448. R. Heuck: Ueber die Condensation von aromatischen Aldehyden mit Cyanacetamid, Malonamid und Malonitril.

(Eingegangen am 29. Juli.)

Während seit längerer Zeit bekannt ist, dass die Wasserstoffe der Methylengruppe durch den Aldehydrest ersetzbar sind, wenn das Methylen mit zwei Carbonylen, zwei Carboxylen oder zwei Carboxäthylen — nach Ogialoro¹⁾ auch mit einem Phenyl und einem Carboxyl und nach V. Meyer²⁾ mit einem Phenyl und einem Cyan — direct verbunden ist, haben neuerdings Carrick³⁾, Fiquet⁴⁾ und Bechert⁵⁾ nachgewiesen, dass dasselbe auch für solche Methylengruppen gilt, welche direct mit einem Cyan und einem Carboxyl oder Carboxäthyl oder Cyanmethylen: $\text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ verbunden sind.

Es schien mir nicht ohne Interesse zu versuchen, ob diese Vertretbarkeit der Methylenwasserstoffe auch dann noch gilt, wenn das Methylen mit einer Cyan- und einer Säureamid- oder mit zwei Cyan- oder mit zwei Säureamidgruppen verbunden ist.

Es gelang mir nun leicht festzustellen, dass sich Cyanacetamid: $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CONH}_2 \end{smallmatrix}$ mit aromatischen Aldehyden (Benzaldehyd und Furfurol) nach dem Schema:

gut condensirt. Hierbei war nun aber der Einwand möglich, dass der Aldehydrest nicht die Methylenwasserstoffe, sondern die Wasserstoffe der Säureamidgruppe ersetzt, da ähnliche Reactionen bereits länger bekannt sind, z. B. aus Benzaldehyd und Acetamid die Verbindung $(\text{CH}_3 \cdot \text{CONH})_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ sich bildet.

Den Beweis, dass in den von mir beobachteten Reactionen die Methylen- und nicht die Säureamidwasserstoffe ersetzt werden, habe ich auf zweierlei Weise geführt:

1. Indem ich in dem Reactionsproduct von Furfurol oder Benzaldehyd auf Cyanacetamid die intacte Säureamidgruppe nachwies. Dies geschah sowohl durch Ueberführung der Säureamid- in die Cyangruppe (durch Wasserentziehung mittels Phosphorpentachlorid), als auch durch Verseifung der Säureamid- zur Carboxylgruppe, die ohne Spaltung des Moleküls verläuft.

2. Dadurch, dass ich die nach 1) dargestellten Verbindungen mit 2CN-Gruppen auch aus Malonitril und Furfurol resp. Benzaldehyd erhielt.

Ferner ist es mir noch geglückt, auch das Malonamid in derselben Weise zu condensiren und aus letzterer Verbindung direct Furalmalon-

¹⁾ Gazz. chim. Ital. 1878, 429.

²⁾ Diese Berichte 21, 355.

³⁾ Journ. prakt. Chem. 45, 500.

⁴⁾ Ann. Chim. Phys. [6] 29, 433.

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. 50, S. 6.

amid: $C_4H_3O \cdot CH : C(CONH_2)_2$ darzustellen, dessen Constitution ich in ähnlicher Weise, wie oben bewiesen habe.

α -Cyan- β -furfuracrylsäureamid, $C_4H_3O \cdot CH : C \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CONH}_2 \end{smallmatrix}$.

Gleiche Moleküle Furfurol (5 g) und Cyanacetamid, (4.5 g) werden erhitzt, bis alles Amid geschmolzen ist, worauf die Masse unter Entwicklung von Wasserdämpfen bald aufzukochen beginnt. Da jedoch die Reaction durch Erwärmen allein nicht völlig beendet wird, so kühlt man ab und setzt, sobald sich das erste Kryställchen zeigt, ca. 0.01 g Natrium, in 1—2 cem abs. Alkohol gelöst, hinzu. Die Lösung erhitzt sich von selbst noch einmal und ist nach einer Viertelstunde zu einer vollkommen festen Krystallmasse erstarrt. Aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Blutkohle umkrystallisirt, bildet das Product schwach gelbliche, glänzende Nadeln von Schmp. 156° . Es ist sehr wenig in kaltem Wasser, Benzol oder Chloroform, leichter in Alkohol löslich, in Aether und Ligroin unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_8H_5N_3O_2$.

Procente: C 59.26, H 3.70, N 17.28.

Gef. » » 58.95, » 3.87, » 17.63.

Die Ausbeute betrug 85 pCt. der theoretischen.

α -Cyanzimmtsäureamid, $C_6H_5 \cdot CH : C \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CONH}_2 \end{smallmatrix}$

wurde ganz analog dargestellt. Aus 60 pCt. Alkohol erhält man weisse derbe rhombische Prismen, aus 10 procentigem Alkohol lange seidenglänzende Nadeln, die identisch sind und beide bei 123° schmelzen. Sie sind in Alkohol und Chloroform leichter, in Wasser schwerer löslich als das obige Furalderivat.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8N_2O$.

Procente: C 69.76, H 4.65, N 16.27.

Gef. » » 69.35, » 4.76, » 16.30.

Bei Anwendung von 2 Mol. Cyanacetamid auf 1 Mol. Benzaldehyd resp. Furfurol entstehen dieselben Producte, indess natürlich mit schlechterer Ausbeute.

Furalmalonitril, $C_4H_3O \cdot CH : C \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$.

Gleiche Moleküle des Furfurcyanacrylsäureamids (4 g) und Phosphor-pentachlorid (5 g) wurden im Reagenzglas über freier Flamme erhitzt, so lange noch Salzsäuregas entwich. Nach dem Erkalten erstarrte die dunkelgrün gefärbte Lösung zu einer festen Masse, die mit Wasser verrieben und nach dem Trocknen aus heissem Ligroin umkrystallisirt wurde. Man erhält daraus gelbe Blättchen oder Nadeln, die gleichen Schmp. 76° zeigen und in Wasser unlöslich, in Alkohol, Benzol, Chloroform leicht löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_8H_4N_2O$.

Procente: C 66.66, H 2.76, N 19.44.

Gef. » » 66.34, » 3.03, » 19.01.

Die Reaction verläuft daher nach folgender Gleichung:

Die Substanz giebt mit alkoholischem Kali eine intensiv blaue, bald durch Violet in Roth und Braun übergehende, mit alkoholischem Ammoniak eine kirschrothe unbeständige Farbenreaction. Um die Constitution dieser Verbindung als Furalmalonitril zu beweisen, wurde versucht, sie durch Condensation von Furfurol und Malonitril darzustellen. Dies gelingt, wenn man einer Mischung gleicher Moleküle Furfurol und Malonitril eine Spur Natrium in absolutem Alkohol gelöst zusetzt, worauf die Masse unter Wärmeentwicklung alsbald erstarrt. Die so erhaltene Verbindung krystallisirt aus Ligoïn in gelben Nadeln, die bei 76° schmelzen, und ist mit der vorstehenden in allen Eigenschaften identisch. Da die so erhaltene Verbindung ihrer Bildungsweise nach nur noch die Constitution $C_4H_3O \cdot CH : C \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$ besitzen kann, so kommt diese Formel auch der aus Cyanfurfuracrylsäureamid durch Wasserentziehung mittels Phosphorpentachlorid entstehenden Verbindung zu, und ist demnach in dem Cyanfurfuracrylsäureamid die Anwesenheit einer intacten Säureamidgruppe und dessen Formel als $C_4H_3O \cdot CH : C \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CONH}_2 \end{smallmatrix}$ bewiesen.

Benzalmalonitril, $C_6H_5 \cdot CH : C(CN)_2$

wurde in ganz gleicher Weise aus obigem α -Cyanzimmtsäureamid und Phosphorpentachlorid einerseits, und mittels Condensation von Benzaldehyd und Malonitril mit wenig Natriumalkoholat andererseits gewonnen. Beide Präparate waren identisch. Benzalmalonitril krystallisirt aus heissem Ligoïn in glänzenden weissen langen Nadeln vom Schmp. 87° . Es hat dieselben Lösungsverhältnisse, zeigt aber nicht die Farbenreactionen des Furalmalonitrils. Seine mit Ligoïn und Wasser etwas flüchtigen Dämpfe reizen auf das Empfindlichste die Augen- und Nasenschleimhäute.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6N_2$.

Procente: C 77.92, H 3.89, N 18.18.

Gef. » » 77.67, » 4.09, » 18.18.

Der Beweis für die obige Constitution des Cyanfurfuracrylsäureamids wurde noch auf mehrfache andere Weise geführt; zunächst von der leicht zugänglichen Cyanfurfuracrylsäure aus, welche zuerst

Bechert¹⁾ und dann auch ich²⁾ vor einiger Zeit beschrieben haben, indem dieselbe durch das Cyanfurfuracrylsäurechlorid in das Amid verwandelt wurde. Zur Darstellung des

Cyanfurfuracrylsäurechlorids, $C_4H_3O \cdot CH : C \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{COCl} \end{smallmatrix}$

wurden gleiche Moleküle von Cyanfurfuracrylsäure (5 g) und Phosphor-pentachlorid (6.5 g) in 30 g Benzol bis zur Auflösung erwärmt, nach dem Erkalten das Benzol über Paraffin und Natronkalk verdunstet, der Rückstand mit kaltem Wasser verrieben, auf Porzellan getrocknet und darauf aus Lignoïn umkrystallisirt. Das Cyanfurfuracrylsäurechlorid bildet feine gelbe Nadeln vom Schmp. 79°; es ist in Aether, Chloroform, Benzol und heissem Lignoïn leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_8H_4NO_2Cl$.

Procente: Cl 19.55.

Gef. » » 19.31.

Beim Stehen oder Erwärmen mit Wasser geht es mit Leichtigkeit wieder in die Cyanfurfuracrylsäure, mit Alkohol in den Cyanfurfuracrylsäureester über. Leitet man in die ätherische Lösung des Säurechlorids trocknes Ammoniakgas, so fällt ein gelber Niederschlag, der, nach dem Verdunsten des Aethers, aus heissem Wasser in denselben schönen glänzenden Nadeln vom Schmp. 156° erhalten wurde, wie das direct aus Furfurol und Cyanacetamid dargestellte Amid, mit dem es vollständig identisch ist.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2O_2$.

Procente: N 17.28.

Gef. » » 17.00.

Nachdem auch auf diesem Wege die Constitution des Cyanfurfuracrylsäureamids bewiesen war, gelang es mir endlich auch noch die Verseifung zur Cyanfurfuracrylsäure zu bewerkstelligen. Das Mittel hierzu fand ich in einer Schwefelsäure, welche aus 1 Th. H_2SO_4 und 3 Th. H_2O gemischt war. Kocht man Cyanfurfuracrylsäureamid mit der etwa 8 fachen Menge dieser Schwefelsäure, so löst es sich anfangs auf; nach Verlauf von 20 Minuten bildet sich unter Dunkelfärbung ein reichlicher Niederschlag. Nach ca. $\frac{3}{4}$ stündigem Sieden lässt man erkalten, filtrirt ab und schüttelt den Niederschlag mit Sodalösung durch, wobei nur ein geringer Theil ungelöst bleibt. Aus dieser Lösung scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure ein gelber Niederschlag aus, der sich als Cyanfurfuracrylsäure (Schmp. 218°) erwies.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 50, S. 16.

²⁾ Diese Berichte 27, 2626. Die dort von mir als noch nicht ganz aufgeklärt erwähnte Acetylverbindung der Cyanfurfuracrylsäure erwies sich bei näherer Untersuchung als ein gemischtes Anhydrid von Cyanfurfuracrylsäure und Essigsäure, da sie mit Wasser mit grosser Leichtigkeit, ja schon beim Stehen an der Luft sich unter Spaltung in diese Säuren zersetzte.

Versuche mit Alkalien, diese Verseifung zu bewerkstelligen, führten nicht zum Ziel. Dagegen erhielt ich nach kurzer Einwirkung von 1 Mol. Kalilauge auf 1 Mol. Cyanfurfuracrylsäureamid in wässriger Lösung bei 50 — 60° und Fällen mit Schwefelsäure eine Verbindung, die aus Wasser in derben kurzen weissen Nadeln krystallisirt, unscharf bei 150° schmilzt und die gleiche chemische Zusammensetzung zeigt, wie das Cyanfurfuracrylsäureamid.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2O_2$.

Procente: C 59.26, H 3.70, N 17.28.

Gef. » » 58.89, » 3.79, » 16.98.

Diese Verbindung unterscheidet sich jedoch von dem isomeren Cyanfurfuracrylsäureamid dadurch, dass sie sich leicht in verdünnten Alkalien löst, auf Zusatz von Säuren unverändert ausfällt, und beim Kochen mit 35 proc. Schwefelsäure nicht die Cyanfurfuracrylsäure, sondern als ein Spaltungsproduct Furfurol liefert. Auf 160° erwärmt, geht sie wieder in das Cyanfurfuracrylsäureamid über. Die Aufklärung ihrer Constitution ist bisher nicht gelungen.

Die grosse Leichtigkeit, mit der Cyanacetamid mit Aldehyden condensirt, veranlasste mich, auch Malonamid, $CH_2(CONH_2)_2$, auf Aldehyde einwirken zu lassen.

Furalmalonamid, $C_4H_3O \cdot CH:C(CONH_2)_2$. 3 g Furfurol und 3 g Malonamid werden innig gemischt, auf ca. 50° erwärmt und mit einer Lösung von 0.01 g Natrium in 2 ccm absol. Alkohol versetzt. Unter kräftigem Umrühren erstarrt das Ganze nach wenigen Minuten zu einer festen Masse. Aus 50 proc. Alkohol erhält man derbe weisse Krystalle, die bei 200° schmelzen. Das Furalmalonamid ist in Eisessig leicht, in Alkohol und Wasser ziemlich schwer, in Benzol, Chloroform und Ligoïn unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2O_3$.

Procente: C 53.33, H 4.44, N 15.55.

Gef. » » 52.93, » 4.63, » 15.30.

Die Ausbeute beträgt 75 pCt. der theoretischen ¹⁾.

Zur Ermittlung der Constitution wurde auch hier wieder Furalmalonamid mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid vorsichtig und bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung erhitzt und der dunkel gefärbte Rückstand mit Ligoïn ausgekocht. Bei dem Verdunsten des Letzteren

¹⁾ Furfuralmalonylamid will bereits Marckwald (diese Berichte 21, 1082) aus Furfuralmonsäureester und Ammoniak dargestellt haben. Den Schmelzpunkt seiner Substanz giebt er zu 180° an. Die Zusammensetzung berechnet er irrthümlich nach der Formel $C_8H_5O_5N_2$ statt $C_8H_5O_3N_2$, mit dieser unrichtigen Formel stimmt dann der von ihm einzig bestimmte Stickstoffgehalt überein. Marckwald's Furfuralmalonylamid dürfte daher nicht diese Verbindung, wahrscheinlich überhaupt keine reine Verbindung gewesen sein, wie mir auch eine Wiederholung seines Versuchs wahrscheinlich machte.

schieden sich gelbe Nadelchen aus, die bei 76° schmolzen und sich als Furalmalonitril, $C_4H_5O \cdot CH:C(CN)_2$ erwiesen; die Ausbeute ist nur gering.

Eine Verseifung zur Furalmalonsäure gelang weder mit Alkalien noch mit Säuren, da immer Spaltung in Furfurol und Malonsäure eintrat.

Benzalmalonamid, $C_6H_5 \cdot CH:C(CONH_2)_2$. Für die Condensation von Benzaldehyd und Malonamid erwies sich alkoholisches Kali als unzweckmässig. Lässt man dagegen je 2 g Benzaldehyd und Malonamid, in möglichst wenig 50 proc. Alkohol gelöst, und mit 2 bis 3 Tropfen conc. Natronlauge versetzt, 1—2 Tage stehen, so scheidet sich allmählich ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, der sich auf Zusatz von Wasser vermehrt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt die Verbindung bei $189-190^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_2$.

Procente: N 14.74.

Gef. » » 14.77.

Wie die Kohlenwasserstoffbestimmung zeigte, war die Verbindung noch nicht ganz rein, auch war die Ausbeute noch mangelhaft. Dagegen geht die Verbindung, zum Beweise ihrer Constitution, mit Phosphorpentachlorid leicht in das Benzalmalonitril, $C_6H_5 \cdot CH:C(CN)_2$, Schmp. 86° über.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

449. R. Heuck: Ueber einige nitrirte Furfurderivate.

(Eingegangen am 29. Juli.)

Ein Nitrofurfurnitroäthylen und daraus Nitrobrenzschleimsäure hat Prieb's¹⁾ vor 10 Jahren dargestellt und zugleich eine ausführliche Abhandlung über diesen Gegenstand angekündigt, die aber bisher nicht erschienen ist. Andere nitrirte Furfurderivate sind bisher nicht erhalten worden. Da derartige Nitrokörper für den Parallelismus von Furfur- und Benzolverbindungen von Wichtigkeit sind, habe ich mit den Derivaten der Furalmalonsäure einige Nitrirungsversuche angestellt, deren Resultate ich hier mittheilen will.

Nitrocyanfurfuracrylsäureester,

In 15 g conc. Salpetersäure [1.48] wurden unter Abkühlung 4 g gepulverten Cyanfurfuracrylsäureesters in kleinen Portionen eingetragen

¹⁾ Diese Berichte 18, 1362.