

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

- Vogel, H. W. Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe. Anleitung zur Benutzung der Spectralapparate in der qualitativen und quantitativen chemischen Analyse organischer und anorganischer Körper, im Hüttenwesen, bei der Prüfung von Mineralien, Farbstoffen, Arzneimitteln, Nahrungsmitteln, bei physikalischen und physiologischen Untersuchungen etc. Nördlingen 1877. (Vom Verf.).
- Pedro N. Arata. Contribucion al estudio del Tannino de la Yerba-Mate (Ilex Paraguensis). Buenos Aires 1877. (Vom Verf.).
- Kerl, Bruno. Repertorium der technischen Literatur. Dritte Lieferung. (1869 bis 1873). Leipzig 1877. (Vom Verf.).
- Allgemeine Chemiker-Zeitung, No. 24, 25.
- Der Naturforscher. No. 23, 24.
- Der Technolog; Zeitschrift für Fabrikanten, Apotheker, Gewerbetreibende, sowie für Land- und Hauswirthschaft. Herausg. von F. W. Artus. Jena 1877.

Im Austausch:

- Justus Liebig's Annalen der Chemie, Bd. 187, Heft 2 und 3.
- Chemisches Centralblatt No. 24, 25.
- Deutsche Industriezeitung No. 24, 25.
- Journal für praktische Chemie, No. 8, 9, 10.
- Sitzungsberichte der Kgl. Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München. 1877. Heft 1.
- Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt, No. 8.
- Atti della R. Accademia dei Lincei. Fasc. 6, Maggio.
- Bulletin de l'Académie royale de Belgique, No. 4.
- Bulletin de la Société chimique de Paris, No. 12.
- Chemical News, No. 916.
- Journal der Russischen chemischen Gesellschaft, No. 5.
- Revue scientifique, No. 51 und 52.
- Transactions of the American Institute of Mining Engineers. Vol. I, II, III.

Durch Kauf:

- Dingler's polytechnisches Journal, Bd. 224, Heft 4, 5.
- Comptes rendus, No. 23, 24, 25.

Der Schriftführer:

Eug. Sell.

Der Vorsitzende:

A. W. Hofmann.

## Mittheilungen.

### 304. Robert Schiff: Ueber Furfuramid und Furfurin.

(Eingegangen am 18. Juni; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

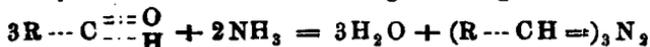
Es ist schon seit langer Zeit bekannt, dass die Ammoniakderivate einer gewissen Klasse von Aldehyden fähig sind sich unter dem Einflusse der Wärme oder kochender alkalischer Lösungen in gleichzusammengesetzte Körper umzuwandeln, welche jedoch eine viel bedeutendere Stabilität und überhaupt von denen der ursprünglichen Verbindungen völlig verschiedene Eigenschaften besitzen. Der Mechanismus dieser Molekularumwandlung ist uns noch ein durchaus

räthselhafter und werden wir denselben nicht verstehen lernen, bevor nicht die Anfangs- und Endprodukte dieser Reactionen genauer auf ihre Constitution geprüft sein werden.

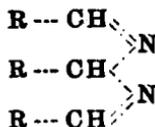
Diese Umwandlung eines weniger beständigen in ein isomeres beständigeres Produkt steht im Bereiche der Chemie durchaus nicht vereinzelt da. Von ähnlichen Reactionen kennen wir den Uebergang von Hydrazobenzol in Benzidin, von Methylanilin in Toluidin etc.

In welcher Beziehung nun diese Reactionen zu den oben ange deuteten molekularen Umlagerungen stehen, muss ein eingehendes Studium der Hydramide und ihrer Isomeren lehren.

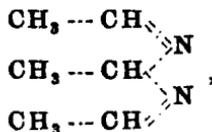
Die Hydramide entstehen nach folgender allgemeinen Gleichung



Und die ihnen bisher allgemein zuerkannte Constitutionsformel ist folgende



Ein völlig analoge Constitution wird auch für das Hydracetamid angenommen



weil seine Bildungsweise mit der der Hydramide eine grosse Aehnlichkeit hat. Nun ist aber wohl zu bemerken, dass die Hydramide wie Hydrobenzamid, Furfuramid etc. Säuren gegenüber durchaus unbeständig sind, während das Hydracetamid mit starken Mineralsäuren zwei Reihen von Salzen zu liefern im Stande ist, wesshalb die Annahme einer so durchaus analogen Constitution des Hydrobenzamids einerseits und des Hydracetamids andererseits wohl gewagt erscheinen möchte.

Ich kann mir vorerst nicht erlauben, in Betreff der Constitution der Hydramide und ihrer Isomeren irgend welche Ansicht auszusprechen, da meine Versuche in dieser Richtung noch nicht weit genug vorgeschritten sind, jedoch möchte ich einen Theil des bis jetzt Festgestellten der Gesellschaft vorlegen um mir die Bearbeitung des in Angriff genommenen Feldes zu reserviren.

Als Material zu meinen Versuchen wählte ich das Furfuramid und Furfurin.

In der jüngst verflossenen Zeit ist die Frage nach der Constitution der Gruppe „Furfur“  $C_4H_3O$  wiederholt angeregt worden

und wurden für dieselben Formeln aufgestellt, welche von den bisher als wahrscheinliche betrachteten durchaus verschieden sind. Die vorliegenden Versuche wurden zwar, wie schon erwähnt, nicht zu dem Zwecke unternommen, die Bindungsverhältnisse der „Furfur“-Gruppe zu beleuchten, jedoch haben dieselben einige Resultate ergeben, welche wohl für jene Frage von Interesse sein könnten.

#### Darstellung des Furfuramids.

Der beste Weg dasselbe darzustellen, ist der schon von Townes<sup>1)</sup> angegebene.

Man überlässt wässriges Furfurol, mit seinem 5fachen Volume Ammoniakflüssigkeit vermischt, mehrerer Tage sich selbst und schüttelt das langsam festwerdende Gemisch häufig um. Man erhält auf diese Weise sehr leicht ein reines Produkt, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist mir bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_3$ .	Gefunden.
C	67.15	67.02
H	4.50	4.72.

Das reine Furfuramid schmilzt bei  $117^{\circ}C$ . ohne sich dabei zu zersetzen. Es besitzt im Allgemeinen die schon vom Entdecker beschriebenen Eigenschaften.

Trägt man das getrocknete Furfuramid in kochende, verdünnte Kalilauge ein, so entsteht Furfurin.

Von diesem giebt Townes in sehr unbestimmter Weise an, es schmelze unter  $100^{\circ}C$ ., während ich den Schmelzpunkt des reinen Furfurins bei  $116^{\circ}C$ . fand. Bei der Analyse des aus Weingeist umkrystallisirten Produkts erhielt ich folgende Zahlen

	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_3$ .	Gefunden.
C	67.15	66.8
H	4.5	4.74.

#### Einwirkung von Acetanhydrid auf Furfurin.

Furfurin löst sich bei gelindem Erwärmen leicht in Essigsäureanhydrid auf und beim Erkalten erstarrt das Gemenge zu einem weissen, krystallinischem Brei. Man setzt heisses Wasser zu um das überschüssige Anhydrid zu zerstören und krystallisirt das Produkt aus kochendem Alkohol um.

Man erzielt so eine weisse, flockige, kleinkrystallinische Masse, welche in Wasser unlöslich, und auch von Alkohol und Aether nur mässig aufgenommen wird.

<sup>1)</sup> Annalen 54, 52.

Es ist dies das Monoacetylfurfurin.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_2O_8 + C_2H_2O$	Gefunden.
C	65.8	65.72
H	4.51	4.72
N	9.03	9.2.

Nicht ohne Mühe gelang es mir von diesem Körper die vorstehende Analyse zu erzielen, da derselbe beim Verbrennen eine ungemein schwer zerstörbare Kohle hinterlässt, sodass ich bei zahlreichen Analysen etwas zu wenig Kohlensäure fand.

Das Acetylfurfurin ist ein äusserst beständiger Körper. Erst von schmelzendem Kali wird es zersetzt. Es bräunt sich bei  $240^{\circ}C$ . und bei  $250^{\circ}C$ . etwa zersetzt es sich völlig unter Schmelzung.

Die basischen Eigenschaften der Muttersubstanz sind völlig verloren gegangen, von verdünnten Säuren wird es nicht verändert, conc. Salpetersäure zerstört es.

Die Acetylgruppe ist unzweifelhaft an das Stickstoffatom getreten, jedoch scheint ein weiteres Wasserstoffatom daselbst nicht vorhanden zu sein; denn Jodäthyl und Jodmethyl wirken auf das Acetylfurfurin nicht weiter ein. In kochendem Xylol mit metallischem Natrium zusammengebracht wird es nicht verändert, salpetrige Säure ist ohne Einwirkung auf dasselbe. Die Annahme einer Imidgruppe ist daher wohl schwierig, dieselbe würde eine Amidgruppe im freien Furfurin voraussetzen, auf deren An- oder Abwesenheit ich in verschiedenster Weise prüfte.

Furfurin mit  $CS_2$  erwärmt und längere Zeit sich selbst überlassen, färbt sich röth, scheint aber nicht verändert zu werden.

Chloroform und alkoholische Kalilauge geben keine Spur eines den Carbylaminen vergleichbaren Körpers.

#### Furfurin und salpetrige Säure.

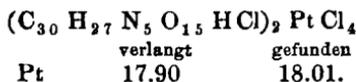
Setzt man zu einer wässrigen schwefelsauren Lösung von Furfurin eine Lösung von salpetrigsaurem Kali, so tritt anfangs keine Gasentwicklung auf. Nach einiger Zeit scheidet sich ein gelblicher, krystallinischer Körper aus, welcher in Wasser und Aether unlöslich ist, dagegen von Alkohol leicht aufgenommen wird. Zur Reinigung wurde derselbe in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Das so erhaltene Produkt schmilzt bei  $94-95^{\circ}C$ . zu einer rothen Flüssigkeit, es entspricht der Formel

	$C_{30}H_{27}N_5O_{15}$	
	Berechnet.	Gefunden.
C	51.64	51.71 51.69
H	3.88	4.28 — <sup>1)</sup>
N	10.04	9.85 —

<sup>1)</sup> Die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

Mit Salzsäure und Platinchlorid liefert es ein schönes, in breiten Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, das in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und Aether weniger löslich ist.

Die Formel



Mit ammoniakalischem Silbernitrat erhält man ein körniges, völlig lichtbeständiges Silberdoppelsalz. Denselben Körper  $C_{30} H_{27} N_5 O_{1.5}$  erhält man auch, wenn man eine alkoholische Lösung des schwefelsauren Furfurins mit gasförmiger salpetriger Säure sättigt. Schliesst man aber jede Spur von Feuchtigkeit aus und sättigt eine absolut ätherische Furfurinlösung mit  $N_2 O_3$ , so erhält man eine kleine Menge eines sehr zersetzlichen Körpers, welcher bei  $82^{\circ} C.$  sich dunkel färbt und hierauf langsam verkohlt. Ueber die Natur desselben kann ich vorerst nichts angeben.

Ueber die Constitution des Körpers  $C_{30} H_{27} N_5 O_{1.5}$  wage ich einstweilen noch nicht irgend welche Meinung zu äussern.

#### Furfuramid und salpetrige Säure.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Furfuramid verläuft in einer von der soeben beschriebenen völlig verschiedenen Weise, indem das Furfuramid in Furfurol und Ammoniakalsalz gespalten wird. Hierbei bleibt jedoch die Reaction nicht stehen. Die mit  $N_2 O_3$  gesättigte ätherische Lösung von Furfurol scheidet beim Steben nichts aus. Lässt man aber den Aether bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so tritt, sobald derselbe fast völlig verschwunden ist, eine heftige Reaction ein. Der rothe, syrupartige Rückstand erwärmt sich heftig, es entweichen Ströme von Stickoxyden und es hinterbleibt ein rothes Oel, welches unter der Luftpumpe noch tagelang Gase entwickelt, und endlich langsam zu einem harzigen Körper erstarrt, der ausgesprochene saure Eigenschaften besitzt. Ueber die Natur desselben kann ich vorerst nichts angeben.

Die hier beschriebenen Erscheinungen beobachtet man nur, wenn man sehr geringe Mengen Furfurols (3—4 Gr.) der Einwirkung der salpetrigen Säure unterwirft. Nimmt man dagegen etwas grössere Quantitäten (10 Gr. circa), so tritt ein sehr eigenthümliches Phänomen auf. Sobald nämlich in diesem Falle der Aether verdunstet ist, sieht man plötzlich eine fast meterhohe Flamme, begleitet von vielem Qualm, aus der Schaafe sich erheben. Dieselbe verschwindet sofort wieder und lässt ein hochaufgeblasenes Kohlengewebe zurück.

#### Nascirender Wasserstoff und Furfurin.

Eine Lösung von Furfurin in Eisessig wurde mit Eisenfeile versetzt und gelinde erwärmt.

Nachdem die Einwirkung etwa eine halbe Stunde gedauert hatte, wurde mit Wasser verdünnt, mit Kali gefällt, filtrirt und der Niederschlag mit siedendem Alkohol ausgezogen. Auf Zusatz von Wasser schied sich eine weisse, krystallinische Substanz aus, welche am Schmelzpunkt ( $116^{\circ}$  C.) und durch die Analyse als unverändertes Furfurin erkannt wurde.

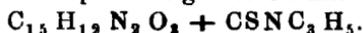
#### Einwirkung von Senfölen auf Furfurin

scheint nicht stattzufinden; denn weder bei Anwendung von Allylnoch von Phenylsenföl gelang es, eine neue Verbindung zu erzielen. Das wiedergewonnene Furfurin wurde durch den Schmelzpunkt ( $116^{\circ}$  C.) und durch die Analyse auf seine Identität geprüft.

	Berechnet.	Gefunden.
C	67.15	67.24
H	4.5	4.45.

#### Einwirkung von Senfölen auf Furfuramid.

1) Allylsenföl. Erhitzt man äquivalente Mengen von Allylsenföl und Furfuramid in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade, so scheidet sich beim Erkalten ein sehr schöner, in seidenartigen, weissen Nadeln krystallisirender Körper aus. Derselbe ist in Wasser unlöslich, von Alkohol wird er leichter, von Aether wenig aufgenommen. Diese Verbindung schmilzt bei  $118^{\circ}$  C. und zersetzt sich bei  $135^{\circ}$  C. cca. Sie entspricht folgender Formel:



	Berechnet.	Gefunden.
C	62.13	62.36
H	4.63	5.1.

2) Phenylsenföl. Aequivalente Mengen von Phenylsenföl und Furfuramid wurden in alkoholischer Lösung zusammen auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich eine schneeweisse, gut krystallisirte Verbindung aus, welche unlöslich in Wasser, in kaltem Alkohol wenig, in Aether ebenfalls nur wenig löslich ist. Dieselbe wurde mit Aether gewaschen und aus heissem Alkohol unkrystallisirt.

Die Zusammensetzung dieses Körpers entspricht der Formel:



	Berechnet.	Gefunden.	
C	62.71	62.8	62.89
H	4.51	4.92	4.72
S	7.6	7.94	—

Es gelingt nicht, dieser Verbindung das Molekül  $H_2O$  zu entziehen. Im Vacuum ändert sie ihre Zusammensetzung nicht, und bei

längerem Erhitzen auf 100° färbt sie sich dunkel, ohne jedoch bedeutend an Gewicht zu verlieren.

Aldehyde scheinen mit Furfuramid und Furfurin keine Verbindungen zu liefern, wenigstens habe ich stets die angewandten Substanzen unverändert aus dem Reaktionsgemisch isoliren können.

### Einwirkung von Brom auf Acetylfurfurin.

Bildung von Hexabromacetylfurfurin. Nachdem einige Vorversuche gezeigt hatten, dass die Reaction des Broms auf freies Furfurin in zu heftiger Weise verläuft, wählte ich statt dessen das äusserst beständige Acetylfurfurin und zwar wandte ich als Lösungsmittel Eisessig an, welcher dasselbe leicht löst. Zu einer kalten Lösung dieses Acetylfurfurins wurden 6 Aequivalente Brom langsam zugefügt und nach kurzem Stehen in kaltes Wasser gegossen. Während der Reaction erwärmte sich die Flüssigkeit nicht unbedeutend. Bromwasserstoffdämpfe wurden nicht beobachtet. Beim Eingiessen in Wasser schied sich eine beträchtliche Menge einer gelbweissen Substanz aus; die darüberstehende klare Flüssigkeit war durch eine geringe Menge überschüssigen Broms röthlich gefärbt.

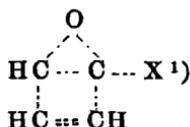
Der Niederschlag wurde abfiltrirt und so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis dasselbe ungefärbt und säurefrei ablief. Die so erhaltene Substanz bildet ein gelblichweisses Pulver, welches sich in Eisessig löst und durch Wasser daraus, obschon mit etwas gelberer Farbe, gefällt wird. In Alkohol löst es sich leicht, jedoch unter Zersetzung, indem das Lösungsmittel sich tief braun färbt und HBr aufnimmt.

Da sich also eine weitere Reinigung nicht bewerkstelligen liess, so wurde das gut ausgewaschene und sorgfältig getrocknete Produkt direct der Analyse unterworfen. Dieselbe zeigte, dass sich 6 Atome Brom an ein Molekül Acetylfurfurin angelagert hatten und somit das Produkt folgender Formel entspricht



	Berechnet.	Gefunden.
C	25.82	26.21
H	1.78	2.3
Br	60.08	60.5.

Es geht hieraus hervor, dass jede Gruppe „Furfur“ ( $C_4 H_3 O$ ) sich zweier Bromatome bemächtigt hat, was nach unserer Anschauungsweise eine sogenannte doppelte Bindung im Complexe  $C_4 H_3 O$  voraussetzt. Mehr als 6 Atome Brom in das Molekül einzuführen, ist mir bisher nicht geglückt; ein Umstand, welcher sehr gut mit der Formel harmonirt, welche ich schon seit längerer Zeit als Symbol der Gruppe „Furfur“ gebrauche; dieselbe ist folgende:



in dem Pyrrol an Stelle des Catoms die Gruppe  $\text{>NH}$  zu stehen kommen, deren Vorhandensein, und zugleich das Nichtvorhandensein einer  $\text{NH}_2$ -Gruppe noch nachzuweisen ist. Diesbezügliche Versuche habe ich schon in Gemeinschaft mit Hrn. M. Fileti begonnen und können wir schon jetzt mittheilen, dass Aldehyde, Senföle, Schwefelkohlenstoff auf Pyrrol ohne Einwirkung sind.

Ich möchte die Fachgenossen bitten, mir diesen Körper, ebenso wie das Furfuramid und Furfurin, noch auf einige Zeit überlassen zu wollen.

Rom, Istituto chimico, 14. Juni 1877.

### 305. O. Wallach und F. Oppenheim: Zur Kenntniss der Basen $\text{C}_n \text{H}_{2n-3} \text{Cl N}_2$ .

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 20. Juni; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Nachdem durch eine Reihe von Untersuchungen<sup>2)</sup> die Wechselwirkung, welche zwischen substituirten Säureamiden und Chlorphosphor stattfindet, ihrem Umfang nach in vorläufig ausreichender Weise festgestellt worden war, musste das Detailstudium der charakteristischsten bei jener Reaction entstandenen Endprodukte in Angriff genommen werden. Als wichtigste und interessanteste Glieder der neu entdeckten Verbindungen sind aber nach äusseren Eigenschaften sowohl wie chemischem Verhalten die Basen anzusehen, welche aus substituirten Oxamiden mit Leichtigkeit zu gewinnen sind und es wurde demnach die Untersuchung mit dem Chloroxaläthylin begonnen.

Diese ihren Eigenschaften nach schon ziemlich ausführlich beschriebene Base  $\text{C}_6 \text{H}_9 \text{Cl N}_2$  entsteht aus Diäthylloxamid in reichlicher Menge und zwar wurden an roher Base gewöhnlich 75 pCt. vom Gewicht des angewandten Diäthylloxamids gewonnen, was auch etwa dreiviertel der theoretischen Ausbeute entspricht. Zu dem früher schon Angegebenen sei hier ausserdem noch hinzugefügt, dass die

<sup>1)</sup> Diese Formel enthält zwar ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, während, wie ich mich überzeugt habe, das Furfuroloptisch inactiv ist. Es spricht dies jedoch nicht gegen jene Formel, da wohl, so weit unsere Kenntnisse reichen, jede optisch active Substanz ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, sich aber der Satz doch nicht herumdrehen lässt.

<sup>2)</sup> Annalen d. Chem. u. Pharm. 184, 1.