

aromatischen Estern organischer Säuren mit dem Sauerstoff in Aldehyden und Ketonen zu vergleichen ist; ob z. B. Phenylacetat Condensationsproducte mit Kohlenwasserstoffen und Phenolen oder Säureanhydriden geben werde.

Tufts College, Mass., U. S. A., 17. März 1886.

182. Hugo Schiff: Ueber Farbstoffbasen aus Furfurol.

(Eingegangen am 3. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1879 habe ich ¹⁾ Untersuchungen über Furfurolbasen mitgetheilt, welche Base und Furfurol zu gleichen Molekülen enthalten. Von anderen hierher gehörigen Verbindungen hebe ich nur noch das



hervor, dessen Hydrat direct aus Furfurol und β -Naphtylamin als purpurfarbige. dicke Flüssigkeit erhalten wird, welche nach wenigen Minuten unter Wasserabscheidung und Erwärmung in obige Base übergeht. Aus Weingeist krystallisirt, bildet sie farblose, glänzende Blättchen, welche bei 85° schmelzen. Ihr Chlorhydrat ist $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}$, HCl ; es krystallisirt in goldgelben Nadeln, welche sich aber in Weingeist mit tiefrother Farbe lösen. Bei der Zersetzung der Base oder des Chlorhydrats in höherer Temperatur bildet sich eine stark blau fluorescirende Verbindung.

Andere in den letzten Jahren bezüglich der Constitution dieser Basen ausgeführte Arbeiten haben mich zunächst wieder auf die ursprüngliche Anilinverbindung von Stenhouse HCl , $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$, $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ zurückgeführt. Wie bereits früher mittelst Diphenylamin, habe ich nun bestimmter mittelst der Alkylaniline z. B. durch die Verbindung: Dimethylanilin furfurchlorhydrat HCl , $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$, $2\text{C}_6\text{H}_6(\text{CH}_3)\text{N}$ und ähnliche dargethan, dass secundäre aromatische Basen ebenfalls chromogene Furfurolbasen zu bilden vermögen. Das eben genannte Chlorhydrat krystallisirt in prachtvollen, violetten, bei 94° schmelzenden Krystallen, deren Lösung tief karmoisinroth gefärbt ist. — Auch Aethylharnstoff giebt mit Furfurol eine Reaction, welche der früher von mir für den Harnstoff angegebenen sehr ähnlich ist.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 201, 355.

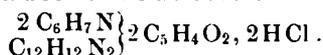
Tertiäre aromatische Basen geben direct ohne wasserentziehende Mittel keine Furfurolreaction mehr. Unter Anwendung von Chlorzink ist aber früher von O. Fischer ¹⁾ mit Dimethylanilin eine unter Wasseraustritt sich bildende Furfurolbase erhalten worden.

Ich habe ferner nachgewiesen, dass in derartige Furfurolbasen auch gleichzeitig zwei verschiedene aromatische Basen eintreten können, und zwar zugleich primäre und secundäre Basen, oder Monamine mit Diaminen. Hierher gehören z. B.:

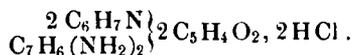
Monomethylanilinfurfuranilinchlorhydrat,



Benzidindifurfuranilinchlorhydrat,

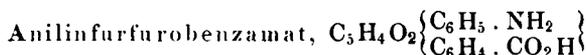


Toluylendiamindifurfuranilinchlorhydrat,



Diese und ähnliche Verbindungen werden direct durch Addition der Constituenten erhalten. Sie bilden fuchsinartige, grüne bis broncefarbige, metallglänzende Verbindungen, welche sich mit rother bis blau violetter Farbe in Weingeist lösen und aus dieser Lösung wieder krystallisiren.

Ihrer Constitution nach interessante Verbindungen dieser Art können erhalten werden, indem man die gut krystallisirenden Anilinsalze aromatischer Amidosäuren mit Furfurol vereinigt. In diesem Falle wird das zweite Basenmolekül zugleich mit dem nöthigen Säurebestandtheil durch die Aminosäure selbst geliefert. Derartige Körper sind z. B.:



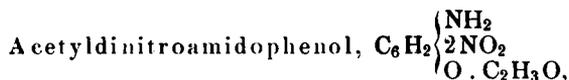
Diese Verbindungen haben ganz den Charakter und die Eigenschaften der mit zwei verschiedenen Basen und Salzsäure erhaltenen Salze der gemischten Furfurolbasen. Sättigt man den Säureantheil durch eine Metallbase oder durch Aetherification (z. B. mit β -Amidophtalsäureäther) dann tritt die Reaction erst auf Zusatz einer Säure ein.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 141.

Amidodinitrophenol (Pikraminsäure) reagirt direct nicht mit Furfurol, wohl aber das Ammoniak Salz. Beide vereinigen sich in alkoholischer Lösung zu goldglänzenden Nadeln eines



Die Verbindung zersetzt sich oberhalb 185° ohne zu schmelzen. Wird auch durch die schwächsten Säuren das Ammoniak entzogen, so zerfällt die Verbindung in ihre Constituenten. — Ammonium-pikramat vereinigt sich auch direct mit anderen Aldehyden. — Bei der Zersetzung obigen Pikramats mit Acetanhydrid entsteht:



welches auch direct aus Pikraminsäure und wenig Acetanhydrid in kleinen, fast farblosen, bei 193° schmelzenden, sich in verdünntem wässrigem Ammoniak nicht lösenden Prismen erhalten wird.

Pyroschleimsäure und ihre Salze, Pyromucamid, Anilin-pyromucacat und Pyromucanilid (bei 123.5° schmelzende, lange, farblose Nadeln) geben mit Anilin und Anilinchlorhydrat oder anderen aromatischen Basen und Aminsäuren keinerlei Farbstoffbasen. Dagegen werden sie erhalten mit Thiofurfurol und mit Hydrofurfuramid, nicht aber mit dem isomeren Furfurin. Die Furfuran-gruppe ist also bei der Bildung der Furfurolbasen nicht betheilig, und die Reaction vollzieht sich lediglich in der Aldehydgruppe, in welcher der doppelt gebundene Sauerstoff durch zwei aromatische Basengruppen ersetzt wird. Bezüglich der Constitution der Farbstoffbasen aus Furfurol gelangt man hierdurch zu einer Ansicht, welche diese Basen dem Rosanilin und anderen derartigen Farbstoffbasen an die Seite stellt.

Ausführlicher sollen die hier kurz skizzirten Untersuchungen später in den Annalen der Chemie mitgetheilt werden. Ich habe hier aber noch mit Dank zu erwähnen, dass ich bei einem Theile dieser Untersuchungen in anerkenntenswerther Weise von Dr. R. Ferrario unterstützt worden bin.

Florenz, Universitätslaboratorium.