

Das Butylphenol ist eines der am leichtesten zu erhaltenden höhern Phenole. Die Ausbeute bei seiner Darstellung ist eine sehr gute, das Produkt alsbald rein und schön krystallisirt. Ich möchte mir das Studium desselben vorbehalten.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer, Juni 1881.

276. G. L. Ciamician und M. Dennstedt: Ueber das Furfurylamin.

(Eingegangen am 27. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit haben wir¹⁾ fast gleichzeitig mit Hrn. O. Wallach aus dem Pyromucamid das Furfuronitril dargestellt und daraus durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff eine neue Base, das Furfurylamin erhalten, das wir damals nur dürftig beschreiben konnten.

Wir haben uns inzwischen grössere Mengen dieser Substanz bereitet und sind jetzt im Stande, sie ausführlich zu beschreiben.

Die Darstellung des Furfurylamins ist eine sehr langwierige Operation, wenn die Ausbeute nicht allzu unbedeutend ausfallen soll. Wir haben nach mehrfachen Versuchen folgendes Verfahren angewendet, welches uns das beste erscheint.

Man vertheilt das Furfuronitril in eine Reihe von Kölbchen oder Fläschchen, welche mit einem nicht luftdicht schliessenden Korke versehen sind, so dass jedes davon ungefähr 2 g des Nitrils enthält, und fügt einen Ueberschuss von sehr verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) und die nothwendige Menge reines Zink hinzu. Nach zwei bis drei Wochen ist die Reduktion beendigt und man kann an die Gewinnung der Base schreiten.

Man giesst zu dem Ende den Inhalt von je 2 oder 3 Kölbchen in einen grossen Ballon, versetzt mit einem sehr starken Ueberschuss von festem, gepulvertem Aetzkali und destillirt im Dampfstrom.

Es geht nebst vielem Ammoniak ein in Wasser sehr leicht lösliches Oel über, welches auf folgende Art vom Wasser und Ammoniak getrennt wird.

Die wässrige Lösung wird mit Salzsäure neutralisirt und zur Trockene abgedampft. Der gelbgrüne Rückstand wird in wenig Wasser gelöst und mit so viel gepulvertem Kali versetzt, bis sich die Base ölförmig abzuschcheiden beginnt. Man schüttelt hierauf 4 oder 5 Mal mit Aether aus und lässt den ätherischen Auszug sehr langsam am Wasserbade verdunsten. Die grösste Menge des Ammoniaks bleibt dabei im Wasser gelöst.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1058.

Nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt das Furfurylamin als ein lichtgelb gefärbtes Oel, welches, nach dem Trocknen mit geschmolzenem Aetzkali, durch fraktionirte Destillation gereinigt wird.

Schon beim ersten Ueberjagen geht fast die ganze Flüssigkeit zwischen 140° und 150° über, nach vier- bis fünfmaligem Destilliren siedet die grössere Fraction constant bei 145—146° bei einem Barometerstand von 761 mm.

Die Analysen stimmen mit den für die Formel „C₅H₇NO“ berechneten Zahlen auf das Genaueste überein:

	Gefunden	Berechnet für C ₅ H ₇ NO
C	61.84	61.86 pCt.
H	7.23	7.21 -
N	14.46	14.44 -
O	—	16.49 -
		<hr/> 100.00 pCt.

Dampfdichte ¹⁾.

Gefunden	Berechnet
49.1	48.5

Das Furfurylamin ist eine farblose, stark lichtbrechende, ölige Flüssigkeit, die sich in jedem Verhältniss mit Wasser mischen lässt. Sie ist leichter als dieses. Nach längerem Stehen am Licht und an der Luft, färbt sich das Furfurylamin gelb. Es besitzt einen ziemlich starken, charakteristischen, an Coniïn lebhaft erinnernden Geruch. Es ist eine starke Base und bildet mit Säuren krystallisirbare Salze.

Wenn man das Furfurylamin in stark concentrirter Salzsäure löst, so erhält man eine gelbgefärbte Flüssigkeit, die beim Kochen dunkelgrün wird. Beim Verdünnen derselben fallen rothbraune Flocken eines harzartigen Körpers aus. Desgleichen erhält man gelbgrün gefärbte Lösungen, wenn man das Furfurylamin mit einem Ueberschuss von Salzsäure im Vacuum eindampfen lässt. Wenn man das

Salzsaure Salz (C₅H₇NO . HCl) rein erhalten will, muss man das Furfurylamin mit verdünnter Salzsäure sehr genau neutralisiren und im Vacuum abdunsten lassen. Es bildet, so bereitet, farblose Prismen oder Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich, aber nicht zerfliesslich sind.

Versetzt man eine farblose ²⁾ Lösung der Base in überschüssiger, verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid, so fällt augenblicklich ein prachtvoller, aus dünnen, glänzenden, kleinen, rhombischen Blättchen

¹⁾ Nach der Goldschmidt-Ciamician'schen Methode.

²⁾ Ist die Lösung gelb oder gelbgrün gefärbt, so hat das Platindoppelsalz eine citronengelbgrüne Farbe und giebt bei der Analyse keine gut stimmenden Resultate. Dieses erklärt unsere früher (diese Berichte XIV, 1059) mitgetheilten schlecht übereinstimmenden Zahlen.

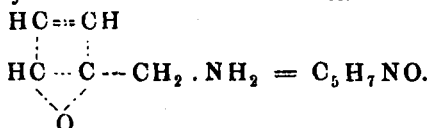
von orangegelber Farbe bestehender Niederschlag heraus, welcher das Platindoppelsalz des Furfurylamins $[(C_5H_7NO \cdot HCl)_2PtCl_4]$ darstellt. Es ist in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich leicht löslich, in concentrirter Salzsäure fast unlöslich.

Die Analysen des im Vacuum getrockneten Salzes bestätigten die oben angegebene Formel:

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_7NO \cdot HCl)_2PtCl_4$
C	19.60	19.80 pCt. ²
H	2.83	2.64 -
Pt	32.22	32.54 -

Die Ausbeute an Furfurylamin aus dem Nitril der Brenzschleimsäure ist nicht gut und übersteigt nie 20 pCt. des angewendeten Furfuronitrils. Trotzdem ergaben alle anderen von uns versuchten Reduktionsmittel, wie z. B. Natriumamalgam in saurer Lösung, Eisenfeile und Essigsäure u. s. w. nur viel schlechtere Resultate.

Die Constitutionsformel unserer Base muss nach den Untersuchungen Baeyers über die Brenzschleimsäure die folgende sein:



Als unsere nächste Aufgabe betrachten wir die Elimination des im Furfurylamin enthaltenen Sauerstoffs.

Zuletzt wird es vielleicht hier am Platze sein, die Siedepunkte des Furfuronitrils und des Furfurylamins jenen der entsprechenden Benzolverbindungen gegenüber zu stellen:

Furfuronitril $[C_4H_3O \cdot CN]$ siedet bei 147°

Furfurylamin $[C_4H_3O \cdot CH_2NH_2]$ siedet bei 145—146°

Benzonitril $[C_6H_5 \cdot CN]$ siedet bei 191°

Benzylamin $[C_6H_5CH_2 \cdot NH_2]$ siedet bei 183°.

Wie man sieht, ist die Siedepunktdifferenz zwischen Nitril und Amin in der Benzolreihe bei weitem grösser als in der Furfurgruppe.
Rom, Istituto Chimico.

277 Ad. Claus und O. Zimmermann: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β -Naphtholsulfonsäure.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 28. Juni.)

Gegenüber der grossen Leichtigkeit, mit welcher bekanntlich β -Naphthol ätherificirt wird, mit welcher es z. B. durch Einwirkung von Fünffachchlorphosphor in den Phosphorsäureäther übergeführt wird, musste es von Interesse erscheinen, auch die β -Naphtholsulfon-