY OF ORGANIC CHEMISTRY
TECHNICAL FACULTY, UNIVERSITY
ZAGREB, CROATIA, YUGOSLAVIA

Received February 11, 1955.