

## Über die Reaktion zwischen Furfurol und Acrylnitril in alkalischem Medium. II<sup>1)</sup>

VON GERHARD DRECHSLER

Mit 4 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Die als *cis*- und *trans*-N-[Furfuryliden-(2)]-acrylsäureamid bezeichneten Reaktionsprodukte der Umsetzung von Furfurol mit Acrylnitril<sup>1)</sup> erwiesen sich bei der spektroskopischen Untersuchung als *cis*- und *trans*-2-[Furfuryliden-(2)]-3-hydroxypropionitril. Der Verlauf der Reaktion wird mit der des Benzaldehyds mit Acrylnitril verglichen. Für die Entstehung der beschriebenen Derivate des 2-[Furfuryliden-(2)]-propionitrils<sup>1)</sup> wird eine neue Erklärung gegeben.

In der 1. Mitteilung<sup>1)</sup> wurde festgestellt, daß bei der Umsetzung von Furfurol mit Acrylnitril keine Cyanäthylierung, sondern Bildung zweier isomerer Produkte stattfindet, die aus 1 Molekül Furfurol und 1 Molekül Acrylnitril aufgebaut sind. Wir bezeichneten diese Substanzen seinerzeit als *cis*- und *trans*-N-[Furfuryliden-(2)]-acrylsäureamid (I), in Übereinstimmung mit ihrem chemischen Verhalten. Als Nebenprodukte isolierten wir Äthylen-cyanhydrin (II) und in sehr geringer Menge  $\beta$ -[Furfuryliden-(2)]- $\beta,\beta'$ -dicyandiäthyläther (III) und  $\beta,\beta'$ -Bis-[furfuryliden-(2)]- $\beta,\beta'$ -dicyandiäthyläther (IV).

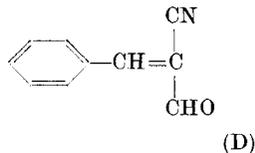
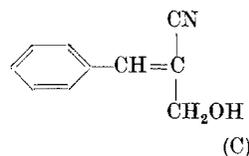
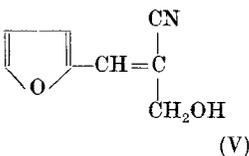
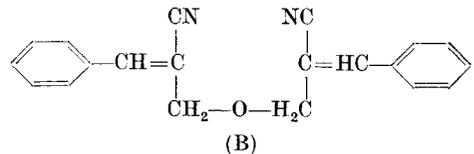
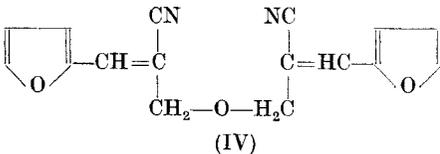
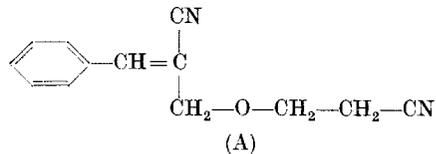
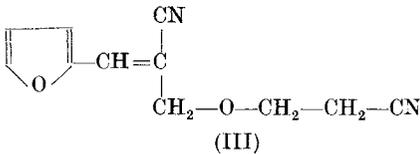
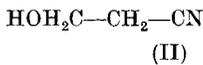
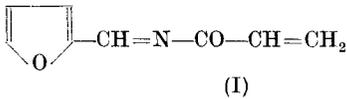
Wie WASSERMAN, SURYANARAYANA und GRASSETTI<sup>2)</sup> inzwischen zeigen konnten, sind die beiden von BRUSON und RIENER<sup>1)3)</sup> bei der Umsetzung von Benzaldehyd mit Acrylnitril erhaltenen Hauptprodukte verschiedener Zusammensetzung und noch unbekannter Konstitution  $\beta,\beta'$ -Dicyan- $\beta$ -benzyliden- (A) und  $\beta,\beta'$ -Dicyan- $\beta,\beta'$ -dibenzylidendiäthyläther (B), also die zu unseren Nebenprodukten III und IV analogen Benzylidenderivate. WASSERMAN und Mitarbeiter fanden im Reaktionsgemisch weiterhin in sehr geringer Menge  $\beta$ -Hydroxy- $\alpha$ -benzylidenpropionitril (C) und  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -formylacrylo-

<sup>1)</sup> 1. Mitt., W. TREIBS, E. PROFFT u. G. DRECHSLER, J. prakt. Chem. [4] **2**, 1 (1955).

<sup>2)</sup> H. H. WASSERMAN, B. SURYANARAYANA u. D. D. GRASSETTI, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2808 (1956).

<sup>3)</sup> H. A. BRUSON u. TH. W. RIENER, Org. Reactions, Vol. V, S. 104.

nitril (D). Eine unserem Hauptprodukt I entsprechende Benzylidenverbindung erwähnen sie nicht.



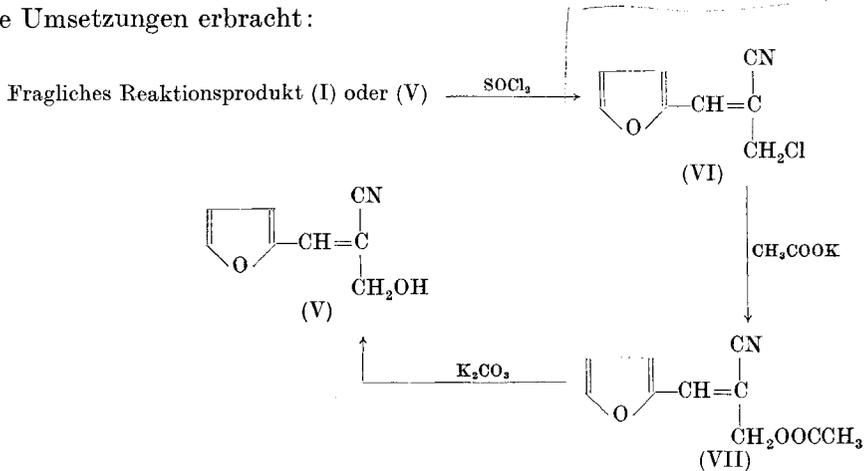
Dieser unterschiedliche Verlauf der Umsetzung von Furfurol und Benzaldehyd mit Acrylnitril veranlaßte uns zu weiteren Untersuchungen<sup>4)</sup>. Sie ergaben, daß sich Furfurol-derivate (5-Alkoxymethyl-furfurol) bei dieser Reaktion, wie zu erwarten war, ebenso verhalten wie Furfurol. Die spektroskopische Auswertung des Versuchsmaterials führte jedoch zu der überraschenden Feststellung, daß es sich bei den Reaktionsprodukten nicht um Derivate des N-[Furfuryliden-(2)]-acrylsäureamids (I) handeln kann. Alle IR-Spektren weisen eine deutliche Bande bei 2216 cm<sup>-1</sup> (konjugierte Nitrilgruppe) auf. Die beiden isomeren Hauptprodukte der Umsetzung des unsubstituierten Furfurols mit Acrylnitril zeigen zudem noch eine breite Bande bei 3445 cm<sup>-1</sup> (OH-Gruppe mit Wasserstoffbrückenbindung). Die in der

<sup>4)</sup> G. DRECHSLER u. G. KOPPERSCHLÄGER, J. prakt. Chem. [4] 27, 258 (1965).

1. Mitteilung<sup>1)</sup> angegebenen Verbindungen cis- und trans-N-[Furfuryliden-(2)]-acrylsäureamid (I) dürften somit in Wirklichkeit cis- und trans-2-[Furfuryliden-(2)]-3-hydroxypropionitril (V) sein.

Die Struktur V steht mit dem früheren Befund über das chemische Verhalten des Furfurolumsetzungsproduktes nur insofern im Widerspruch, als Natrium seinerzeit mit der als „N-[Furfuryliden-(2)]-acrylsäureamid“ (I) angesehenen Verbindung in ätherischer Lösung keinen Wasserstoff entwickelte, sondern braune Flocken ausschied und sich braun überzog<sup>1)</sup>. Bei der jetzt durchgeführten Wiederholung des Versuchs mit frisch hergestellter Substanz und ohne Zusatz von Äther war demgegenüber, allerdings erst nach längerem Stehen, doch eine schwache Gasentwicklung festzustellen. Mit Formel V steht auch in Einklang, daß die Substanz, wie jetzt beobachtet wurde, mit Thionylchlorid lebhaft unter Chlorwasserstoffentwicklung reagiert.

Der Beweis für die Richtigkeit der Formel V wurde schließlich durch folgende Umsetzungen erbracht:



Da die Zwischenprodukte VI und VII bereits auf anderem Wege dargestellt wurden<sup>1)</sup>, kann die Formel für das Endprodukt (V) als gesichert angesehen werden.

Wie die IR-Spektren aller 4 Substanzen zeigen (s. Abb. 1–4), stimmen Ausgangs- und Endprodukt praktisch miteinander überein. Alle 4 Spektren enthalten die charakteristische Bande für konjugiertes Nitril bei  $2216\text{ cm}^{-1}$  und die Spektren 1 und 4 zusätzlich die breite OH-Bande bei  $3445\text{ cm}^{-1}$ .

Die sterischen Verhältnisse der Verbindungen A, B und C wurden von WASSERMAN und Mitarbeitern<sup>2)</sup> durch Vergleich ihrer UV-Spektren mit denen von trans- und cis-Zimtsäurenitril aufgeklärt. Es ergab sich, daß bei ihren Reaktionsprodukten, die nur in einer Form isoliert wurden, der Phenyl- und Nitrilrest jeweils trans-ständig waren.

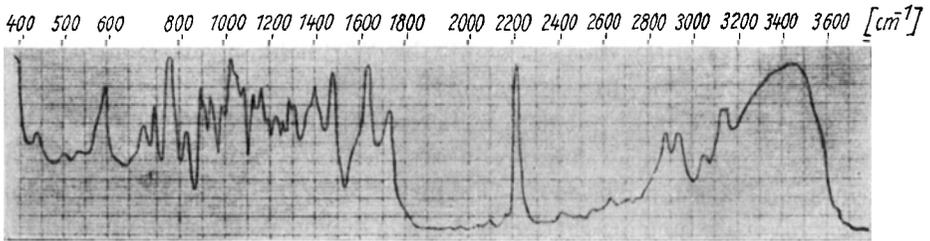


Abb. 1. Infrarotspektrum des Umsetzungsproduktes von Furfurol mit Acrylnitril (I oder V?)

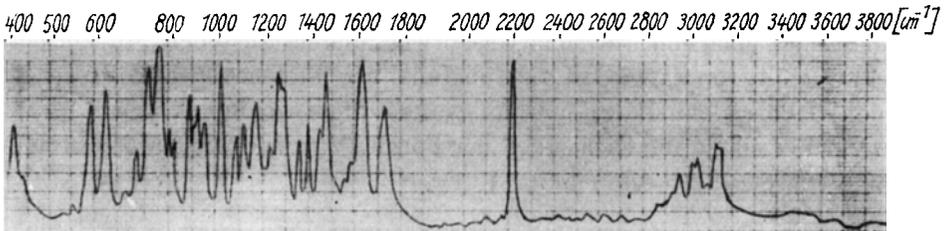


Abb. 2. Infrarotspektrum von 2-[Furfuryliden-(2)]-3-chlorpropionitril (VI)

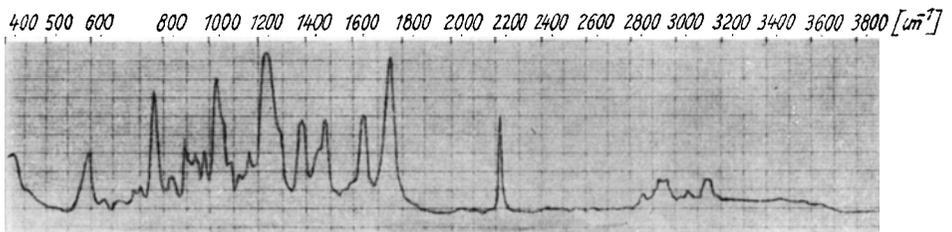


Abb. 3. Infrarotspektrum von 2-[Furfuryliden-(2)]-3-acetoxypropionitril (VII)

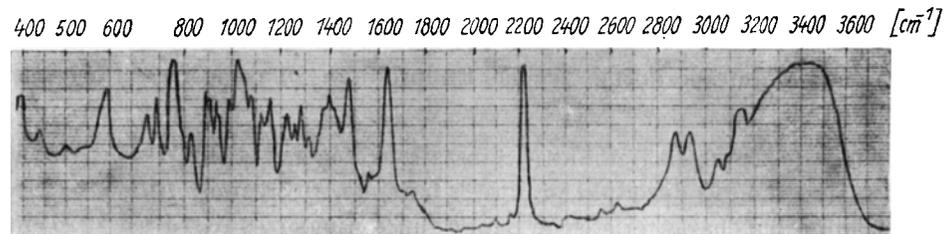
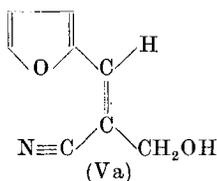


Abb. 4. Infrarotspektrum von 2-[Furfuryliden-(2)]-3-hydroxypropionitril (V)

Von unseren beiden Hauptprodukten (Va und b) absorbiert die auf Grund der AUWERS-SKITASCHEN Regel bisher als „trans-N-Furfurylidenacrylsäureamid“ angesehene stabilere Verbindung vom Fp. 33–34<sup>o</sup>) bei  $\lambda_{\max}$  304 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  4,207. Ihr müßte demnach als der bei der kürzeren Wellenlänge absor-

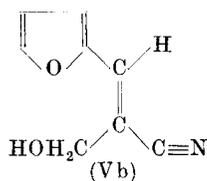
bierenden Substanz die Formel Va mit cis-ständigem Nitrilrest zukommen. Die als „cis-N-Furfurylidenacrylsäureamid“ bezeichnete flüssige Substanz vom  $Kp_{0,45}$  139–140<sup>1)</sup>, die sich allmählich in die feste umwandelt, absorbiert bei  $\lambda_{max}$  305 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  4,362. In ihr dürfte, entsprechend Formel Vb, der Nitrilrest trans-ständig sein.



Fp. 33–34°

cis- (bezogen auf CN)  
trans- (bezogen auf CH<sub>2</sub>OH)

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

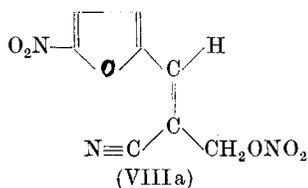


Kp<sub>0,45</sub> 139–140°

trans- (bezogen auf CN)  
cis- (bezogen auf CH<sub>2</sub>OH)

Die Unterschiede in der Absorption sind jedoch zu gering, als daß sie schon als sicherer Beweis gelten könnten. Sollten weitere Untersuchungen die getroffene Zuordnung bestätigen, so würde dies bedeuten, daß beim Furfurolumsetzungsprodukt (V) das Isomere Va, beim analogen Benzaldehydderivat (C) aber das der Formel Vb entsprechende Isomere das stabilere ist.

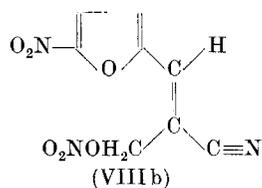
Die Untersuchung der beiden isomeren 2-[5-Nitro-furfuryliden-(2)]-3-nitratopropionitrile (VIIIa und b) vom Fp. 104–105° und 88–89<sup>1)</sup> geht in die gleiche Richtung. Sie macht wahrscheinlich, daß auch hier bei dem in größerer Menge anfallenden Isomeren vom Fp. 104–105° der Nitrilrest in cis-Stellung steht, so daß sich für dieses Isomere die Formel VIIIa ergeben würde:



Fp. 104–105°

cis- (bezogen auf CN)  
trans- (bezogen auf CH<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub>)

2-[5-Nitro-furfuryliden-(2)]-3-nitratopropionitril



Fp. 88–89°

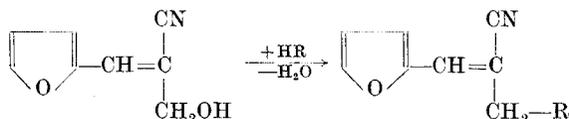
trans- (bezogen auf CN)  
cis- (bezogen auf CH<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub>)

Der Unterschied in der Absorption ist aber wiederum nur sehr gering.

Als Ergebnis der bisherigen Untersuchungen ist festzustellen, daß sich Furfurol und Benzaldehyd bei der Umsetzung mit Acrylnitril in alkalischem

Medium grundsätzlich in gleicher Weise mit dem aus Acrylnitril und Wasser entstehenden Äthylencyanhydrin kondensieren. Der Unterschied im Verhalten beider Aldehyde besteht lediglich darin, daß die Reaktion beim Furfurol im wesentlichen auf der Stufe der Hydroxyverbindung V stehen bleibt, während die Hydroxyverbindung C beim Benzaldehyd bevorzugt unter Bildung der Äther A und B weiterreagiert.

Die Bildung der in 3-Stellung substituierten 2-[Furfuryliden-(2)]-propionitril-Derivate<sup>1)</sup> läßt sich nun sehr einfach als nucleophile Substitution der OH-Gruppe des 2-[Furfuryliden-(2)]-3-hydroxypropionitrils (V) durch andere Reste erklären:



### Beschreibung der Versuche

#### 2-[Furfuryliden-(2)]-3-chlorpropionitril (VI)

Von dem nach <sup>1)</sup> (Seite 19 und 20) aus 384 g Furfurol, 25 g Triton B (58,5proz.) und 106 g Acrylnitril gewonnenen Reaktionsprodukt, das in Trockeneis teilweise kristallisierte (Fp. 27,5–32°), wurden 14,9 g (0,01 Mol) des Filtrats ( $n_D^{20}$  1,5888; für Spektrum der Abb. 1 verwandt), verdünnt mit 40 ml mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknetem Benzol, tropfenweise unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff bei Raumtemperatur mit 23,7 g (0,2 Mol) Thionylchlorid versetzt. Dann wurde noch 3 Stunden rückfließend gekocht und destilliert: 10,6 g (63,5% d. Th.) Verbindung VI, Kp.<sub>1,5-3</sub> 115–125°. Erstarrte beim Stehen über Nacht in Eis, Fp. 44–48°. Für Spektrum Abb. 2 wurde nochmals destilliert: Kp.<sub>2</sub> 108–109°, Fp. 46–48°.

#### 2-[Furfuryliden-(2)]-3-acetoxypropionitril (VII)

Zur Lösung von 5,8 g Kaliumacetat in 30 ml Eisessig wurde bei 90° unter Rühren die Lösung von 5 g (0,03 Mol) 2-[Furfuryliden-(2)]-3-chlorpropionitril (VI) in 20 ml Eisessig getropft. Es wurde einige Zeit nachgerührt, nach dem Erkalten abgesaugt, das Filtrat mit Wasser vermischt, ausgeäthert, die Ätherschicht mit Wasser und 10proz. Natriumbicarbonatlösung bis zur neutralen Reaktion gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert: 3,4 g (59,3% d. Th.) Ester VII, Kp.<sub>2</sub> 186–187°,  $n_D^{20}$  1,5499–1,5505. Für Spektrum Abb. 3 wurde nochmals destilliert: Kp.<sub>0,3</sub> 133°,  $n_D^{20}$  1,5528.

#### 2-[Furfuryliden-(2)]-3-hydroxypropionitril (V)

1,9 g (0,01 Mol) 2-[Furfuryliden-(2)]-3-acetoxypropionitril (VII) wurden 6 Stunden mit der Lösung von 2,8 g Kaliumcarbonat in 10 ml Wasser rückfließend gekocht. Dann wurde mit 10 ml Wasser verdünnt, ausgeäthert, getrocknet und destilliert: 1,2 g (81% d. Th.) gelbes Öl (V), Kp.<sub>0,3</sub> 139°,  $n_D^{20}$  1,5893 (s. Spektrum Abb. 4).

Die IR-Spektren (Abb. 1—4; Lösungsmittel: Chloroform) wurden aufgenommen mit dem UR-Spektrographen UR 10 (VEB Carl Zeiss, Jena). Die UV-Spektren (in 95proz. Äthanol) wurden mit dem Spektromom 201 (Ungarische Optische Werke MOM, Budapest) erhalten.

Merseburg, Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. März 1964.