

Über die Reaktion zwischen Furfurol und Acrylnitril in alkalischem Medium

Von WILHELM TREIBS, ELMAR PROFFT und GERHARD DRECHSLER¹⁾

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Bei der Reaktion zwischen Furfurol und Acrylnitril findet keine Cyanäthylierung statt, sondern eine Umsetzung der Aldehydgruppe des Furfurols mit der Nitrilgruppe des Acrylnitrils unter Bildung von *cis*- und *trans*-N-[Furfuryliden-(2)]-acrylsäureamid. Durch Isolierung der wichtigsten Nebenprodukte wurde der Reaktionsverlauf weitgehend aufgeklärt. Die Umsetzung scheint über tautomere Säureamide (vor allem tautomeres Hydracrylsäureamid) zu erfolgen, die aus den entsprechenden Nitrilen (Äthylencyanhydrin) durch Anlagerung von Wasser an die CN-Gruppe entstehen. N-Furfurylidenacrylsäureamid ist relativ unbeständig. Bei allen versuchten Reaktionen sowohl im alkalischen als auch im sauren Medium bildeten sich unter Umlagerung und Austritt von 1 Molekül Wasser stets Derivate des 2-[Furfuryliden-(2)]-propionitrils. Es wurden speziell untersucht: die Anlagerung von *p*-Thiokresol und Piperidin, die Nitrierung, Ringaufspaltung, Bromierung und Hydrierung.

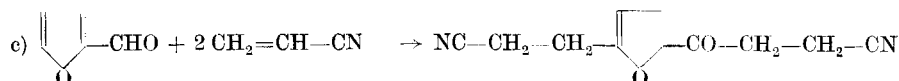
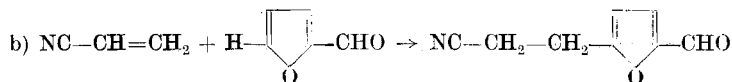
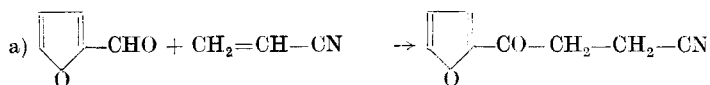
Verbindungen, die bewegliche Wasserstoffatome besitzen, reagieren meist leicht mit Acrylnitril, indem sie sich an dessen Doppelbindung anlagern unter Bildung von Cyanäthylderivaten. Diese „Cyanäthylierung“^{2) 3)} erfolgt in Gegenwart alkalischer Katalysatoren und ist auch auf Aldehyde entsprechender Konfiguration allgemein anwendbar. Dabei bleibt die Aldehydgruppe unverändert erhalten. Es interessierte nun die Frage, wie sich Furfurol, das ja in Nachbarstellung zur Aldehydgruppe keine reaktionsfähigen Wasserstoffatome mehr besitzt, gegenüber Acrylnitril verhalten würde. Hier dürften die noch am ehesten reaktionsfähigen Wasserstoffatome das H-Atom der Aldehydgruppe und das H-Atom am Furankern in 5-Stellung sein. Bei einer normal verlaufenden Cyanäthylierung könnten also in erster Linie folgende Reaktionen vor

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von G. DRECHSLER: „Chlormethylierung und Cyanäthylierung des Furfurols und einiger seiner Derivate.“ Leipzig 1954.

²⁾ O. BAYER, Z. angew. Ch. **61**, 229–276 (1949).

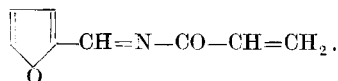
³⁾ Organic Reactions, herausgegeben von ROGER ADAMS, Verlag John Wiley u. Sons, Inc., New York, 4. Auflage (1947), Volume V, S. 79–135.

sich gehen:



Bisher haben sich nur H. A. BRUSON und TH. W. RIENER mit der Cyanäthylierung tertiärer Aldehyde befaßt⁴⁾. In dem US-Patent 2353687⁵⁾ geben sie u. a. Arbeitsvorschriften für die Cyanäthylierung von Benzaldehyd, o-Chlorbenzaldehyd und α -Amylzimtaldehyd an. Bei diesen Aldehyden soll vermutlich eine Umsetzung mit dem Wasserstoffatom der Aldehydgruppe erfolgen (analog Reaktion a). Sie erhielten in jedem Falle zwei Hauptprodukte, deren Konstitution aber nach ihrer Angabe⁴⁾ noch nicht geklärt ist. In dem Patent sind noch aufgezählt: Naphthaldehyd, Anthraldehyd und Furfurol, die sich angeblich wie Benzaldehyd cyanäthylieren lassen sollen. Experimentelles Material zum Beweis dieser Schlußfolgerungen ist aber nicht angegeben.

Die eigenen Arbeiten begannen ohne Kenntnis des erwähnten US-Patentes 2353687. Sie zeigten, daß im Falle des Furfurols weder eine Reaktion mit dem H-Atom der Aldehydgruppe noch mit dem H-Atom in 5-Stellung am Furankern stattfindet, sondern eine solche zwischen der CHO-Gruppe des Furfurols und der CN-Gruppe des Acrylnitrils. Das Hauptprodukt der Umsetzung erwies sich als die Verbindung N-[Furfuryliden-(2)]-acrylsäureamid



Dieser Verbindungstyp ist neu. Die bisher bekannten N-substituierten Säureamide tragen jeweils zwei einfach gebundene Substituenten am N-Atom. Hier dagegen liegt ein Säureamid mit einem doppelt am Stickstoff gebundenen Substituenten vor.

Die Konstitution des Hauptproduktes N-Furfurylidenacrylsäureamid ergibt sich aus folgenden Beobachtungen:

⁴⁾ H. A. BRUSON u. Th. W. RIENER, *Organic Reactions*, Vol. V, S. 104.

⁵⁾ U. S. P. 2353687 (C. A. 38, 6432 (1944)).

1. Gemäß der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung können sich nur ein Molekül Acrylnitril und ein Molekül Furfurol zu der Verbindung vereinigt haben. Damit entfällt die Gl. c).

2. Mit Aldehyd- und Ketonreagenzien fanden keine Umsetzungen statt. Die Verbindung ist also weder ein Aldehyd (Gl. b), noch ein Keton (Gl. a).

3. Die alkalische Verseifung ergab Brenzschleimsäure, Ammoniak und Acrylsäure. Die beiden Komponenten der Verbindung müssen demnach über das Stickstoffatom miteinander verknüpft gewesen sein, und die Verbindung muß die Doppelbindung des Acrylnitrils noch unverändert enthalten haben.

4. Wäre die Verbindung 3-Furoylpropionitril, so müßte sich die Ketogruppe nach MEERWEIN-PONNDORF mit Aluminiumisopropylat reduzieren lassen. Bei der Carbonylgruppe eines Säureamids dürfte eine solche Reduktion kaum möglich sein. Die Versuche ergaben, daß keine Reduktion stattfand, wodurch die Säureamidformel bestätigt wurde.

5. Beim Versetzen einer absolut ätherischen Lösung der Substanz mit metallischem Natrium fand keine Wasserstoffentwicklung statt, wie sie beim Vorliegen von 3-Furoylpropionitril mit dessen Enolform zu erwarten gewesen wäre. Dagegen schieden sich einige braune Flocken aus, und das Natrium überzog sich braun. Ein solches Verhalten deutet auf eine leichte Polymerisierbarkeit hin, wie sie bei der ungesättigten Verbindung N-Furfurylidenacrylsäureamid ohne weiteres gegeben ist.

6. Zur Sicherung der Konstitution wurden mit der in Frage stehenden Verbindung einige Anlagerungs- und Substitutionsreaktionen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche lassen sich nur erklären, wenn man annimmt, daß die Verbindung N-Furfurylidenacrylsäureamid ist.

Das Hauptprodukt N-Furfurylidenacrylsäureamid ist eine gelbe ölige Flüssigkeit vom $Kp_{0,4}$ 127–128°. Es wurde in durchschnittlich 30–40proz. Ausbeute (bezogen auf die Menge des bei der Reaktion verbrauchten Furfurols) erhalten. Durch wiederholte sorgfältige Destillation im Ölpumpenvakuum konnte aus dem Reaktionsgemisch als zweites Hauptprodukt in etwa 10proz. Ausbeute eine gelbe Flüssigkeit vom $Kp_{0,45}$ 139–140° isoliert werden, die die gleiche prozentuale Zusammensetzung aufwies. Beide Verbindungen sind cis-trans-Isomere: Bei wiederholtem Destillieren und längerem Stehenlassen im Kühlschrank wandelte sich die höher siedende Flüssigkeit in die niedriger siedende um. Demzufolge kommt ihr die cis-Form (I) zu, während das niedriger siedende

wurde gefunden, daß beide Substanzen mit Natronlauge stärkerer Konzentration weiße, kristalline Fällungen ergaben, während mit Kalilauge oder Triton-B-Lösung (= Trimethylbenzylammoniumhydroxydlösung) keine solchen entstanden. Beide Proben entfärbten schon in der Kälte Permanganat.

Die bis jetzt beschriebenen Reaktionsprodukte cis- und trans-N-[Furfuryliden-(2)]-acrylsäureamid, β -[Monofurfuryliden-(2)]- β,β' -dicyandiäthyläther, β,β' -[Difurfuryliden-(2)]- β,β' -dicyandiäthyläther und Äthylencyanhydrin sind die wichtigsten im Reaktionsgemisch vorkommenden Substanzen. Bei den Destillationen wurden im allgemeinen 11 Fraktionen aufgefangen. Sie enthielten jedoch nicht alle definierte Verbindungen. Auch konnten die höher siedenden Fraktionen nicht in jedem Falle erhalten bzw. abgetrennt werden. Die folgende Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die einzelnen Fraktionen und ihre ungefähre mengenmäßige Verteilung. In dem gewählten Beispiel reagierten exotherm miteinander:

3840 g Furfurol (40 Mole)
 250 g Triton B (58,5proz. wäßr. Lösung)
 1060 g Acrylnitril (20 Mole).

Von den 11 Fraktionen sind nur 3 noch nicht aufgeklärt. Sie enthalten die in geringster Menge vorkommenden Substanzen. Zwar wurde auch ihre Trennung versucht, doch konnten wegen der dauernden Veränderungen der Siedepunkte und des Vakuums infolge von Zersetzungen oder Umlagerungen noch keine reinen Verbindungen isoliert werden. Die Kenntnis dieser Verbindungen ist jedoch für die Ermittlung des Reaktionsverlaufes von untergeordneter Bedeutung.

Zur eingehenden Erforschung der Reaktionsbedingungen und zur Aufklärung des Reaktionsverlaufes wurden über 40 Umsetzungen des Furfurols mit Acrylnitril durchgeführt.

Die Umsetzung zwischen Furfurol und Acrylnitril erfordert starke Katalysatoren. Ein Ansatz ohne Katalysator zeigte z. B. nach einhalbjährigem Stehen noch keinerlei Reaktion.

Als bester Katalysator erwies sich Triton B. Es wurde auch die Eignung anderer basischer Katalysatoren erprobt, wie Piperidin, Kaliumcyanid, konz. wäßrige Kalilauge, Natriummethylat und Natriumäthylat, doch ergaben von diesen nur Natriummethylat und Natriumäthylat bei längerem Erwärmen Umsetzungen. Da diese beiden Katalysatoren in alkoholischer Lösung angewendet wurden, entstanden unerwünschte Nebenprodukte. Ein exothermer Reaktionsverlauf ließ sich nur mit Triton B erzielen.

Tabelle 1
Übersicht über die beim Destillieren erhaltenen Fraktionen

Fraktion	Menge	Siedeintervall	Hauptbestandteil
1	321 g	Kp. ₁₈ 26–59°	Wasser (etwa 121 g), Furfurol (etwa 187 g) und Acrylnitril (etwa 13 g)
2	2372 g	Kp. _{17–32} 60–70°	Furfurol
3	22 g	Kp. _{20–40} 70–100° vorzugsweise etwa 74°	noch unbekannt; mehrere esterartig riechende Verbindungen
4	135 g	Kp. _{20–40} 100–140° vorzugsweise 112°	Äthylencyanhydrin Kp. ₁₆ 116° Kp. _{0,8} 67°
5	36 g	Kp. _{0,7} bis 90°	
6	65 g	Kp. _{0,7} 90–120°	noch unbekannt; Siedepunkte und Va- kuum veränderten sich dauernd
7	83 g	Kp. _{0,4} 119–123°	keine definierte Verbindung; ergab beim Destillieren niedriger siedende Fraktionen u. d. Verbindungen der 8. und 9. Fraktion
8	411 g	Kp. _{0,7} 125–135°	trans-N-[Furfuryliden-(2)]-acrylsäure- amid, Kp. _{0,4} 127–128°; Fp. 33–34°
9	245 g	Kp. _{0,6–1,5} 138–150°	cis-N-[Furfuryliden-(2)]-acrylsäure- amid, Kp. _{0,45} 139–140°
10	94 g	Kp. _{1–3} 150–170°	noch unbekannt; es spalteten sich im- mer wieder niedriger siedende Anteile ab; Siedepunkte u. Vakuum änderten sich dauernd
11	(Fraktion bei diesem Ansatz nicht erhalten)	Kp. ₂ über 170°	β -[Monofurfuryliden-(2)]- β , β' -dicyan- diäthyläther; Kp. ₂ 191–193° β , β' -[Difurfuryliden-(2)]- β , β' -dicyan- diäthyläther; Kp. _{0,3} 209–210°; Fp. etwa 87°
Rück- stand	1024 g		Harz

Es ist nicht gleichgültig, in welcher Menge und Konzentration das Triton B zugegeben wird. So zeigte ein Ansatz mit 3,5% (bezogen auf die angewendete Menge Furfurol) 51,6proz. wäßriger Triton-B-Lösung nach einhalbjährigem Stehen noch keine Umsetzung. Ein Ansatz mit etwa 6% 51,6proz. Triton-B-Lösung verlief zwar auch ohne Wärmetönung, doch konnte unter diesen Verhältnissen durch längeres Nacherhitzen eine gewisse Reaktion erzielt werden. Wurde die Triton-B-Menge weiter erhöht, so trat schließlich ein exothermer Reaktionsverlauf ein. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß für die Umsetzung eine Mindestmenge an Triton B erforderlich ist. Zur Ermittlung des „Schwellenwertes“ für eine exotherme Reaktion wurden einige Versuchsreihen durchgeführt:

a) Mischungen aus äquimolekularen Mengen Furfurol und Acrylnitril (je 0,2 Mol) wurden mit ansteigenden Mengen (1–10 Tropfen) 60proz. wäßriger Triton-B-Lösung bzw. (2–20 Tropfen) 30proz. Triton-B-Lösung versetzt und die durch die freiwerdende Reaktionswärme hervorgerufenen Temperaturerhöhungen Δt gemessen. Wie man aus Abb. 1 ersieht, ist die 60proz. Triton-B-Lösung viermal so wirksam wie die 30proz. Bei Verwendung von 60proz. Triton-B-Lösung liegt der Schwel-

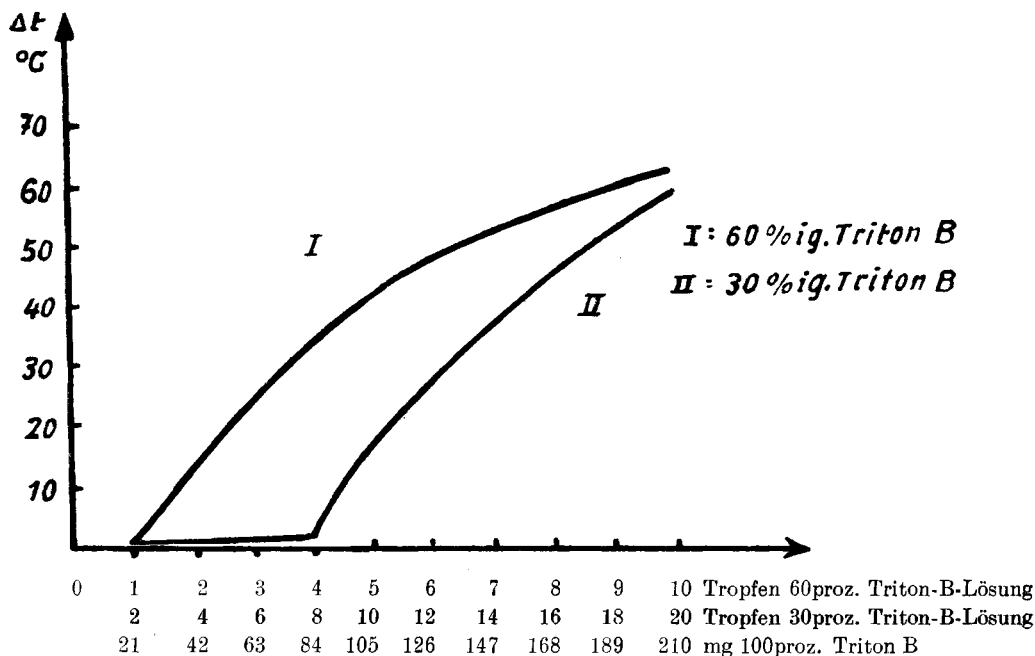


Abb. 1. Temperaturanstieg Δt bei tropfenweiser Zugabe von 60- bzw. 30proz. Triton-B-Lösung zu Mischungen aus 19,2g Furfurol und 10,6g Acrylnitril

lenwert bei 1 Tropfen, enthaltend 21 mg 100proz. Triton B, während bei 30proz. Triton B mindestens 8 Tropfen, enthaltend 84 mg 100proz. Triton B, zur Herbeiführung einer exothermen Reaktion erforderlich sind.

Bei dieser Reihenfolge der Zugabe findet unter starker Selbsterwärmung spontane Umsetzung statt. Weitere Triton-B-Zugabe bewirkt keinen erneuten Temperaturanstieg.

b) Gleiche Mengen Furfurol (jeweils 0,2 Mol) wurden mit ansteigenden Mengen 30- bzw. 60proz. Triton-B-Lösung versetzt und nach einer Wartezeit von $\frac{1}{2}$ Stunde jeweils 0,2 Mol Acrylnitril, zu Beginn tropfenweise, dann in größeren Portionen hinzugefügt. Mit 30proz. Triton-B-Lösung trat fast keine Erwärmung ein (insgesamt nur um etwa 1°). Der Schwellenwert muß also bei dieser Versuchsreihe höher liegen. Den Versuch mit 60proz. Triton-B-Lösung gibt die Abb. 2 wieder. Auch hier war der Temperaturanstieg bei Zugabe der Triton-B-Lösung zum Furfurol nur gering (maximal $3,6^\circ$), doch traten dann bei der Zugabe des Acrylnitrils deutliche Erwärmungen ein.

Der Schwellenwert liegt hier bei 12 Tropfen 60proz. Triton B = 252 mg wasserfreiem Triton B, also unverhältnismäßig viel höher als bei der ersten Versuchsreihe. Bei 27 Tropfen, entsprechend 567 mg Triton B,

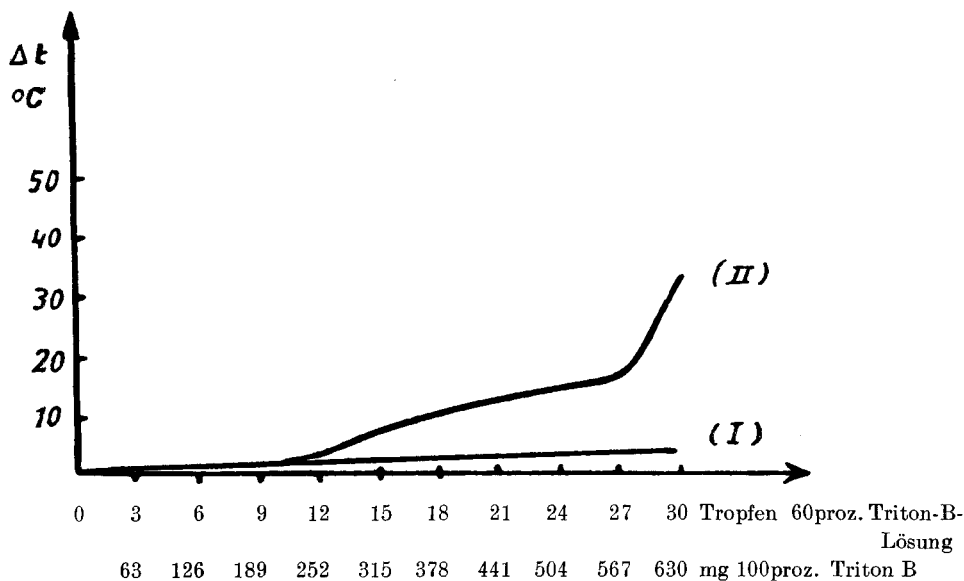


Abb. 2. Temperaturanstieg Δt bei tropfenweiser Zugabe von 60proz. Triton-B-Lösung zu jeweils 19,2 g Furfurol (Kurve I) und gesamte Temperaturerhöhung nach weiterem Hinzufügen von jeweils 10,6 g Acrylnitril (Kurve II)

erfolgt in der Kurve ein neuer Anstieg. Bei dieser Reihenfolge der Zugabe verläuft die Reaktion gleichmäßig schwach exotherm. Sie läßt sich durch die Tropfgeschwindigkeit des Acrylnitrils gut regeln.

c) Acrylnitril reagiert mit Triton B auch allein und zwar sehr leicht. Um etwa dieselbe Flüssigkeitsmenge zu haben wie bei den vorhergehenden Versuchsreihen, wurde, da Zugabe einer inerten Flüssigkeit wie Benzol die Reaktion fast ganz verhinderte, entsprechend mehr Acrylnitril genommen. Wie aus Abb. 3 hervorgeht, bewirkte 1 Tropfen = 10,5 mg Triton B schon eine Reaktion. Die bei der Umsetzung von Furfurol mit Acrylnitril in Gegenwart von Triton B entstehende Reaktionswärme rührt also vermutlich allein von der Reaktion zwischen dem Acrylnitril und dem Triton B her, die von einer mehr oder weniger weit gehenden Polymerisation begleitet ist.

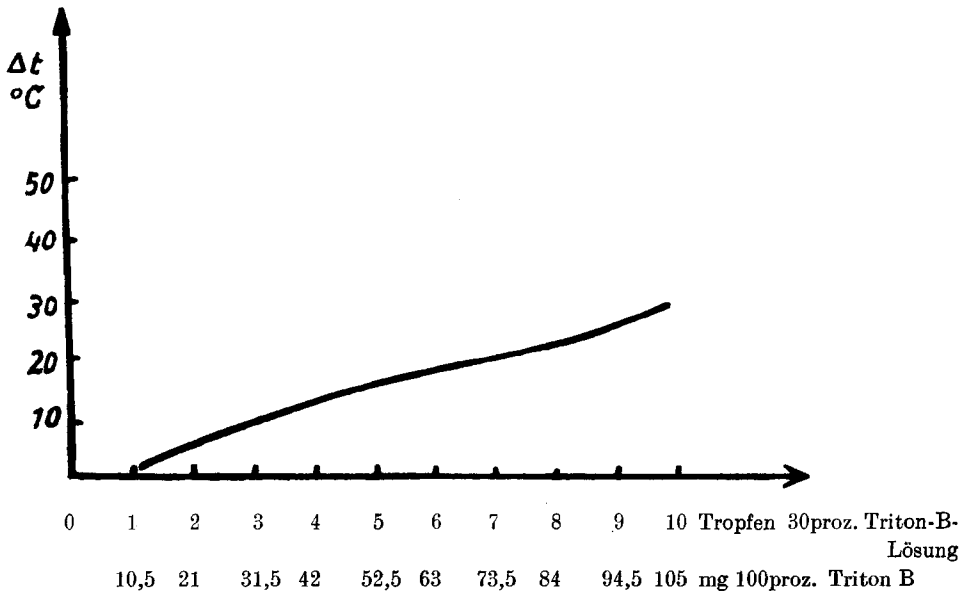


Abb. 3. Temperaturanstieg Δt bei tropfenweiser Zugabe von 30proz. Triton-B-Lösung zu 29,8 g Acrylnitril

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse aller 3 Versuchsreihen einander gegenübergestellt. Die angegebenen Triton-B-Mengen beziehen sich hier jeweils auf 1 Mol Furfurol (96 g) und 1 Mol Acrylnitril (53 g).

Die Umsetzung nach Versuchsreihe a) ist in bezug auf den Triton-B-Verbrauch die günstigste. Bei der Umsetzung nach b) empfiehlt es sich, eine dem steileren Anstieg der Kurve entsprechende Triton-B-

Versuchsreihe	Reihenfolge der Zugabe	Mindestmenge an Triton B für den Eintritt einer exothermen Reaktion		
		30proz. Triton B	60proz. Triton B	berechnet als 100proz. Triton B
a	(Furfurol + Acrylnitril) + Triton B	1,4 g	—	0,420 g
		—	0,175 g	0,105 g
b	(Furfurol + Triton B) + Acrylnitril	nicht ermittelt	2,1 g 4,725 ⁷⁾ g	1,260 g 2,835 ⁷⁾ g
		0,06 g	nicht ermittelt	0,018 g
c	(Acrylnitril allein) + Triton B			

Menge, also mindestens etwa 5 g 60proz. Triton-B-Lösung pro Mol Furfurol zu nehmen, um auf alle Fälle eine exotherme Reaktion zu bekommen.

Die Untersuchung des Reaktionsverlaufs begann mit der Beobachtung, daß sich Furfurol mit Acrylnitril nur dann umsetzen ließ, wenn eine Mindestmenge an Triton B vorhanden war. Als Ursache für dieses Verhalten wurde festgestellt, daß der größte Teil des Katalysators stets zur Bildung des Triton-B-Salzes der Brenzschleimsäure verbraucht wird, die in CANNIZZARO-Reaktion bei der Zugabe des Katalysators neben Furfurylalkohol aus Furfurol entsteht.

Wichtig ist das Vorkommen von Äthylencyanhydrin im Reaktionsgemisch. Wie bereits angegeben, entsteht aus Äthylencyanhydrin und etwa 35proz. Natronlauge eine weiße kristalline Fällung. Das Salz wurde abgesaugt und mit wenig Alkohol und viel Äther gewaschen. Es löst sich leicht in Wasser; die wäßrige Lösung entfärbt Permanganat nicht. Eine Analyse wurde nicht durchgeführt, weil das Salz mit Carbonat und etwas Natriumhydroxyd verunreinigt war und sich nur unter großen Verlusten und evtl. Zersetzung hätte einigermaßen reinigen lassen können. Seine Konstitution ergibt sich aber aus folgenden Beobachtungen:

a) Wurde die Bildung des Salzes vorsichtig unter Kühlung vorgenommen, so trat fast kein Geruch nach Ammoniak auf. Beim Kochen der wäßrigen Lösung dagegen entwich wenig, beim Kochen mit Alkalien viel Ammoniak. Der Stickstoff muß also in der Verbindung noch vorhanden gewesen sein.

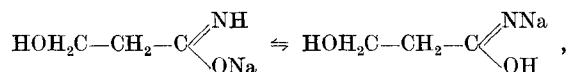
b) Beim Neutralisieren einer wäßrigen Lösung des Salzes mit verd. Schwefelsäure und Ausäthern wurde Äthylencyanhydrin zurückgewonnen. Es ergab mit 35proz. Natronlauge wiederum die charakteristi-

⁷⁾ Wert für den neuen Anstieg in der Kurve der Versuchsreihe b.

sche kristalline Fällung. Außerdem wurde es durch Bestimmung der Refraktion identifiziert.

c) Metallisches Natrium löste sich in Äthylencyanhydrin unter Wasserstoffentwicklung, ohne daß eine weiße Fällung entstand. Nach einiger Zeit trat lediglich unter Feuererscheinung Polymerisation ein.

Die weiße Substanz kann also gemäß a) weder hydracrylsaures Natrium ($\text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{COONa}$) noch nach c) das Natriumalkoholat des Äthylencyanhydrins ($\text{NaOH}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CN}$) sein. Aller Voraussicht nach handelt es sich um das Natriumsalz des tautomeren Hydracrylsäureamids

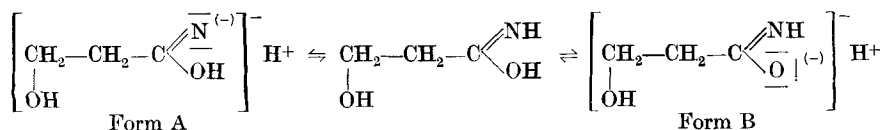


entstanden durch Anlagerung von NaOH an die Dreifachbindung der CN-Gruppe des Äthylencyanhydrins.

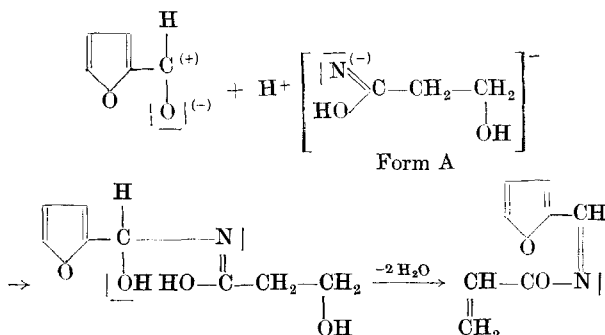
Es wurde nun versucht, NaOH, KOH oder Triton B in gleicher Weise wie beim Äthylencyanhydrin an Acrylnitril anzulagern, um so zu Salzen des tautomeren Acrylsäureamids $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array} \rightleftharpoons$ zu kommen. Es konnte jedoch kein kristallisiertes Produkt erhalten werden. In Lösung dürfte diese Konfiguration aber gleichwohl vorliegen. Infolge des ungesättigten Charakters trat in den meisten Fällen nach kurzer Zeit Polymerisation ein.

Weiter wurde beim Äthylencyanhydrin beobachtet, daß es schon in der Kälte stark Permanganat entfärbte, während andere Verbindungen mit OH-Gruppen wie Äthylenchlorhydrin oder Glycerin dies nicht taten. Die in der Literatur als einzige angegebene Formel für das Äthylencyanhydrin ($\text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CN}$) wird diesem Verhalten nicht gerecht. Das Äthylencyanhydrin scheint demnach noch in einer ungesättigten Form existenzfähig zu sein, vermutlich in Form des bereits erwähnten tautomeren Acrylsäureamids.

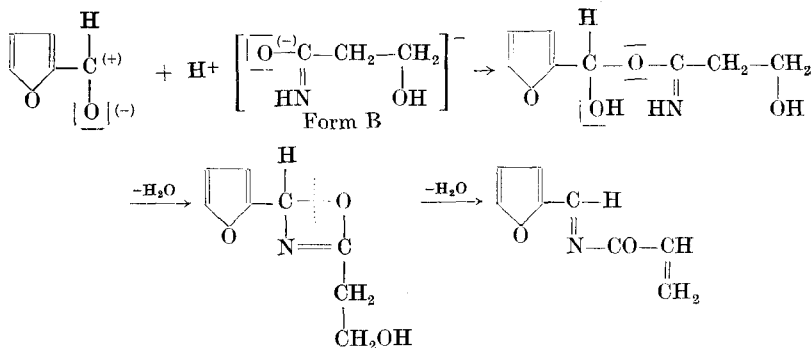
Nach den bisherigen Erfahrungen ist es wahrscheinlich, daß die Reaktion zwischen Furfurol und Acrylnitril vorzugsweise über das Äthylencyanhydrin verläuft. Dieses wird durch Anlagerung des Katalysators an der CN-Gruppe in das tautomere Hydracrylsäureamid übergeführt, das dann in die Formen A und B dissoziieren kann:



Mit der Form A kann nun unter Wasserabspaltung cis-N-Furfuryliden-acrylsäureamid entstehen gemäß folgendem Schema:

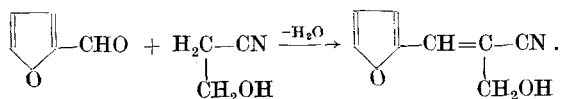


Mit der Form B wird unter Wasserabspaltung trans-N-Furfuryliden-acrylsäureamid gebildet:



Das abgespaltene Wasser kann nun wieder neues Acrylnitril in Äthylencyanhydrin überführen und so fort. Diese Überführung des Acrylnitrils in Äthylencyanhydrin liefert die beobachtete Reaktionswärme.

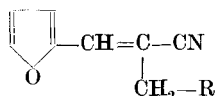
Zum Nachweis eines solchen Reaktionsverlaufes wurde Furfurol mit Äthylencyanhydrin und absolut alkoholischer Natriumalkoholatlösung als Katalysator (weil sich Triton B nur schwierig wasserfrei herstellen läßt) umgesetzt. Acrylnitril wurde also bei diesem Versuch überhaupt nicht zugegeben. Reagierte das Äthylencyanhydrin nur in seiner normalen Form, so konnte voraussichtlich nur Kondensation an der CH_2 -Gruppe stattfinden, gemäß:



Verlief die Reaktion dagegen über das tautomere Hydracrylsäureamid, so konnte nach obigen Gleichungen auch N-Furfurylidenacrylsäureamid entstehen.

Bei den Versuchen wurde nun tatsächlich N-Furfurylidenacrylsäureamid erhalten.

Als zweites Produkt entstand in etwa der doppelten Menge des N-Furfurylidenacrylsäureamids eine farblose Flüssigkeit, die das angegebene Kondensationsprodukt zwischen Furfurol und Äthylencyanhydrin hätte sein müssen. Der Siedepunkt dieser Flüssigkeit war jedoch verschieden, je nach dem, ob die Umsetzung mit methanolischer Natrium-methylatlösung oder äthanolischer Natriumäthylatlösung vorgenommen worden war. Die Analysen der beiden farblosen Flüssigkeiten vom Kp.₈ 131–131,5° und Kp._{7,5} 135–136° ergaben schließlich, daß es sich bei ihnen um 2-[Furfuryliden-(2)]-3-methoxy-propionitril (R = OCH₃) und 2-[Furfuryliden-(2)]-3-äthoxypropionitril (R = OC₂H₅)

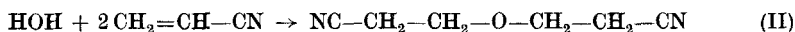
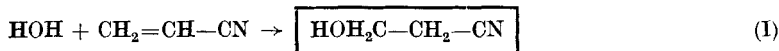


handelte. Die durchgeführten Versuche lassen also erkennen, daß das Äthylencyanhydrin bei der Umsetzung zwischen Furfurol und Acrylnitril eine entscheidende Rolle spielt.

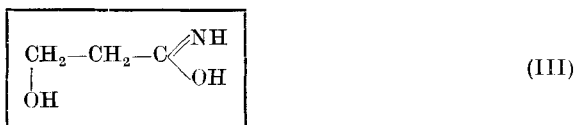
Unter Berücksichtigung des gesamten experimentellen Materials ergibt sich folgender wahrscheinlichster Reaktionsverlauf:

1. Furfurol wird mit wäßriger Triton-B-Lösung versetzt. Der größte Teil des Triton B wird durch CANNIZZARO-Reaktion zur Bildung des Triton-B-Salzes der Brenzschleimsäure verbraucht, so daß nur noch wenig freies Triton B übrig bleibt. Bei dieser Reaktion entsteht gleichzeitig Furfurylalkohol. Die Mengen des brenzschleimsauren Salzes und des Furfurylalkohols sind jedoch, im ganzen gesehen, gering. Sie können deshalb im weiteren Gang vernachlässigt werden.

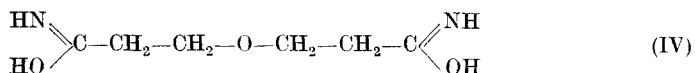
2. Im Reaktionsgemisch sind nunmehr vorhanden: Furfurol, Wasser und etwas Triton B. Zu diesem Gemisch wird Acrylnitril getropft. Acrylnitril reagiert in Gegenwart von Alkalien leicht mit Wasser unter Bildung von Äthylencyanhydrin und β, β' -Dicyandiäthyläther. Die im folgenden umrahmten Verbindungen wurden aus dem Reaktionsgemisch isoliert und identifiziert:



Unter dem Einfluß von Triton B entstehen dann aus den Nitrilen zum Teil die tautomeren Säureamide



(= tautomeres Hydracrylsäureamid)



und

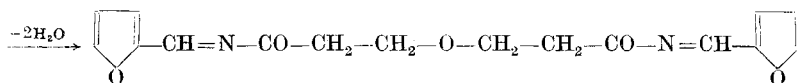
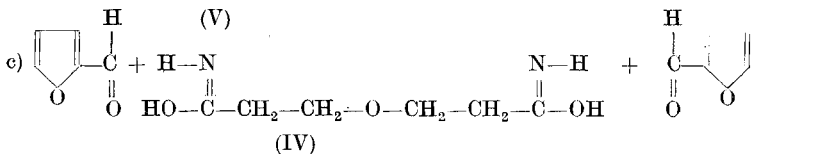
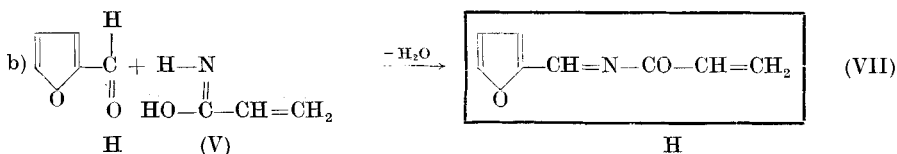
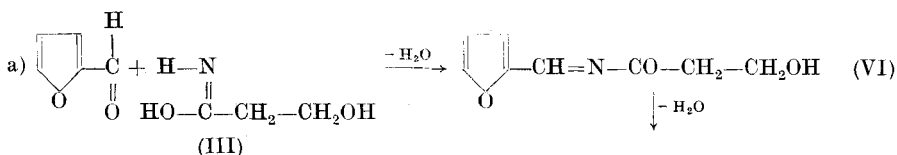


(= tautomeres Acrylsäureamid),

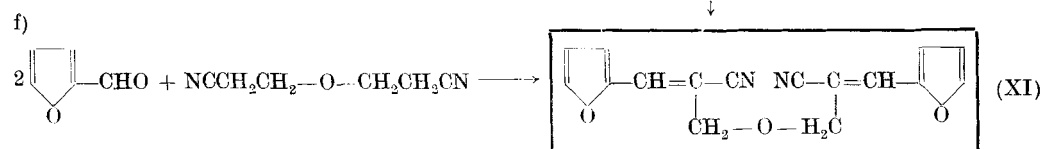
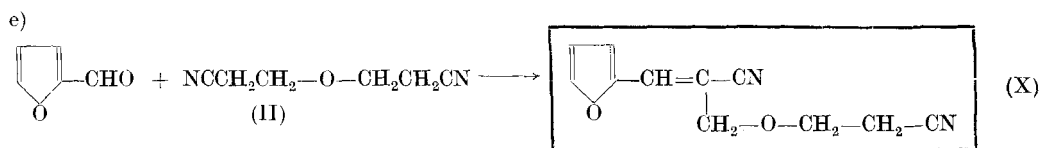
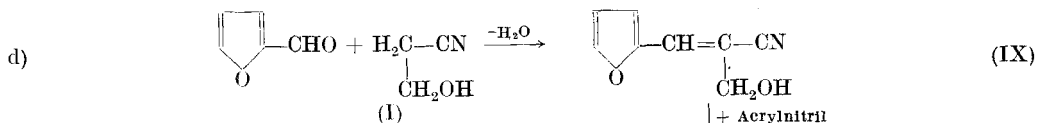
die, wie bereits angegeben, in die Formen A und B dissoziieren können.

3. Im Reaktionsgemisch sind jetzt vorhanden: Furfurol, hochkonz. Triton B, Äthylencyanhydrin, β, β' -Dicyandiäthyläther, Acrylnitril und die vorstehend angegebenen tautomeren Säureamide III–V. Daraus können sich folgende Reaktionen ergeben, die sicher zum größten Teil gleichzeitig nebeneinander ablaufen und von denen voraussichtlich a) die wichtigste ist.

Umsetzungen des Furfurols mit den tautomeren Säureamiden III–V



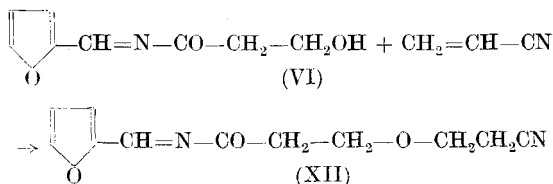
(VIII)

Kondensation des Furfurols mit den normalen Formen der Nitrile


Bei der Umsetzung entstehen also nebeneinander in verschiedener Menge:

Äthylencyanhydrin (I), β, β' -Dicyandiäthyläther (II), N-Furfurylidenacrylsäureamid (VII), Verbindung (VIII), β -[Monofurfuryliden-(2)]- β, β' -dicyandiäthyläther (X) und β, β' -[Difurfuryliden-(2)]- β, β' -dicyandiäthyläther (XI), von denen nur β, β' -Dicyandiäthyläther (II) und die Verbindung (VIII) noch nicht isoliert wurden. Mit ihrem ursprünglichen Vorhandensein ist aber bestimmt zu rechnen.

Denkbar ist z. B. auch noch folgende Reaktion:



Es gibt also eine Vielzahl von Möglichkeiten.

Bei den Destillationen traten oft Schwankungen im Vakuum und in der Temperatur auf, teilweise unter Nebelbildung. Besonders die hochsiedenden Anteile spalteten sich immer wieder in niedrig siedende, vor allem N-Furfurylidenacrylsäureamid auf. In der mit Eiskochsalz gekühlten Kühlfalle wurde jedoch nie eine größere Flüssigkeitsmenge gefunden. Das abgespaltene Produkt scheint deshalb vor allem Acrylnitril gewesen zu sein. Aus Verbindung X kann dieses z. B. ohne weiteres abgespalten werden, wenn bis nahe an den Siedepunkt ($K_{p.2}$ 191–193°) erhitzt wird. Dasselbe gilt für die Verbindung XII. Die Verbindung VIII

führte lediglich zu einem Ersatz des NO_2 -Restes durch Cl und damit zu der Verbindung 2-[5-Nitrofurfuryliden-(2)]-3-chlor-propionitril.

Bei Versuchen zur Ringaufspaltung des Furanringes mit alkoholischer HCl blieb der Furanring unangegriffen. Durch Anlagerung von HCl an die endständige Doppelbindung entstand hier die Verbindung 2-[Furfuryliden-(2)]-3-chlor-propionitril ($\text{R} = \text{Cl}$).

Auch die Bromierung verlief nach dem gleichen Schema: Ein Bromatom substituierte in α -Stellung am Furanern ein H, die entstehende HBr verursachte den Zerfall des Moleküls und sättigte die Doppelbindung ab. Es entstand 2-[5-Bromfurfuryliden-(2)]-3-brom-propionitril.

Selbst beim Versuch der Hydrierung in siedendem Eisessig reagierte die Essigsäure mit dem N-Furfurylidenacrylsäureamid in der gleichen Weise, indem an Stelle eines Hydrierungsproduktes 2-[Furfuryliden-(2)]-3-acetoxypionitril ($\text{R} = \text{OOCCH}_3$) gebildet wurde.

Die Konstitutionen obiger Verbindungen wurden zum Teil durch die Synthese bewiesen.

Versuche

Triton B

Aus Ammoniumchlorid und Paraformaldehyd wurde nach FRIEDLAENDER⁸⁾ eine absolut alkoholische Lösung von Trimethylamin hergestellt und diese mit der berechneten Menge Benzylchlorid in das Trimethylbenzylammoniumchlorid übergeführt. Dieses wurde, in Wasser gelöst, mit Silberoxyd zum freien Trimethylbenzylammoniumhydroxyd (= Triton B) umgesetzt. Die Umsetzung war nicht quantitativ, denn die abgesaugte Lösung enthielt noch reichlich Chlorionen von nicht umgesetztem Trimethylbenzylammoniumchlorid. Durch in der Lösung noch anwesende Spuren von Silberverbindungen färbte sich diese dunkel, so daß eine Ausfällung des Silbers durch Zugabe von Wasserstoffperoxyd notwendig wurde.

In Anbetracht der ziemlich großen Mengen Triton B, die für die Herstellung des N-Furfurylidenacrylsäureamids erforderlich waren, wurde später nur noch die alkoholische Trimethylaminlösung nach obigem Verfahren hergestellt, dann aber ein anderer, einfacherer Weg eingeschlagen, der ohne Verwendung von Silberoxyd in wesentlich kürzerer Zeit zu einem höher konzentrierten Produkt führt, das außerdem beim Stehen nicht nachdunkelt.

Die nach FRIEDLAENDER aus 1 kg Ammoniumchlorid und 2,7 kg Paraformaldehyd hergestellte Trimethylammoniumchloridlösung wurde aus

⁸⁾ FRIEDLAENDER, DRP 270260.

apparativen Gründen in zwei Hälften geteilt und jede Hälfte in einem 4-Liter-Kolben tropfenweise mit Natronlauge versetzt (zuerst mit etwa je 750 ccm Natronlauge verd. 2:1, dann mit etwa je 2000 ccm konz. Natronlauge). Das in Freiheit gesetzte Trimethylamin wurde durch einen mit Calciumchlorid gefüllten Trockenturm, einen Intensivkühler und zwei Leergefäße in zwei Auffanggefäße mit zusammen etwa 1000 ccm gewöhnlichem Methanol (mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt) geleitet. Aus der Gewichtszunahme der Methanollösungen ließ sich der Gehalt an Trimethylamin berechnen.

Dann wurde unter Rühren und Kühlen mit Eis-Kochsalzmischung die berechnete Menge Benzylchlorid eingetropft und ohne Isolierung des Trimethylbenzylammoniumchlorids unter Rühren die berechnete Menge 45,4proz. methanolische Kalilauge (KOH ist besser geeignet als NaOH) tropfenweise zugegeben. Es fiel sofort Kaliumchlorid aus. Bei einem Teilansatz (etwa $\frac{1}{4}$ der Gesamtmenge) von beispielsweise 2404 g methanolischer Trimethylbenzylammoniumchloridlösung, enthaltend 1360 g Trimethylbenzylammoniumchlorid, schieden sich nach Zugabe von 910 g 45,4proz. methanolischer KOH 518 g KCl ab, d. s. 94,5% der berechneten Menge. Der Rückstand wurde mit 200 ccm Methanol gewaschen. Das Filtrat wurde mit 900 ccm Wasser versetzt und im Vakuum bei etwa 50–60° Wasserbadtemperatur eingeeengt unter Vorschalten einer Waschflasche mit Natronlauge vor die Kapillare, um die Bildung von Triton-B-Carbonat zu verhindern, bis alles Methanol und etwas Wasser übergegangen war. (Der Wasserzusatz und die niedrige Destillationstemperatur sind wichtig, weil sonst Methylbenzyläther entstehen kann. Auf eine Entfernung des Methanols ist zu achten; denn dieses reagiert leicht mit Acrylnitril.)

Es hinterblieben bei diesem Teilansatz 1913 g 58,5proz. gelbgefärbte Triton-B-Lösung (91% d. Th. bezogen auf Trimethylamin). Durch Aufarbeiten des Waschmethanols kann die Ausbeute noch gesteigert werden.

Methoden der Umsetzung von Furfurol mit Acrylnitril in Gegenwart von Triton B

1. Umsetzung in Gegenwart einer für eine exotherme Reaktion unzureichenden Menge Triton B

Zur Erzielung einer Reaktion war mehr oder weniger langes Erwärmen auf dem Dampfbad (20–140 Stunden) erforderlich. Beim Aufarbeiten wurden die gleichen Verbindungen erhalten wie bei Methode 2. Die Destillation war aber schwieriger durchführbar, und rein gelbe Produkte konnten meist erst nach mehrmaligem Destillieren gewonnen werden.

Beispiel: (Molverhältnis Furfurol:Acrylnitril = 1:3).

38,4 g Furfurol (0,4 Mol) wurden mit 2 ccm etwa 50proz. wäßriger Triton-B-Lösung versetzt und unter Rühren 64 g Acrylnitril (1,2 Mol) zuge tropft. Die Lösung wurde 45 Stunden auf dem Dampfbad erwärmt. Dabei färbte sie sich allmählich dunkel. Dann wurde mit 1,5 ccm Eisessig schwach angesäuert und im Vakuum destilliert. Als Hauptprodukt resultierte eine Fraktion vom Kp.₁ 145–153° (9,5 g), die beim nochmaligen Destillieren fast vollständig beim Kp._{0,45} 128° übergang (8 g).

Ausbeute: 39% Rohprodukt bzw. 32,8% reines trans-N-Furfurylidenacrylsäureamid, bezogen auf die Menge des umgesetzten Furfurols. An höher siedenden Produkten wurden nur 2,7 g vom Kp._{1,6} 163–202° erhalten; beim Destillieren hinterblieben 9,7 g harziger Rückstand.

2. Umsetzung in gemäßigter exothermer Reaktion

Wurde Furfurol mit einer über dem Schwellenwert liegenden Menge Triton-B-Lösung versetzt und hierzu Acrylnitril getropft, so trat eine Reaktion unter geringer Selbsterwärmung ein. Durch schwaches Kühlen wurde die Temperatur bei etwa 25–35° gehalten. Das auf diese Weise gebildete Reaktionsprodukt war ziemlich rein; aus dem Gemisch ließ sich die Verbindung N-Furfurylidenacrylsäureamid relativ leicht herausdestillieren. Es entstand vorzugsweise die höher siedende cis-Verbindung. Schwieriger waren dagegen die höher siedenden Nebenprodukte auf diese Weise zu gewinnen. Sie wurden entweder gar nicht oder nur in geringer Menge gebildet.

Ein längeres Nachrühren oder Stehenlassen der Ansätze nach der Zugabe des Acrylnitrils hatte keinen besonderen Einfluß. Ebenso erwies sich ein nachträgliches Erwärmen als überflüssig, ja sogar schädlich, indem dann bei der Destillation in größerem Umfange Zersetzungsnebel auftraten. Es konnte also ohne Nachteil gleich nach dem Abklingen der Wärmetönung mit dem Destillieren begonnen werden.

Voraussetzung für das Anspringen der exothermen Reaktion war stets, daß säurefreies Furfurol verwendet wurde. Das aus früheren Ansätzen wiedergewonnene Furfurol mußte deshalb vor der Destillation zu seiner Wiederverwendung durch Waschen mit Sodalösung und Wasser gut entsäuert werden.

Beispiel: (Molverhältnis Furfurol:Acrylnitril = 2:1).

In 3840 g frisch destilliertes Furfurol wurden 250 g 58,5proz. Triton B langsam eingegossen. Die Lösung färbte sich unter Selbsterwärmung um etwa 6° dunkelrotbraun. Dann wurden unter Rühren und, soweit erforderlich, Kühlen mit Leitungswasser, bei 25–30° 1060 g vom Stabilisator

abdestilliertes Acrylnitril in etwa 2 Stunden zugetropft. Es wurde noch 3 Stunden nachgerührt und über Nacht stehen gelassen. Sodann wurde das Reaktionsgemisch unter Rühren mit 55 ccm Eisessig angesäuert und anfangs im Wasserstrahlvakuum, dann im Ölpumpenvakuum fraktioniert.

Die einzelnen Fraktionen sind in der Tabelle 1 angegeben. Danach beträgt die Ausbeute (bezogen auf die Menge des umgesetzten Furfurols) an

trans-N-Furfurylidenacrylsäureamid 411 g = 20,7% und

cis-N-Furfurylidenacrylsäureamid 245 g = 12,3%,

zusammen also 33,0% d. Th.

trans-N-Furfurylidenacrylsäureamid: Gelbes Öl, $Kp_{0,4}$ 127 bis 128°; $n_D^{22,5}$ 1,5882. Bei längerem (evtl. wochenlangem) Stehenlassen im Kühlschrank Kristalle, Fp. 33–34°. Reagiert völlig neutral, wird durch Licht- und Luft einfluß bei Raumtemperatur dunkel gefärbt und reagiert dann schwach sauer. Im Kühlschrank oder in Eis tritt jedoch keine farbliche Veränderung ein. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, Dioxan, Nitromethan, Dichloräthan, Eisessig und Pyridin, nur in geringem Maße löslich in Benzin, Tetrachlorkohlenstoff, siedendem Wasser und Schwefelkohlenstoff. Ergibt mit konzentrierter Schwefelsäure violette Halochromie. Sowohl die flüssige Form als auch die Kristalle verursachen auf der Haut ein schwaches und auf der Zunge sehr schmerzhaftes Brennen.

$C_8H_7O_2N$ Ber. C 64,42 H 4,73 N 9,39 Mol.-Gew. 149,14

Gef. C 64,29 H 4,96 N 9,27 Mol.-Gew. 153,5⁹⁾ kryoskopisch
in Naphthalin).

cis-N-Furfurylidenacrylsäureamid: Gelbes Öl, $Kp_{0,45}$ 139 bis 140°; ebenfalls licht- und luftempfindlich; Löslichkeitsverhältnisse wie bei der trans-Form; mit konz. Schwefelsäure violette Halochromie. Die Substanz ruft auf der Zunge ebenfalls kurz andauerndes sehr schmerzhaftes Brennen hervor, das sich bis in den Rachenraum hinein ausdehnt. In etwas größerer Menge scheint sie Blutandrang zum Kopf, Kopfschmerzen, Herzklopfen und Benommenheit zu verursachen. Die Wirkung ist fast noch stärker, als die der trans-Form.

$C_8H_7O_2N$ Ber. C 64,42 H 4,73 N 9,39 Mol.-Gew. 149,14

Gef. C 64,48 H 4,75 N 9,74 Mol.-Gew. 164,1 (kryoskopisch
in Naphthalin).

⁹⁾ In Äthylbromid wurde 200,2 gefunden.

3. Umsetzung in spontaner exothermer Reaktion

Wurde Furfurol zuerst mit Acrylnitril versetzt und dann Triton B tropfenweise hinzugefügt, so setzte nach Zugabe einer gewissen Menge eine spontane Reaktion unter Selbsterwärmung auf über 80–100° ein, womit die Reaktion praktisch beendet war. Diese Darstellungsmethode wäre ideal, was die Schnelligkeit ihrer Durchführung und den geringeren Verbrauch an Triton B betrifft, doch hat sie den Nachteil, daß die Aufarbeitung schwieriger ist. Beim Destillieren stieg die Destillationstemperatur kontinuierlich ohne Haltepunkte an, so daß zunächst angenommen wurde, es habe nur Polymerisation stattgefunden. Beim wiederholten Destillieren bildeten sich aber auch allmählich bestimmte Siedeintervalle aus, aus denen schließlich die gleichen Verbindungen wie bei der 1. und 2. Methode, wenn auch in anderer Menge, isoliert werden konnten, doch war eine größere Anzahl von Destillationen erforderlich. Ein Vorteil dieser Methode liegt darin, daß sie in größerer Menge höher siedende Verbindungen ergibt.

Beispiel: Molverhältnis Furfurol:Acrylnitril = 1:1.

38,4 g Furfurol (0,4 Mol) und 21,2 g Acrylnitril (0,4 Mol) wurden vermischt und unter Rühren und Eiskühlung 4 ccm 51,6proz. Triton-B-Lösung zugetropft. Nach Zugabe von etwa der Hälfte des Triton B stieg die Temperatur der Reaktionslösung trotz der Eiskühlung schnell auf 80°. Beim weiteren Zutropfen erfolgte keine Erwärmung mehr.

Die Lösung wurde noch 24 Stunden auf dem Dampfbad erwärmt, dann mit etwas Äther versetzt und mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure neutral gewaschen, getrocknet und fraktioniert. Durch das Waschen gingen 17 g an Gewicht verloren (vorzugsweise Acrylnitril und Furfurol). Aus den restlichen 47 g wurden u. a. 4,2 g einer gelbbraunen Flüssigkeit vom $Kp_{1,4}$ 149–158° und 12,3 g rotbraunes Öl vom $Kp_{1,8}$ 180–234° gewonnen. Im Kolben hinterblieben 12 g harziger Rückstand.

Da die Destillationstemperatur kontinuierlich stieg, können keine Ausbeuten angegeben werden. Auffällig ist die große Menge des hochsiedenden Anteils.

4. Umsetzung durch Nacherhitzen im zugeschmolzenen Rohr

Verschiedene Ansätze mit überschüssigem Acrylnitril (aus jeweils 38,4 g Furfurol + 2,5 g 58,5proz. Triton-B-Lösung + 42,4 g Acrylnitril; Molverhältnis Furfurol:Acrylnitril = 1:2), die nach der 1. oder 2. Methode hergestellt worden waren, wurden anschließend noch im zugeschmolzenen Rohr auf 120–140° erhitzt. Wie erwartet, entstanden hierbei größere Mengen an hochsiedender Substanz als bei den nicht nachbe-

handelten Ansätzen. Die Umsetzungen waren dabei von der Menge des Katalysators, der Temperatur und der Dauer des Erhitzens abhängig. Als am günstigsten erwies sich ein vierstündiges Nacherhitzen bei 130–140°. Dabei erreichte die Ausbeute an hochsiedenden Substanzen (= 6,9 g Rohprodukt) fast die Hälfte derjenigen des N-Furfuryliden-acrylsäureamids (= 14,1 g Rohprodukt). Es hinterblieben 19,4 g Harz. Bei einer sehr geringen Menge Triton B (0,2 g 30proz. Lösung auf 38,4 g Furfurol und 21,2 g Acrylnitril) wurde auch bei vierstündigem Erwärmen auf 120–130° keine Umsetzung erzielt.

Aus den hochsiedenden Fraktionen wurden 2 Verbindungen gewonnen:

β -[Monofurfuryliden-(2)]- β,β' -dicyandiäthyläther

Gelbe ölige Flüssigkeit vom Kp.₂ 191–193°, n_D^{20} 1,5614; bei Raumtemperatur etwas trübe; fast geruchlos, schmeckt etwas bitter, aber nicht brennend; geringe anästhesierende Wirkung. Löslich in Äther und Alkohol, schwerer in Wasser. Mit konzentrierter Schwefelsäure violette Halochromie.

$C_{11}H_{10}O_2N_2$ Ber. C 65,33 H 4,98 N 13,86 Mol.-Gew. 202,207
 Gef. C 65,28 H 4,95 N 13,82 Mol.-Gew. 199,7 (kryoskopisch
 in Naphthalin).

β,β' -[Difurfuryliden-(2)]- β,β' -dicyandiäthyläther

Gelbe sirupöse Flüssigkeit, Kp._{0,3} 209–210°, erstarrt bei Abkühlung allmählich zu Kristallen, Fp. 85–87°. Geruchlos und fast ohne Geschmack, leicht löslich in Äther und warmem Alkohol, schwerer in Benzin und schwer in Wasser. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht violette Halochromie.

$C_{16}H_{12}O_3N_2$ Ber. C 68,56 H 4,31 N 10,00 Mol.-Gew. 280,272
 Gef. C 68,35 H 4,25 N 10,26 Mol.-Gew. 266,8 (kryoskopisch
 in Naphthalin).

Synthese des β,β' -[Difurfuryliden-(2)]- β,β' -dicyandiäthyl-
 äthers

22 g β,β' -Dicyandiäthyläther (0,1 Mol Rohprodukt)¹⁰⁾ wurden mit 38,4 g Furfurol (0,4 Mol) und 9 cem absolut alkoholischer 20proz. Natriumäthylatlösung versetzt, 5 Tage verschlossen bei Raumtemperatur stehen gelassen und dann noch 20 Stunden bei 30–50° gerührt. Die

¹⁰⁾ Hergestellt durch Cyanäthylierung von Äthylencyanhydrin nach Organic Reactions, Vol. V, S. 110.

Mischung wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert, die Ätherlösung über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Es wurden u. a. 8,8 g Destillat vom $Kp_{0,2}$ 172—222° gewonnen, in dem vermutlich Mono- und Difurfuryliden-dicyandiäthyläther enthalten waren. Das Monoprodukt war nach zweimaligem weiterem Destillieren noch nicht rein. Dagegen konnten aus dem Destillat (8,8 g) 2 g einer Flüssigkeit vom $Kp_{0,16}$ 193—196° abgetrennt werden, die nach mehrwöchigem Stehen bei Raumtemperatur teilweise erstarrten. Die Kristalle wurden auf Ton abgepreßt und schmolzen dann bei 85—87°.

Mischschmelzpunkt mit dem β, β' -[Difurfuryliden-(2)]- β, β' -dicyandiäthyläther vom $Kp_{0,3}$ 209—210° aus der 11. Fraktion: 85—87°.

5. Umsetzung unter Verwendung von Lösungsmitteln

Es wurden 2 Versuche in Dioxan vorgenommen. Da eine exotherme Reaktion nicht eintrat, wurde 11 Std. unter Rückfluß gekocht. Es fand jedoch keine Umsetzung statt. Furfurol reagiert offenbar schwieriger mit Acrylnitril als z. B. Benzaldehyd und o-Chlorbenzaldehyd, die beide gemäß⁴⁾ in Dioxan bzw. tert. Butylalkohol schon mit schwächeren Katalysatoren (40proz. Triton-B-Lösung und 30proz. methanolische Kalilauge) umgesetzt werden konnten.

Verseifung von N-Furfurylidenacrylsäureamid

29,8 g N-Furfurylidenacrylsäureamid vom $Kp_{0,25}$ 119—121° wurden mit 180 ccm 25proz. KOH 20 Stunden unter Rückfluß gekocht. Es entwich viel Ammoniak. Die alkalische Lösung roch schwach, aber deutlich nach Furfurol. Die Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei braunschwarze und gelblichbraune Flocken ausfielen, und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers gingen bei 37—52°/13 Torr einige farblose Tropfen über. Diese rochen stechend, ähnlich wie Essigsäure, bläuten Kongopapier, entfärbten sehr stark sodaalkalische Permanganatlösung, enthielten also Acrylsäure.

Bei weiterem vorsichtigem Destillieren im Ölpumpenvakuum setzten sich bei etwa 90°/0,8 Torr (Badtemperatur 198°) im Kühler Kristalle ab, die nach Umkristallisation aus Benzin bei 126—127° schmolzen. Durch Mischschmelzpunkt wurden sie als Brenzschleimsäure identifiziert.

Der größte Teil des Rückstandes im Kolben verharzte verständlicherweise.

Reduktion nach MEERWEIN-PONNDORF

Beim Reduzieren von 4 g N-Furfurylidenacrylsäureamid nach obiger Methode war nach 2 Stunden noch kein Aceton nachzuweisen.

Umsetzungen von Furfurol mit Äthylencyanhydrin

a) Gegenwart von Natriummethylat und Methanol

48,0 g Furfurol (0,5 Mol) wurden mit 35,5 g Äthylencyanhydrin (0,5 Mol), 30 ccm entwässertem Methanol und 25 ccm 20proz. methanolischer Natriummethylatlösung vermischt und 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, ausgeäthert, über Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. Es wurden 6,3 g trans-N-Furfurylidenacrylsäureamid vom $Kp_{0,7}$ 126–129° (Rohprodukt) und 5,2 g cis-N-Furfurylidenacrylsäureamid vom $Kp_{0,6}$ 131 bis 145° (Rohprodukt; n_D^{20} 1,5920) erhalten sowie 21,9 g (= 26,9% d. Th.) 2-[Furfuryliden-(2)]-3-methoxypropionitril vom $Kp_{8,5-9,5}$ 133–139° (Rohprodukt; n_D^{20} 1,5558).

Nach noch je zweimaliger Destillation wurde N-Furfurylidenacrylsäureamid vom $Kp_{0,7}$ 126,5–127,5°; n_D^{20} 1,5922 und 2-[Furfuryliden-(2)]-3-methoxypropionitril vom Kp_8 131–131,5° erhalten. Diese Substanzen wurden analysiert.

N-Furfurylidenacrylsäureamid vom $Kp_{0,7}$ 126,5–127,5°:

Ber. C 64,42 H 4,73 N 9,39 Mol.-Gew. 149,14

Gef. C 64,19 H 4,81 N 9,53 Mol.-Gew. 163,8 (kryoskop. in Naphthalin).

2-[Furfuryliden-(2)]-3-methoxypropionitril

Farblose Flüssigkeit, Kp_8 131–131,5°; n_D^{20} 1,5560; wird beim Aufbewahren — auch im Kühlschrank — schon innerhalb weniger Tage braun; riecht angenehm fruchtartig; verursacht auf der Zunge nur schwaches, kurz andauerndes Brennen. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; schwerer löslich in Benzin und Wasser. Wäßrige Lösung entfärbt Permanganat. Substanz gibt mit konz. Schwefelsäure violette Halochromie.

$C_9H_9O_2N$ Ber. C 66,24 H 5,56 N 8,59 OCH_3 19,02 Mol.-Gew. 163,171

Gef. C 66,16 H 5,45 N 8,51 OCH_3 18,9.

b) Gegenwart von Natriumäthylat und Äthanol

In gleicher Weise wie vorstehend beschrieben wurden 9,6 g Furfurol mit 7,1 g Äthylencyanhydrin, 21 ccm absolutem Äthanol und 5 ccm 20proz. äthanolischer Natriumäthylatlösung umgesetzt. Es wurden 3,3 g (= 18,6% d. Th.) rohes 2-[(Furfuryliden-(2)]-3-äthoxypropionitril und daraus 2,0 g reine Verbindung vom $Kp_{7,5}$ 135–136° erhalten.

Farblose Flüssigkeit von eigenartigem Geruch verursacht auf der Zunge kurz andauerndes schwaches Brennen und eine länger andauernde schwache Anästhesie. Sonstiges Verhalten wie analoge Methoxyverbindung.

$C_{10}H_{11}O_2N$ Ber. C 67,78 H 6,26 N 7,90 OC_2H_5 25,43 Mol.-Gew. 177,196

Gef. C 67,22 H 6,26 N 8,22 OC_2H_5 25,3 Mol.-Gew. 170,2.

Umsetzungen mit N-[Furfuryliden-(2)]-acrylsäureamid

Anlagerung von p-Thiokresol an N-Furfurylidenacrylsäureamid¹¹⁾ zu 2-[Furfuryliden-(2)]-3-p-thiokresylpropionitril

24,8 g p-Thiokresol (0,2 Mol) wurden mit 5 g 60proz. wäßriger Triton-B-Lösung versetzt. Nach halbstündigem Stehen wurden 29,8 g (0,2 Mol) N-Furfurylidenacrylsäureamid hinzugefügt. Nach 65 stündigem Kochen unter Rückfluß wurde die Lösung mit 120 ccm Benzol verdünnt und die homogene Lösung mit 5proz. Natronlauge und Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Als Hauptfraktion wurden 13,6 g einer hellgelben, klaren Flüssigkeit vom $Kp_{0,1-0,2}$ 153–174° erhalten. Diese Fraktion zeigte zwei Destillationsschwerpunkte, nämlich bei 160–161° und bei 170–174°. Beim nochmaligen Destillieren rückten diese zusammen, indem jetzt die höchste Fraktion (10,9 g) beim $Kp_{0,1}$ 155–162° übergang, und zwar trübe. Die Trübung verschwand bei geringem Erwärmen, kehrte aber beim Erkalten nach kurzer Zeit zurück. Durch nochmaliges Destillieren war sie nicht zu beseitigen, sondern verstärkte sich eher noch. Vermutlich liegt hier eine ähnliche Isomerisierung vor wie beim N-Furfurylidenacrylsäureamid; denn auch dort trübte sich das Destillat der höher siedenden Fraktion beim mehrmaligen Destillieren.

Nach weiterer dreimaliger Destillation ergab sich ein $Kp_{0,6}$ 167 bis 172°. Beim Stehen im Kühlschrank fielen 0,9 g weiße Kristalle aus, $Fp.$ 43–45°. Das klare gelbe Filtrat (1,5 g) zeigte einen $Kp_{0,25}$ ~ 157° und wurde dabei wieder trübe. Die Kristalle wurden analysiert.

Weißer, geruch- und geschmacklose Kristalle, $Fp.$ 43–45°, leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol, schwer in Wasser; werden im Licht und an der Luft allmählich etwas bräunlich. Mit konzentrierter Schwefelsäure violette Halochromie. Die wäßrige Lösung entfärbt Permanganat.

$C_{15}H_{13}ONS$	Ber. C 70,56	H 5,13	N 5,49	S 12,56	Mol-Gew. 255,323
	Gef. C 70,35	H 5,09	N 5,61	S 12,6	Mol-Gew. 241,6 (kryoskop. in Naphthalin).

Anlagerung von Piperidin an N-Furfurylidenacrylsäureamid

17 g Piperidin (0,2 Mol) wurden unter Rühren mit 0,85 ccm Eisessig und anschließend tropfenweise mit 15 g (0,1 Mol) N-Furfurylidenacrylsäureamid versetzt. Dabei erwärmte sich die Lösung. Durch Kühlen mit Wasser und Eis wurde die Temperatur bei 35° gehalten.

¹¹⁾ In Anlehnung an die Vorschrift von M. Ross, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3458–59 für die Anlagerung von Thiophenol an β -Alkylacrylonitrile.

Dann wurde die dunkelrote Lösung noch 4 Stunden nachgerührt und 20 Stunden unter Rückfluß gekocht, das überschüssige Piperidin im Vakuum vorsichtig abdestilliert und der hinterbliebene, teilweise verharzte Rückstand (26,7 g) in 150 ccm Wasser gegossen. Durch Ansäuern und Ausäthern wurde das unverbrauchte N-Furfurylidenacrylsäureamid entfernt. Dann wurde die Lösung wieder alkalisch gemacht und erneut ausgeäthert. Dieser Ätherauszug hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers eine dunkelbraune Flüssigkeit (5,4 g), aus der durch zweimalige Destillation 1,7 g der gelben Verbindung 2-[Furfuryliden-(2)]-3-piperidino-propionitril vom Kp._{0,3} 110–111° isoliert werden konnten. Ausbeute: 7,8% d. Th. Nach 24-stündigem Stehen im Kühlschrank erstarrte die Flüssigkeit zu einer weißen kristallinen Masse vom Fp. 51°.

$C_{13}H_{16}ON_2$ Ber. N 12,95 Mol-Gew. 216,276
Gef. N 13,29 Mol-Gew. 198,0 (kryoskop. in Naphthalin).

Synthese des 2-[Furfuryliden-(2)]-3-piperidino-propionitrils

9,0 g Furfurol wurden mit 13,0 g 3-Piperidinopropionitril¹²⁾, 27 ccm absolutem Äthanol und 5 ccm 20proz. äthanolischer Natriumäthylatlösung vermischt. Das Reaktionsgemisch wurde 9 Stunden unter Rückfluß gekocht. Durch Neutralisieren mit verdünnter Salzsäure, Ausäthern und Destillieren wurden 5,6 g Rohprodukt vom Kp._{2,5} 140–147° erhalten, das im Kühlschrank bereits nach kurzer Zeit erstarrte. Ausbeute: 27,7% d. Th. an 2-[Furfuryliden-(2)]-3-piperidino-propionitril. Für die Analyse wurde dieses Produkt noch dreimal destilliert. Es ging dann bei Kp._{1,2} 132–134° über. Weiße Kristalle, Fp. 49–51,5°. Geruch- und geschmacklos, leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzin, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Säuren, schwer in kaltem Wasser. Die wäßrige Lösung reagiert schwach alkalisch und entfärbt Permanganat. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung ohne Halochromieerscheinung.

$C_{13}H_{16}ON_2$ (216,276) Ber. C 72,19 H 7,46 N 12,95
Gef. C 72,24 H 7,42 N 12,93.

Mischschmelzpunkt mit dem Anlagerungsprodukt von Piperidin an N-Furfurylidenacrylsäureamid: 49–51°.

Nitrierung von N-Furfurylidenacrylsäureamid

500 ccm Essigsäureanhydrid wurden unter Kühlung mit Eiskochsalzmischung und Rühren tropfenweise mit 162 g Salpetersäure (D 1,51)

¹²⁾ Nach TERENTEV u. TERENTEVA, J. allg. Chem. **12**, 415 (1942).

unterhalb von -10° versetzt und 2,4 g (= 80 Tropfen) Phosphortrichlorid als Katalysator zugegeben. Zu dieser Mischung wurden innerhalb von 3 Stunden unter Rühren 75 g N-Furfurylidenacrylsäureamid unterhalb von -10° getropft. Bei 3 stündigem Nachrühren trübte sich die gelbe Lösung durch Abscheidung von Kristallen. Nach Stehen über Nacht im Kühlschrank wurden die erhaltenen Kristalle zweimal mit einer kleinen Menge vorgekühlten Essigsäureanhydrids gewaschen. Es hinterblieben 25 g hellgelbe Kristalle, Fp. 103,5–104°. Das Filtrat, einschließlich der Waschlösung, wurde in einzelnen Portionen unter wiederholtem Umrühren auf 2500 g Eis gegossen. Dabei bildete sich eine bräunlichgelbe flockige Fällung. Nach dem Schmelzen des Eises wurde diese abgesaugt, mit 1 Liter Eiswasser gewaschen und abgepreßt. Sie wog, noch etwas feucht, 82,3 g. Umkristallisation aus 80proz. Äthanol ergab einschließlich der zuerst erhaltenen 25 g insgesamt 46 g gelbe bis hellbraune Kristalle vom Fp. 104–105° (I).

Wurde die alkoholische Mutterlauge 4 Stunden in den Kühlschrank gestellt, so fielen nochmals gelbe Kristalle aus, die nach Umkristallisation aus Methanol bei 88–89° (II) schmolzen. Beide Substanzen sind Isomere. Ausbeute:

46,0 g 2-[5-Nitrofurfuryliden-(2)]-propionitril-3-nitrat	vom Fp. 104–105° = 38,4% d. Th.
8,8 g 2-[5-Nitrofurfuryliden-(2)]-propionitril-3-nitrat	vom Fp. 88–89° = 7,3% d. Th.
<hr/> = 54,8 g reines 2-[5-Nitrofurfuryliden-(2)]-propionitril-3-nitrat	<hr/> = 45,7% d. Th.

Beide Formen sind geruchlos und schmecken schwach brennend. Sie sind ziemlich beständig gegen Licht, Luft und Säuren. Von Alkalien werden sie beim Erwärmen unter Ammoniakentwicklung rasch dunkel gefärbt.

Sehr leicht löslich in Aceton, leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, heißem Alkohol, mittel löslich in Benzin, heißem Wasser, kaltem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und schwer löslich in kaltem Wasser. Die wäßrigen Lösungen entfärben Permanganat.

$C_8H_5O_6N_3$	Ber. C 40,18	H 2,11	N 17,57	Mol-Gew. 239,14
Verb. I	Gef. C 40,09	H 2,05	N 17,55	Mol-Gew. 232,4 (kryoskopisch in Naphthalin).
Verb. II	Gef. C 40,19	H 2,20	N 17,70.	

Wie E. M. GAL und D. A. GRENNBERG¹³⁾ festgestellt haben, wirkt 5-Nitro-furanal-malonnitril auf das Wachstum von Tumoren stark

¹³⁾ E. M. GAL u. D. A. GRENNBERG, J. Amer. chem. Soc. **73**, 502 (1951).

hemmend. Die hier vorliegende Nitroverbindung läßt infolge ihrer analogen Konstitution eine ähnliche Wirkung vermuten. Diesbezügliche Prüfungen laufen zur Zeit noch.

Saure Verseifung des 2-[5-Nitrofurfuryliden-(2)]-propionitril-3-nitrats

3,6 g 2-[5-Nitrofurfuryliden-(2)]-propionitril-3-nitrat vom Fp. 104 bis 105° wurden in 100 ccm absolutem Äthanol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, worauf 8 Stunden Salzsäuregas eingeleitet wurde. Die Lösung färbte sich nur wenig dunkler. Sie wurde filtriert und schied im Filtrat Kristalle aus, die nach Umkristallisation aus Äthanol scharf bei 124° schmolzen. Durch Einengen der Mutterlauge konnte die Ausbeute auf insgesamt 2,2 g (= 69% d. Th.) verbessert werden.

2-[5-Nitrofurfuryliden-(2)]-3-chlor-propionitril

Gelbe Kristalle, geruchlos, aber mit demselben, ziemlich lange anhaltenden brennenden Geschmack wie die Nitroverbindung. Leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, warmem Alkohol, weniger löslich in Benzin, kaltem Alkohol und kaltem Wasser. Die wäßrige Lösung entfärbt Permanganat.

$C_8H_6O_3N_2Cl$	Ber. C 45,19	H 2,37	N 13,18	Cl 16,68	Mol-Gew. 212,59
	Gef. C 45,24	H 2,38	N 12,98	Cl 16,7	Mol-Gew. 200,3 (kryoskop. in Naphthalin).

Versuche zur Ringaufspaltung beim N-Furfurylidenacrylsäureamid

In ein Gemisch aus 100 ccm Äthanol und 0,8 ccm Wasser wurde bei Raumtemperatur unter Rühren Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Dann wurde das Gemisch unter weiterem Durchleiten von Chlorwasserstoff auf etwa 45° erwärmt und nach dem Eingießen von 30 g N-Furfurylidenacrylsäureamid bei dieser Temperatur noch 15 Min. lang zum Sieden erhitzt. Die Farbe der anfangs gelben Lösung änderte sich schnell über Hellgrün und Dunkelgrün nach Braunschwarz. Das Wasserbad wurde entfernt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde weiter HCl bis zur Sättigung eingeleitet und dann noch einige Zeit unter Eiskühlung. Das Reaktionsgemisch blieb über Nacht im Kühlschrank stehen. Dann wurden HCl und Alkohol bis auf einen kleinen Rest im Vakuum abdestilliert. Der noch alkoholfeuchte, teilweise verharzte Rückstand wurde mit 500 ccm Äther ausgeäthert und dann noch zweimal mit je 100 ccm Wasser ausgekocht. Die wäßrigen Lösungen wurden ebenfalls ausgeäthert, beide Ätherextrakte vereinigt und mit verdünnter Sodalösung und Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers hinter-

blieben 17,8 g dunkelbraune Flüssigkeit, die beim Destillieren im Ölpumpenvakuum 5,5 g Harz und 11,8 g Rohprodukt (= 35% d. Th.) ergaben.

Die Flüssigkeit erstarrte im Kühlschrank zu einer weißen kristallinen Masse. Für die Analyse wurde ein Teil davon noch zweimal destilliert. Die Verbindung ging dann beim $Kp_{0,45}$ 88–90° über. Ansätze mit Butanol und Methanol ohne Wasserzugabe verliefen in der gleichen Weise, nur war bei Butanol die Ausbeute geringer.

2-[Furfuryliden-(2)]-3-chlor-propionitril

Weiß, fasrige Kristalle, Fp. 47–48°, $Kp_{0,45}$ 88–90°, von eigenartigem, zu Tränen reizendem Geruch und heftig brennendem Geschmack. Auf der Haut verursachen sie Rötungen und Entzündungen. Die Kristalle färben sich beim Aufbewahren bei Raumtemperatur allmählich gelbbraun. Bei 0° wurde keine Verfärbung beobachtet. Sehr leicht löslich in Äthanol, Benzol, Chloroform, Pyridin, Schwefelkohlenstoff, Eisessig; leicht löslich in Benzin, Tetrachlorkohlenstoff und Äther; schwer löslich in Wasser.

Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt violette Halochromie auf. Die Verbindung entfärbt Permanganat, gibt mit Silbernitrat schon in salpetersaurer Lösung eine Fällung von Silberchlorid, reduziert merkwürdigerweise FEHLINGSche Lösung und ergibt, mit etwas Methanol versetzt, beim schwachen Erwärmen mit fuchsinschweflicher Säure erst Violett-, dann eine beständige reine Blaufärbung. Die Blaufärbung bleibt bei Zugabe von Salzsäure erhalten, schlägt aber bei Zugabe von Natronlauge in Rot um.

C_8H_6ONCl Ber. C 57,33 H 3,61 N 8,36 Cl 21,16 Mol-Gew. 167,593
 Gef. C 57,25 H 3,68 N 8,23 Cl 20,7 Mol-Gew. 167,0 (kryoskop. in Naphthalin).

Bromierung von N-Furfurylidenacrylsäureamid

14,9 g N-Furfurylidenacrylsäureamid (0,1 Mol) wurden in 50 ccm Chloroform gelöst und dazu wurde unter Rühren tropfenweise eine Lösung von 40 g Brom (0,5 Mol) in etwa 100 ccm Chloroform gesetzt. Die Lösung wurde bald dunkel und undurchsichtig. Nach der völligen Zugabe der Bromlösung wurde das Chloroform abdestilliert, zuletzt im Vakuum. Es hinterblieben 45 g schwarzbrauner flüssiger Rückstand, der im Laufe einiger Tage erstarrte. Er wurde wiederholt mit Benzin ausgekocht. Die Benzinauszüge ergaben 9,3 g orangefarbene Kristalle, aus denen durch weitere Umkristallisation 8,2 g (= 28% d. Th.) gelbe Kristalle vom Fp. 86–89° gewonnen wurden. Für die Analyse wurden diese noch sechsmal aus Benzin umkristallisiert und schließlich im Vakuum bei 0,1 mm sublimiert. Sie zeigten dann einen Fp. 90,5–91°.

Aus den Mutterlaugen wurde in geringer Menge noch eine gelbe kristallisierte Verbindung isoliert, die nach Umkristallisation und Vakuumsublimation bei 65–67° schmolz und ein Isomeres der höher schmelzenden Verbindung ist.

2-[5-Bromfurfuryliden-(2)]-3-brom-propionitril

Blaßgelbe Kristalle vom Fp. 90,5–91° und Fp. 65–67°. Die Substanzen sind geruchslos und nahezu geschmacklos. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, mittel in Benzin und schwer in Wasser. Die wäßrige Lösung reagiert kongosauer; sie entfärbt Permanganat. Mit Silbernitrat entsteht sofort eine gelblichweiße Fällung von Silberbromid. In konzentrierter Schwefelsäure erzeugen die Verbindungen grüne Halochromie.

$C_8H_5ONBr_2$	Ber. C 33,02	H 1,73	N 4,81	Br 54,93	Mol.-Gew. 290,96
Verb. v. Fp. 90,5–91°:	Gef. C 32,66	H 1,85	N 5,04	Br 55,1	Mol.-Gew. 274,6
					(kryoskop. in Naphthalin)
Verb. v. Fp. 65–67°:	Gef. C 32,70	H 1,82	N 4,82	Br 54,4.	

Versuche zur Hydrierung des N-Furfurylidenacrylsäureamids

Zu 0,1357 g Platinoxid in 25 ccm siedendem Eisessig wurden nach dessen Reduktion 15 g N-Furfurylidenacrylsäureamid (0,1 Mol), verdünnt mit 50 ccm Eisessig, gegeben. Durch die siedende Mischung wurde 14 $\frac{1}{2}$ Stunden lang Wasserstoff geleitet. Beim Destillieren ergaben sich 13,0 g einer gelben Flüssigkeit, Kp_{-1,3} 120–125°, aus der durch fünfmaliges Destillieren 4,5 g einer farblosen Verbindung Kp_{-0,6} 111–112°, erhalten wurden.

2-[Furfuryliden-(2)]-3-acetoxypionitril

Farblose Flüssigkeit, Kp_{-0,25} 101,5–102° (Kp_{-0,6} 111–112°), n_D^{20} 1,5535; riecht schwach nitrilartig, schmeckt anfangs angenehm, erzeugt dann aber auf der Zunge ein ziemlich starkes Brennen. Völlig mischbar mit Alkohol und Äther, wenig löslich in Benzin und Wasser. Die wäßrige Lösung entfärbt Permanganat. Mit konz. Schwefelsäure entsteht Violettfärbung.

$C_{10}H_9O_3N$	Ber. C 62,82	H 4,75	N 7,32	Mol.-Gew. 191,18
	Gef. C 62,75	H 4,65	N 7,02	Mol.-Gew. 191,6 (kryoskopisch in Naphthalin).

Der Acetatrest wurde durch die Bildung von Essigsäureäthylester beim Erwärmen mit Äthanol und konz. Schwefelsäure nachgewiesen.

Leipzig, Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität und Magdeburg, Wissenschaftliche Abteilung des VEB Fahlberg-List.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Januar 1955.