

## Über die Reaktion von Furfuolderivaten mit Acrylnitril in alkalischem Medium

Von GERHARD DRECHSLER und GERHARD KOPPERSCHLÄGER

### Inhaltsübersicht

Die Reaktion zwischen Furfurol und Acrylnitril<sup>1)</sup> wird nunmehr auf Derivate des Furfurols ausgedehnt. 5-Alkoxyethylfurfurole ergeben, wie nach<sup>2)</sup> zu erwarten, die entsprechenden 2-[5-Alkoxyethyl-furfuryliden-(2)]-3-hydroxy-propionitrile, in denen die OH-Gruppe durch andere Reste ersetzt werden kann.

Furan-dialdehyd-(2,5) liefert bei der Umsetzung mit Acrylnitril im wesentlichen nur Harze. Die Synthese des Furandialdehyds-(2,5) konnte verbessert werden.

---

Um den Einfluß eines Substituenten in 5-Stellung am Furankern bei der Reaktion zwischen Furfurol und Acrylnitril<sup>1)2)</sup> kennenzulernen, wurden einige 5-Alkoxyethyl-furfurole und der Furan-dialdehyd-(2,5) mit Acrylnitril umgesetzt.

### 1. Darstellung der 5-Alkoxyethyl-furfurole und des Furan-dialdehyds-(2,5)

Die 5-Alkoxyethyl-furfurole (Tab. 1) wurden nach der von FISCHER und NEYMAN<sup>3)</sup> für die Gewinnung des 5-Äthoxyethyl-furfurols beschriebenen Methode aus 5-Chlormethyl-furfurol<sup>3)</sup> und alkoholischer Bariumcarbonatsuspension dargestellt. Von ihnen waren das n-Propoxyethyl- und das i-Pentoxyethyl-furfurol noch unbekannt.

Wie MIDDENDORP<sup>4)</sup> angibt, wurden bei der Synthese des 5-Methoxyethyl- und 5-Äthoxyethyl-furfurols außer den Hauptfraktionen noch Vor- und Nachfraktionen erhalten. Er untersuchte die Nebenprodukte aber nicht. Bei den höheren Homologen nahm nun die Menge an Nachlauf erheblich zu, und im Falle des i-Pentoxyethyl-furfurols bildete der Nachlauf sogar das Hauptprodukt, so daß seine Untersuchung angebracht erschien. Es zeigte sich, daß die höher siedenden Anteile jeweils im wesentlichen aus

---

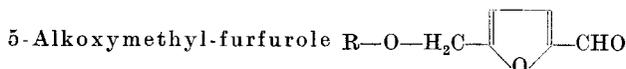
<sup>1)</sup> 1. Mitteilung: W. TREIBS, E. PROFFT u. G. DRECHSLER, J. prakt. Chem. [4] **2**, 1 (1955).

<sup>2)</sup> 2. Mitteilung: G. DRECHSLER, J. prakt. Chem. [4] **27**, 251 (1965).

<sup>3)</sup> E. FISCHER u. H. VON NEYMAN, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 974 (1914).

<sup>4)</sup> J. A. MIDDENDORP, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **38**, 25 (1919).

Tabelle 1



R	Siedepunkt °C/Torr	Brechung	Reaktions-		Ausbeute %
			zeit h	tempera- tur °C	
CH <sub>3</sub>	109–111/11–12	$n_D^{20}$ 1,5108	3	30–40	72
	68–70/2 <sup>4</sup> )	$n_D^{19,6}$ 1,5088 <sup>4</sup> )			
	89–90/5 <sup>5</sup> )	$n_D^{25}$ 1,5168 <sup>5</sup> )			
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	116–118/11–12	$n_D^{20}$ 1,5090	3	~ 40	68
	114–115/8,5 <sup>3</sup> ) 75–77/2 <sup>4</sup> )	$n_D^{19,5}$ 1,4983 <sup>4</sup> )			
n–C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	129–130/15	$n_D^{20}$ 1,5032	4	~ 55	57,3
n–C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> *)	93–95/0,2	$n_D^{20}$ 1,4979	4	~ 60	42
i–C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	89–90/0,5	$n_D^{20}$ 1,4935	5	~ 65	31,6 61,6 <sup>+</sup> )

\*) Im DRP 635783<sup>6</sup>) erwähnt, aber ohne Angabe physikalischer Daten.

+\*) Gesamtausbeute nach Verseifung des Acetals.

dem Acetal des betreffenden Alkoxymethyl-furfurols bestehen. Durch Spaltung des Acetals ließ sich z. B. beim 5-i-Pentoxymethyl-furfurol die Gesamtausbeute auf das Doppelte erhöhen.

Furandialdehyd-(2,5) konnte durch Oxydation von 5-Chlormethyl-furfurol mit Salpetersäure nach COOPER und NUTTALL<sup>7</sup>) nur in 25–30proz. Roh- bzw. 15–20proz. Reinausbeute gewonnen werden.

Die u. W. noch nicht versuchte KRÖHNKE-Reaktion<sup>8</sup>) verlief etwas günstiger. Bei ihr entstand aber bei der Bildung des Pyridiniumsalzes durch Reaktion des Chlormethylfurfurols mit Äthanol als Nebenprodukt in größerer Menge 5-Äthoxymethyl-furfurol, wodurch die Ausbeute an Dialdehyd auf ebenfalls nur etwa 30% vermindert wurde.

Bei der auch noch nicht versuchten SOMMELET-Reaktion<sup>9</sup>) verlief die Bildung des Adduktes in fast quantitativer Ausbeute. Seine Zerlegung bereitete jedoch zunächst Schwierigkeiten. Tab. 2 zeigt, welche Ausbeuten an Furandialdehyd bei der Spaltung mit verschiedenen Mitteln erzielt wurden.

<sup>5</sup>) J. D. GARBER, R. E. JONES u. G. A. STEIN, F. P. 1201866 (1958), Merck & Co., Inc. V. St. A.; Chem. Zbl. 1962, 8062.

<sup>6</sup>) O. SPENGLER, R. WEIDENHAGEN u. B. KOROTKYJ, DRP 635783 (1936), Frdl. 23 I, 77 (1940).

<sup>7</sup>) W. F. COOPER u. W. H. NUTTALL, J. chem. Soc. [London] 101, 1077 (1912).

<sup>8</sup>) F. KRÖHNKE, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 2583 (1938).

<sup>9</sup>) HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, Stuttgart 1954, Bd. 7/1, 194.

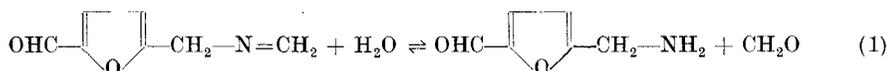
Tabelle 2

Abhängigkeit der Ausbeute an Furandialdehyd-(2,5) bei der SOMMELET-Reaktion vom Lösungsmittel

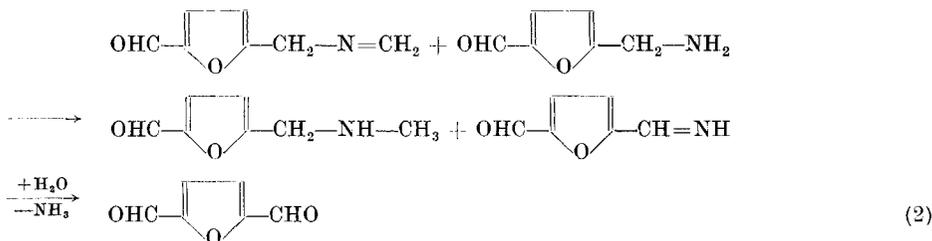
Zur Spaltung des Adduktes benutztes Lösungsmittel	Rohausbeute an Furandialdehyd-(2,5) %
60proz. wäßr. Methanol	0
60proz. wäßr. Äthanol	0
Eisessig	3
50proz. Essigsäure	5
Wasser	7

Nach ANGYAL und Mitarbeitern<sup>10)</sup> liegen die Ausbeuten bei der Gewinnung von Dialdehyden nach dem SOMMELETSchen Verfahren aus Bis-chlor-methyl- oder Formyl-chlormethyl-Verbindungen im allgemeinen niedriger als die der Monoaldehyde, weil die erste Aldehydgruppe als elektronenziehender Substituent die Bildung der zweiten Aldehydgruppe erschwert. Dies zeigt sich u. a. in der Bildung polymerer SCHIFFScher Basen.

Nach dem von ANGYAL und RASSACK<sup>11)12)</sup> für die SOMMELET-Reaktion angenommenen Reaktionsverlauf bildet sich der Aldehyd aus den Hydrolysenprodukten des Adduktes durch einen Oxydations-Reduktions-Prozeß. Bei der Synthese des Furandialdehyds sind die im Gleichgewicht miteinander stehenden Hydrolysenprodukte 5-Methylenaminomethyl-furfurol und 5-Aminomethyl-furfurol:



Das letztere hydriert vermutlich die Methylenaminomethyl-Verbindung zum Methylaminomethyl-furfurol, wobei es selbst in 5-Iminomethyl-furfurol übergeht, das mit Wasser in Furandialdehyd und Ammoniak zerfällt:

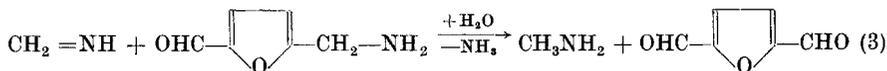


<sup>10)</sup> S. J. ANGYAL, P. J. MORRIS, J. R. TETAZ u. J. G. WILSON, J. chem. Soc. [London] 1950, 2141.

<sup>11)</sup> S. J. ANGYAL u. R. C. RASSACK, J. chem. Soc. [London] 1949, 2700.

<sup>12)</sup> S. J. ANGYAL, Org. Reactions VIII, 199, 200.

Ein Zusatz von Hexamethylentetramin vor der Hydrolyse sollte die Ausbeute an Aldehyd verbessern<sup>12)</sup>, weil in diesem Falle das Methylenimin, das bei der Hydrolyse des Hexamethylentetramins entsteht, die Funktion des Wasserstoffacceptors übernehmen kann:



Wider Erwarten bewirkte ein Zusatz von Hexamethylentetramin zur Reaktionsmischung beim Furandialdehyd aber keine Erhöhung der Ausbeute, sondern sogar eine Erniedrigung. Dagegen stieg die Ausbeute an Dialdehyd überraschenderweise bei der Zugabe von Paraformaldehyd vor Beginn der Hydrolyse des Adduktes beträchtlich (bis auf  $\sim 40\%$  Reinprodukt!) an (s. Tab. 3). Dabei blieben die Reaktionslösungen mit Formaldehydzusatz wesentlich heller als die ohne diesen.

Tabelle 3  
Abhängigkeit der Ausbeute an Furandialdehyd-  
(2,5) von der Menge des vor der Hydrolyse zuge-  
setzten Paraformaldehyds

Addukt g	Eisessig ml	Paraform- aldehyd- zusatz g	Ausbeute an Dialdehyd	
			g	% d. Th.
5	20	—	0,06	2,7
5	20	1	0,75	34,4
5	20	2	0,80	39,0
5	20	3	0,85	36,7

Die Ursache für die ausbeuteerhöhende Wirkung des Formaldehyds dürfte darin zu suchen sein, daß sich dieser Aldehyd in gewissem Umfange mit dem bei der Hydrolyse entstehenden 5-Aminomethyl-furfurol kondensiert. Dadurch wird einmal das Amin der Selbstkondensation zu polymeren SCHIFFSchen Basen weitgehend entzogen und zum anderen das Gleichgewicht in Reaktion (1) zugunsten des 5-Methylen-aminomethyl-furfurols verschoben, so daß sich neu bildendes 5-Aminomethyl-furfurol sofort zum Imin dehydriert werden kann.

## 2. Umsetzung der Furfurolerivate mit Acrylnitril

Die Umsetzung der 5-Alkoxy-methyl-furfurole mit Acrylnitril analog<sup>1)</sup> ergab die entsprechenden Derivate, die aber nach<sup>2)</sup> nicht als N-[5-Alkoxy-methyl-furfuryliden-(2)]-acrylsäureamide, sondern als 2-[5-Alkoxy-methyl-furfuryliden-(2)]-3-hydroxypropionitrile anzusehen sind (s. Tab. 4), ent-

standen durch Kondensation des betreffenden 5-Alkoxy-methyl-furfurols mit dem aus Acrylnitril und Wasser gebildeten Äthylencyanhydrin:

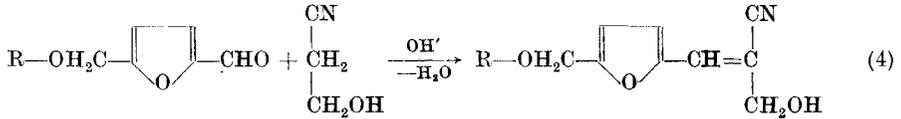
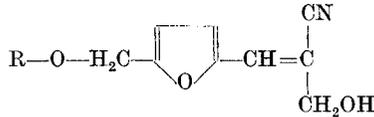


Tabelle 4

2-[5-Alkoxy-methyl-furfuryliden-(2)]-3-hydroxy-propionitrile



R	Siedepunkt °C/Torr	Brechung $n_D^{20}$	Ausbeute %	Eigenschaften
CH <sub>3</sub>	136/0,02*)	1,5732	} 26,5	gelbes Öl
	128—129/0,02**)	1,5647		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	137—138/0,03	1,5554	24,6	gelbes Öl
n—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	141—142/0,03	1,5517	27,4	gelbes Öl
n—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	144/0,01	1,5410	27,1	dickes gelbes Öl
i—C <sub>4</sub> H <sub>11</sub>	146—147/0,03	1,5372	32,2	dickes gelbes Öl

\*) cis-Form

\*\*) trans-Form

Bei der Methoxymethyl-Verbindung, die in größerer Menge hergestellt wurde, gelang eine weitgehende destillative Trennung in das cis- und trans-Isomere. Die cis-Form wandelte sich bei wochenlangem Stehen bei 0° in die trans-Form um.

Die 2-[5-Alkoxy-methyl-furfuryliden-(2)]-3-hydroxy-propionitrile ergeben die gleichen Reaktionen wie das Umsetzungsprodukt des unsubstituierten Furfurols mit Acrylnitril<sup>1)</sup>. So wurden z. B. bei der Verseifung der Methoxymethyl- und der Äthoxymethyl-Verbindung 5-Methoxymethyl- bzw. 5-Äthoxymethyl-brenzschleimsäure, Ammoniak und Acrylsäure erhalten.

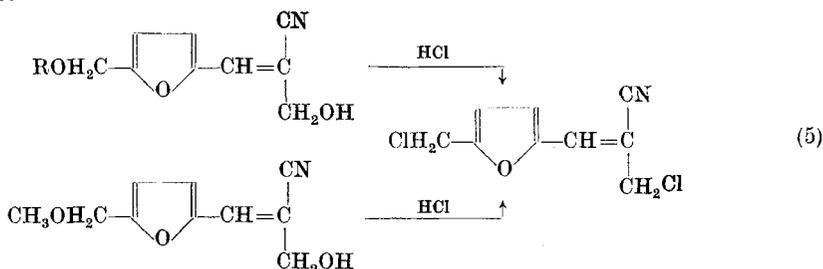
Während Äthylencyanhydrin im Reaktionsgemisch gefunden wurde (charakterisiert u. a. durch die Salzbildung mit 35proz. Natronlauge<sup>1)</sup>), konnten die als Nebenprodukte ebenfalls zu erwartenden thermisch labilen  $\beta$ -[5-Alkoxy-methyl-furfuryliden-(2)]- $\beta$ , $\beta'$ -dicyandiäthyläther und  $\beta$ , $\beta'$ -Bis-[5-alkoxy-methyl-furfuryliden-(2)]- $\beta$ , $\beta'$ -dicyandiäthyläther<sup>1)</sup> nicht abgetrennt werden, weil bei Badtemperaturen über 250° regelmäßig Verharzung eintrat.

Die 2-[5-Alkoxy-methyl-furfuryliden-(2)]-3-hydroxy-propionitrile reagieren mit Verbindungen mit leicht abspaltbaren H-Atomen in gleicher

Weise wie das unsubstituierte 2-[Furfuryliden-(2)]-3-hydroxy-propionitril<sup>1)2)</sup>. So entstand aus 2-[5-Methoxymethyl-furfuryliden-(2)]-3-hydroxy-propionitril mit Methanol in Gegenwart von Triton B oder Natriummethylat 2-[5-Methoxymethyl-furfuryliden-(2)]-3-methoxy-propionitril (Tab. 5, Verbindung 1). Die Konstitution dieser Verbindung wurde durch ihre Synthese aus 5-Methoxymethyl-furfurol und Äthylencyanhydrin bewiesen.

Äthanol ergab mit 2-[5-Äthoxymethyl-furfuryliden-(2)]-3-hydroxy-propionitril und Natriumäthylat in gleicher Weise 2-[5-Äthoxymethyl-furfuryliden-(2)]-3-äthoxy-propionitril (Tab. 5, Verb. 2).

Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die 2-[5-Alkoxy-methyl-furfuryliden-(2)]-3-hydroxy-propionitrile (5); R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>) wurde in jedem Falle durch gleichzeitigen Ersatz des Alkoxyrestes durch Chlor 2-[5-Chlormethyl-furfuryliden-(2)]-3-chlor-propionitril (Tab. 5, Verb. 3) erhalten. Die Konstitution dieser Verbindung wurde durch Umwandlung des synthetisch dargestellten 2-[5-Methoxymethyl-furfuryliden-(2)]-3-methoxy-propionitrils mit Chlorwasserstoff in dasselbe Dichlorprodukt bewiesen:

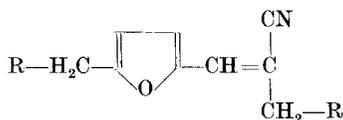


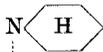
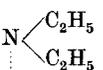
Die Umsetzung von 2-[5-Alkoxy-methyl-furfuryliden-(2)]-3-hydroxy-propionitril mit Bromwasserstoff führte analog stets zum 2-[5-Brommethyl-furfuryliden-(2)]-3-brom-propionitril (Tab. 5, Verb. 4).

Die dargestellten Dihalogenderivate ermöglichen die Gewinnung zahlreicher neuer interessanter Verbindungen. In Tab. 5 sind dafür drei Beispiele angegeben (Verb. 5, 6 und 7).

Die Umsetzung des Furandialdehyds-(2 5) mit Acrylnitril, die als Beispiel für ein Furfurolderivat mit einem Substituenten 2. Ordnung in 5-Stellung gewählt wurde, gelang nicht zufriedenstellend. Hier konnten 1 oder 2 Moleküle Acrylnitril in Form von Äthylencyanhydrin mit den Aldehydgruppen reagieren. Im letzteren Falle war durch weitere Umsetzung mit Diaminen, Dicarbonsäuren, Glykolen usw. die Entstehung interessanter hochmolekularer Produkte zu erwarten. Bei der Umsetzung mit Acrylnitril fand jedoch entweder keine Reaktion oder vollständige Verharzung statt. Lediglich bei 2 Ansätzen in Dimethylformamid konnte in sehr geringer Menge

Tabelle 5  
 Derivate des 2-[Furfuryliden-(2)]-propionitrils

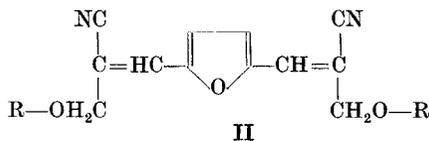
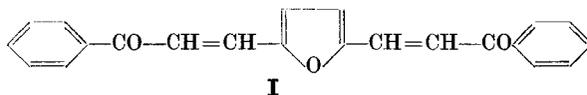


Verbindung	R	Siedepunkt °C/Torr	Brechung $n_D^{20}$	Schmelzpunkt °C	Ausbeute %
1	OCH <sub>3</sub>	116—119/0,4	1,5113	—	30,3
2	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	121—122/0,1	1,5183	—	26,4
3	Cl	—	—	78	55,0
4	Br	—	—	113,5—114	39,3
5		—	—	221(Z).	+
	HCl				
6		—	—	—+)	+
	HCl				
7	SCN	—	—	87—88	84,3

+) Nicht bestimmt, da stark hygroskopisch.

eine schmierige Substanz abgetrennt werden. Sie enthielt Stickstoff und reagierte neutral. Zum Reinigen war die Menge aber zu gering.

Zur Überprüfung der Reaktionsfähigkeit des verwendeten Furandi-aldehyds-(2,5) wurde er mit Acetophenon kondensiert. Es bildete sich in guter Ausbeute das noch unbekannte 2,5-Bis- $[\beta$ -benzoyl-vinyl]-furan (I).



Das Gelingen dieser Reaktion zeigt, daß der Furandialdehyd ohne weiteres zu beiderseitiger Kondensation fähig ist.

Der Versuch, den Dialdehyd mit Äthylencyanhydrin zu kondensieren, wobei nach den beim Furfurol gesammelten Erfahrungen<sup>1)2)</sup> neben der Verbindung II (R = Alkylrest des als Lösungsmittel verwendeten Alkohols) auch die freie Hydroxyverbindung (II; R = H) hätte entstehen müssen, er-

gab nur eine tiefbraun gefärbte Reaktionsmischung, aus der sich keine definierten Produkte abtrennen ließen.

## Experimenteller Teil

### Darstellung der 5-Alkoxy-methyl-furfurole (analog<sup>3)</sup>)

100 g 5-Chlormethyl-furfurol<sup>3)</sup> wurden in jeweils 700 ml des betreffenden Alkohols gelöst und mit 100 g Bariumcarbonat versetzt. Unter Rühren wurde auf dem Wasserbad erwärmt, bis CO<sub>2</sub>-Entwicklung eintrat. Nach Beendigung der Hauptumsetzung wurde noch einige Zeit auf siedendem Wasserbad erhitzt, das gebildete Bariumchlorid abgesaugt und mit einer kleinen Menge des entsprechenden Alkohols gewaschen. Das Filtrat wurde eingeeengt, das zurückgebliebene braune Öl in Äther aufgenommen, mit wenig Wasser gewaschen (die niederen Äther sind ziemlich leicht in Wasser löslich) und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde im Vakuum über eine Vigreux-Kolonne destilliert.

Die Äther (s. Tab. 1) sind farblose bis gelbliche, meist fruchtartig riechende Flüssigkeiten, die sich beim Stehen allmählich dunkel färben.

5-[n-Propoxymethyl]-furfurol, Kp.<sub>15</sub> 129—130°

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (168,2) ber.: C 64,27; H 7,19;  
gef.: C 64,08; H 7,31.

2,4-Dinitrophenyl-hydrazon, Fp. 125—126° (A.; rote Nadeln):

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (348,3) ber.: N 16,12; gef.: N 16,26.

5-[i-Pentoxymethyl]-furfurol, Kp.<sub>0,5</sub> 89—90°

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (196,2) ber.: C 67,36; H 8,16;  
gef.: C 67,35; H 8,27.

Semicarbazon, Fp. 172° (wäbr. A.; farblose Blättchen):

C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (253,3) ber.: N 16,59; gef.: N 16,38.

Beim Destillieren des 5-[i-Pentoxymethyl]-furfurol-Ansatzes wurde außer 5-[i-Pentoxymethyl]-furfurol in mehr als der doppelten Menge 5-[i-Pentoxymethyl]-furfurol-di-i-amy-l-acetal, Kp.<sub>0,15</sub> 127°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4545 erhalten.

C<sub>21</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub> (354,5) ber.: C 71,14; H 10,80;  
gef.: C 69,94; H 10,76.

### Verseifung des 5-[i-Pentoxymethyl]-furfurol-di-i-amy-l-acetals

Die Lösung von 55 g 5-[i-Pentoxymethyl]-furfurol-di-i-amy-lacetal in 250 ml Aceton wurde mit 5 g Oxalsäure und 0,5 g p-Toluolsulfonsäure<sup>13)</sup>, in 50 ml Wasser gelöst, versetzt. Dann wurde 6 Stunden unter Rückfluß gekocht, das Aceton abdestilliert, der Aldehyd in Äther aufgenommen, mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung und Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Verjagen des Äthers destillierten beim Kp.<sub>0,7</sub> 91—96° 25 g (82,1%) 5-[i-Pentoxymethyl]-furfurol über. Damit erhöht sich die Gesamtausbeute des i-Pentoxymethyl-furfurols auf 61,6%.

### Furandialdehyd-(2,5)

#### a) Durch KRÖHNKE-Reaktion

2,0 g 5-Chlormethyl-furfurol wurden mit 1,6 g Pyridin und 10 ml Äthanol 20 Minuten unter Rückfluß gekocht. Zu dieser Lösung wurden 2,1 g p-Nitrosodimethylanilin, in wenig

<sup>13)</sup> HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, Stuttgart 1954, Bd. 7/1, 424.

Alkohol gelöst, und 14 ml n Natronlauge hinzugefügt. Nach zweistündigem Stehen bei Raumtemperatur — es hatten sich einige dunkle Kristalle gebildet — wurde mit 50 ml Wasser verdünnt, mit 5n Schwefelsäure angesäuert und mit Chloroform extrahiert: 0,54 g (31,5%) Dialdehyd; Fp. 108°.

Isolierung der Zwischenprodukte:

α) Isolierung des Pyridiniumsalzes als Perchlorat

1 g Chlormethylfurfurol wurde mit 1 g Pyridin und 5 ml Äthanol 20 Minuten unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 100 ml Äther zur erkalteten Lösung schied sich ein brauner Sirup ab, der von der ätherischen Phase abgetrennt wurde. Dieser wurde in wenig Äthanol gelöst, und nach Zugabe von 5 ml 4n Perchlorsäure setzte Kristallisation ein. Rohausbeute an 5-Formyl-furfuryl-pyridinium-perchlorat: 1,2 g (60,3%) Fp. (gereinigtes Produkt) 195,5—196° (farblose Nadeln aus wäßrigem Äthanol).

$C_{11}H_{10}ClNO_6$  (287,7) ber.: N 4,87; gef.: N 4,82.

β) Isolierung des Nitrons

Zur Isolierung des Nitrons wurden die nach Vorschrift a) erhaltenen dunklen Kristalle durch Hinzufügen von viel Wasser vermehrt, abgesaugt und getrocknet. Die Umkristallisation gelang durch Lösen in wenig Benzol und anschließende Zugabe von Benzin in der Siedehitze bis zur Trübung: violette, wie Kaliumpermanganat glänzende Nadeln, Fp. 160,5°.

Besser kristallisierte das Nitron, wenn es aus dem nach α) als Perchlorat isolierten Pyridiniumsalz hergestellt wurde.

$C_{14}H_{14}N_2O_3$  (258,2) ber.: N 10,84; gef.: N 11,07.

#### b) Durch SOMMELET-Reaktion

200 g Hexamethylentetramin wurden in 1500 ml wasserfreiem Chloroform gelöst. Nach Zugabe von 100 g 5-Chlormethyl-furfurol wurde die Mischung unter Rühren 2 Stunden rückfließend gekocht. Es schied sich ein gelber Kristallbrei aus, der nach dem Erkalten abgesaugt und mit wenig Chloroform gewaschen wurde: 194 g (98,5% d. Th.).

Das Addukt wurde in 800 ml Eisessig gelöst. Dann wurden 80 g Paraformaldehyd hinzugefügt. Unter Rühren wurde zum Sieden erhitzt und 20 Minuten unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren von 530 ml Eisessig unter vermindertem Druck (Temp. etwa 50°) wurde mit 260 ml Wasser und 260 ml konz. Salzsäure versetzt und erneut 5 Minuten gekocht. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde mit Chloroform extrahiert und erstarrte nach Entfernung des Lösungsmittels. Zur Beseitigung der letzten Essigsäurereste wurde der Furandialdehyd einige Male mit kaltem Petroläther behandelt. Reinausbeute: 34 g (40% bezogen auf Chlormethyl-furfurol), Fp. 110°.

#### Zerlegung des Addukts bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel (zu Tab. 2)

5 g Addukt, in 15 ml Lösungsmittel gelöst, wurden 10 Minuten unter Rückfluß gekocht. Dabei färbten sich die Lösungen dunkelbraun. Anschließend wurden 7 ml konz. Salzsäure hinzugefügt, und es wurde erneut 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Der Dialdehyd wurde zehnmal mit je 8 ml Chloroform extrahiert.

#### Zerlegung des Addukts bei Verwendung wechselnder Mengen Paraformaldehyd (zu Tab. 3)

Wie beim Hauptversuch, aber mit den in Tab. 3 angegebenen Mengen. Extrahiert wurde 15mal mit je 8 ml Chloroform.

### Umsetzung von 5-Alkoxy-methyl-furfurolen mit Acrylnitril

Beispiel: Darstellung des 2-[5-Methoxymethyl-furfuryliden-(2)]-3-hydroxy-propionitrils.

154 g (1,1 Mol) frisch destilliertes 5-Methoxymethyl-furfurol wurden unter Rühren langsam mit 11 ml 58proz. wäßriger Triton-B-Lösung versetzt. Die Lösung färbte sich unter geringer Temperaturerhöhung rotbraun. Dann wurden unter Rühren 145,2 ml (2,2 Mol) Acrylnitril zugetropft. Die Temperatur stieg sofort an. Durch schwaches Kühlen und Regelung des Acrylnitrilzulaufs wurde sie bei 30° gehalten. Nach 1½ Stunden war alles Acrylnitril zugetropft. Nun wurde noch 5 Stunden nachgerührt, das Reaktionsgemisch mit Eisessig neutralisiert und im Vakuum destilliert: 38 g (26,5% d. Th., bezogen auf verbrauchtes 5-Methoxymethylfurfurol) 2-[5-Methoxymethyl-furfuryliden-(2)]-3-hydroxypropionitril,  $Kp_{0,4}$  145–155°, daraus durch erneute Destillation:

#### trans-2-[5-Methoxymethyl-furfuryliden-(2)]-3-hydroxy-propionitril

$Kp_{0,02}$  128–129°; gelbes Öl;  $n_D^{20}$  1,5647; reagiert neutral: wird nach längerem Stehen am Licht rot. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol, Dioxan; wenig löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzin und Petroläther. Gibt mit konz. Schwefelsäure violette Halochromie. Die wäßrige Lösung entfärbt Kaliumpermanganatlösung. Auf der Zunge erzeugt die Verbindung ein kurzes schmerzhaftes Brennen.

$C_{10}H_{11}NO_3$  (193,2) ber.: C 62,16; H 5,74; N 7,25;  
gef.: C 61,94; H 5,80; N 7,27.

#### cis-2-[5-Methoxymethyl-furfuryliden-(2)]-3-hydroxy-propionitril

$Kp_{0,02}$  136°; gelbes Öl;  $n_D^{20}$  1,5732; Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse wie bei der trans-Form.

$C_{10}H_{11}NO_3$  (193,2) ber.: C 62,16; H 5,74; N 7,25;  
gef.: C 62,33; H 6,01; N 7,21.

In gleicher Weise wurden auch die anderen in Tab. 4 aufgeführten 2-[5-Alkoxy-methyl-furfuryliden-(2)]-3-hydroxy-propionitrile dargestellt:

Alkoxy-Rest	Formel	Mol-Gew.	ber. N	gef. N
Äthoxy-	$C_{11}H_{13}NO_3$	207,1	6,76	6,53
n-Propoxy-	$C_{12}H_{15}NO_3$	221,3	6,33	6,11
n-Butoxy-	$C_{13}H_{17}NO_3$	235,3	5,95	5,93
i-Pentoxy-	$C_{14}H_{19}NO_3$	249,3	5,62	5,79

Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen denen der Methoxyverbindung. Mit konz. Schwefelsäure tritt in allen Fällen violette Halochromie auf. Die Substanzen färben sich nach längerem Stehen gelb bis rot. Sie erzeugen auf der Zunge kurzes schmerzhaftes Brennen.

#### Verseifung von 2-[5-Methoxymethyl-furfuryliden-(2)]-3-hydroxypropionitril

7,2 g 2-[5-Methoxymethyl-furfuryliden-(2)]-3-hydroxy-propionitril wurden mit 50 ml 25proz. Kalilauge 18 Stunden unter Rückfluß gekocht. Es entwich viel Ammoniak. Anschließend wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die tiefbraune Lösung

ausgeäthert. Der Extrakt wurde getrocknet und nach Verjagen des Äthers vorsichtig im Vakuum destilliert. Es gingen nur wenige Tropfen über, die bei starker Kühlung erstarrten, bei Raumtemperatur aber wieder flüssig wurden. (Acrylsäure schmilzt bei  $+13^{\circ}$ .) Sie reagierten sauer, entfärbten sofort sodaalkalische Permanganatlösung und rochen essigsäureähnlich. Aus dem weitgehend verharzten Destillationsrückstand wurde durch wiederholtes Auskochen mit Benzin ein gelbes Öl erhalten, das nach längerem Stehen im Kühlschrank zum Teil kristallisierte: Fp.  $60^{\circ}\text{C}$ . Die Kristalle erwiesen sich als 5-Methoxymethylbrenzschleimsäure, Fp.  $67,5\text{--}68,5^{\circ}$ .

### Verseifung von 2-[5-Äthoxymethyl-furfuryliden-(2)]-3-hydroxypropionitril

Analog der Methoxyverbindung. Neben Ammoniak und Acrylsäure konnte aus den Benzinauszügen des harzigen Rückstandes in sehr geringer Menge 5-Äthoxymethylbrenzschleimsäure isoliert werden.

### 2-[5-Methoxymethyl-furfuryliden-(2)]-3-methoxy-propionitril

#### a) Aus 2-[5-Methoxymethyl-furfuryliden-(2)]-3-hydroxy-propionitril

7,7 g (0,04 Mol) dieser Verbindung wurden mit 8 ml 16proz. Natriummethylatlösung und 40 ml wasserfreiem Methanol versetzt und 35 Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde mit Essigsäure neutralisiert, der Alkohol im Vakuum abgedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Äther extrahiert. Der gewaschene und getrocknete Ätherauszug lieferte bei der Destillation als Hauptprodukt 2,5 g (30,3%) 2-[5-Methoxymethylfurfuryliden-(2)]-3-methoxy-propionitril,  $K_{p,0,15}$   $113\text{--}117^{\circ}$ . Es wurde für die Analyse noch zweimal destilliert:  $K_{p,0,4}$   $116\text{--}119^{\circ}$ ;  $n_D^{20}$  1,5113; fast farblose, schwach getrübbte Flüssigkeit von etwas fruchtartigem Geruch. Färbte sich bei längerem Stehen braun und ergab mit konz. Schwefelsäure violette Halochromie.

$C_{11}H_{13}NO_3$  (207,2) ber.: N 6,76; gef.: N 6,85.

#### b) Durch Umsetzung von 5-Methoxymethyl-furfurol mit Äthylencyanhydrin

28 g (0,2 Mol) 5-Methoxymethyl-furfurol wurden mit 14,2 g (0,2 Mol) Äthylencyanhydrin<sup>14)</sup>, 25 ml absolutem Methanol und 15 ml 17proz. Natriummethylatlösung vermischt und 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Stehen über Nacht und Neutralisieren mit Essigsäure wurde der überschüssige Alkohol im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Äther extrahiert. Die Destillation des gewaschenen und mit Natriumsulfat getrockneten Ätherauszuges ergab als Hauptprodukt 4 g (9,7%) 2-[5-Methoxymethyl-furfuryliden-(2)]-3-methoxy-propionitril vom  $K_{p,0,5}$   $114\text{--}119^{\circ}$ . Für die Analyse wurde es noch einmal destilliert:  $K_{p,0,3}$   $112\text{--}115^{\circ}$ ;  $n_D^{20}$  1,5228.

$C_{11}H_{13}NO_3$  (207,2) ber.: N 6,76; gef.: N 6,56.

Zwischen  $K_{p,0,1}$   $150\text{--}190^{\circ}$  ging ein weiteres, rotgelbes dickes Öl über, aus dem aber kein reiner Stoff isoliert werden konnte.

### 2-[5-Äthoxymethyl-furfuryliden-(2)]-3-äthoxy-propionitril

Analog der Methoxy-Verbindung durch 90stündiges Kochen von 10,3 g (0,05 Mol) 2-[5-Äthoxymethyl-furfuryliden-(2)]-3-hydroxy-propionitril in 60 ml Äthanol mit 5 ml

<sup>14)</sup> Org. Syntheses, Coll. Vol. I, 256.

58proz. Triton B-Lösung: 3,1 g (26,4%),  $Kp_{0,2-0,3}$  122—135°, neben 2,0 g des Ausgangsstoffes.

Die Feindestillation ergab:  $Kp_{0,1}$  121—122°;  $n_D^{20}$  1,5183; fast farbloses, etwas fruchtartig riechendes Öl. Es wurde bei längerem Aufbewahren gelb bis braun.

$C_{13}H_{17}NO_3$  (235,3) ber.: N 5,95; gef.: N 5,97.

### 2-[5-Chlormethyl-furfuryliden-(2)]-3-chlor-propionitril

a) Aus 2-[5-Alkoxymethyl-furfuryliden-(2)]-3-hydroxy-propionitrilen

Beispiel: In die Mischung aus 8,5 g (0,05 Mol) 2-[5-Methoxymethyl-furfuryliden-(2)]-3-hydroxy-propionitril und 50 ml mit Chlorwasserstoff gesättigtem Äthanol wurde unter lebhaftem Rühren ein mäßig starker Chlorwasserstoffstrom geleitet. Die zunächst tiefrote Mischung verfärbte sich schnell über grün nach schwarzgrün. Nach 30 Minuten wurde das Einleiten unterbrochen, die Lösung 5 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erwärmt und darauf eine halbe Stunde nachgerührt. (Am Ende der Reaktion muß die Lösung noch schwarzgrün aussehen. Ist die Farbe des Kolbeninhaltes braun bis schwarz, so hat schon eine zu weit gehende Reaktion stattgefunden.) Die Lösung wurde durch Erhitzen im Vakuum vom Chlorwasserstoff und Alkohol befreit und die zurückbleibende schwarze Schmiere viermal mit je 50 ml Äther extrahiert. Die Extrakte wurden mit 5proz. eiskalter Natriumbicarbonatlösung und anschließend mit Eiswasser gewaschen und getrocknet. Nach Verjagen des Äthers hinterblieben 8,5 g rotbraunes Öl, welches nach einiger Zeit bei Raumtemperatur zum größten Teil erstarrte: 5,0 g (52,6%) nach Abpressen auf Ton, Fp. 70 bis 73°, bzw. 3,3 g farblose Nadeln, Fp. 78°, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzin. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig und Dioxan; löslich in heißem Benzin und Tetrachlorkohlenstoff; wenig löslich in kaltem Petroläther. Die Verbindung reagiert neutral, entfärbt Kaliumpermanganatlösung, ergibt mit salpetersaurer Silbernitratlösung in der Kälte eine Trübung. In der Hitze fällt Silberchlorid aus. Die Substanz erzeugt auf der Haut schwaches, auf der Zunge schmerzhaftes Brennen.

$C_9H_7Cl_2NO$  (216,1) ber.: Cl 32,81; gef.: Cl 32,63.

b) Aus 2-[5-Methoxymethyl-furfuryliden-(2)]-3-methoxy-propionitril

Durch 5stündiges Einleiten von HCl-Gas in ein Gemisch aus 0,9 g des Methoxypropionitrils und 10 ml Äthanol, wie bei a) beschrieben: Rohausbeute 0,3 g (32%); Fp. der Kristalle nach zweimaligem Umkristallisieren: 77°.

### 2-[5-Brommethyl-furfuryliden-(2)]-3-brom-propionitril

Analog der Dichlorverbindung aus 2,9 g 2-[5-Methoxymethyl-furfuryliden-(2)]-3-hydroxy-propionitril und 20 ml äthanolischer Bromwasserstoffsäure. Ausbeute 1,8 g (39,3%), Fp. 95—100°. Für die Analyse wurde fünfmal aus Benzin (90°) und zweimal aus n-Hexan umkristallisiert: Fp. 113,5—114°; farblose Nadeln. Die Substanz war aber offenbar noch nicht ganz rein. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen denen des Dichlorproduktes.

$C_9H_7Br_2NO$  (305,0) ber.: Br 52,40; gef.: Br 51,60.

### 2-[5-Piperidinomethyl-furfuryliden-(2)]-3-piperidino-propionitril

2,2 g (0,01 Mol) 2-[5-Chlormethyl-furfuryliden-(2)]-3-chlor-propionitril wurden in 60 ml absolutem Äther gelöst und mit 4,25 g (0,05 Mol) Piperidin versetzt. Nach 10stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde noch 2 Stunden unter Rückfluß gekocht, vom Piperidin-

hydrochlorid (2,3 g = 95,8%) abgesaugt, der Äther und das überschüssige Piperidin im Vakuum bei 100° abdestilliert und die gelbbraune Base, gelöst in 50 ml absolutem Äther, durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff unter Feuchtigkeitsausschluß als Hydrochlorid gefällt. Das schwach gelb gefärbte, sehr hygroskopische Salz wurde schnell abgesaugt, mit absolutem Äther gewaschen und aus Dimethylformamid umkristallisiert: Farblose Blättchen; Fp. 221° (Z). Die Anästhesieprüfung durch Zungentest verlief negativ.

$C_{19}H_{29}Cl_2N_3O$  (386,4) ber.: N 7,25; gef.: N 7,18 (Basenstickstoff nach<sup>15</sup>)).

### 2-[5-Diäthylaminomethyl-furfuryliden-(2)]-3-diäthylamino-propionitril

Analog der Piperidin-Verbindung aus 2,2 g (0,01 Mol) Dichlorprodukt und 3,65 g (0,05 Mol) Diäthylamin (Ausbeute an Diäthylaminhydrochlorid: 1,95 g = 89%). Das gelb gefärbte Dihydrochlorid des 2-[5-Diäthylaminomethyl-furfuryliden-(2)]-3-diäthylamino-propionitrils ist sehr hygroskopisch. Es ließ sich nicht umkristallisieren.

Die Anästhesieprüfung durch Zungentest verlief negativ.

$C_{17}H_{29}Cl_2N_3O$  (362,4) ber.: N 7,73; gef.: N 7,60 (Basenstickstoff).

### 2-[5-Rhodanomethyl-furfuryliden-(2)]-3-rhodano-propionitril

Die Lösung von 1,08 g (0,005 Mol) 2-[5-Chlormethyl-furfuryliden-(2)]-3-chlor-propionitril in 10 ml Aceton wurde mit 1 g Kaliumrhodanid (~0,01 Mol) und einigen Tropfen Wasser versetzt. Nach etwa einstündigem Kochen wurde das ausgeschiedene KCl abgesaugt und das Filtrat eingengt. Es verblieb ein brauner Sirup, der alsbald erstarrte: 1,1 g (83,3%). Zur Umkristallisation wurde der Stoff in wenig Methanol gelöst. Nach Zugabe von Äther-Benzin (3:1) schieden sich schwach gelb gefärbte Nadeln aus. Fp. (nach viermaligem Umkristallisieren) 87—88°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Dimethylformamid; weniger gut löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Äther; schwer löslich in Benzin und Petroläther.

$C_{11}H_7N_3OS_2$  (261,3) ber.: N 16,08; gef.: N 16,11.

### 2,5-Bis-[\beta-benzoyl-vinyl]-furan

Zur Lösung von 1 g Furandialdehyd-(2,5) und 2 g Acetophenon in 10 ml Äthanol wurden langsam unter Kühlung 10 ml 10proz. Natronlauge getropft. Das dabei ausfallende gelbe Produkt wurde nach halbstündigem Stehen abgesaugt, mit wenig kaltem Äthanol gewaschen und getrocknet: 2,5 g (94,5%), gelbe Nadeln, Fp. 163,5—164° (A.), leicht löslich in Dimethylformamid und in der Wärme in Chloroform, Benzol und Dioxan, schwerer löslich in Aceton und Äthanol, schwer löslich in Äther, Benzin und Wasser.

$C_{22}H_{16}O_3$  (328,4) ber.: C 80,47; H 4,91;  
gef.: C 80,50; H 5,04.

<sup>15</sup>) W. KELLER u. P. WEISS, Pharmazie **12**, 462 (1957).

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

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1964.