

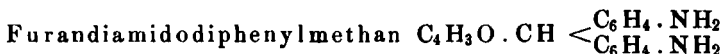
Die Umwandlungstemperatur ergibt sich hiernach zwischen 30.6° und 31.6°, und zwar, bei Berücksichtigung der sehr kleinen Umwandlungsgeschwindigkeit bei 30.6°, unweit dieser Temperatur selbst.

Amsterdam, Universitätslaboratorium, im Juli 1886.

446. Hugo Schiff: Weiteres über Farbbasen aus Furfurol.

(Eingegangen am 22. Juli.)

Die Beobachtungen, welche ich in diesen Berichten XIX, 847 mitgeteilt habe, führen zu dem Schluss, dass bei der Bildung der aus Furfurol und Anilinbasen entstehenden Farbstoffe jene Basen in den Aldehydrest des Furfurols eingreifen und die Furangruppe nicht direct an der Reaction betheiltigt ist¹⁾. Der ausgesprochen basische Charakter der entstehenden Verbindungen und die Thatsache, dass bei mannigfachen Zersetzungen derselben Furfurol und Anilinbase nicht mehr zurückgebildet werden, lassen zu der bereits früher ausgesprochenen Ansicht gelangen, dass jene Farbbasen dem Rosanilin analog constituirt sind und auf ein



bezogen werden müssen.

Es ist bereits angegeben worden, dass Furfurollderivate, in welchen die Furangruppe intact, die Seitenkette aber nicht mehr zugänglich ist, keine Farbstoffreactionen zeigen. So verhält sich z. B. Furfurin, Furoïn, Furil u. A. wenn sie mit Anilin und Anilinsalz behandelt werden.

Hydrofurfuramid und Thiofurfurol werden durch Anilin langsam bereits bei gewöhnlicher Temperatur, rasch in der Wärme, zersetzt, indem sich Ammoniak resp. Schwefelwasserstoff abscheidet und Furfurol zurückgebildet wird. Beide geben daher auf Zusatz

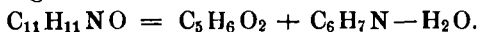
¹⁾ Zur Vermeidung langer, schleppender Namen scheint es passend »Furfuran« um eine Silbe zu kürzen und die Gruppe $\begin{matrix} \text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{C}-\text{C} \end{matrix} \text{O}$ als »Furan«

zu bezeichnen. Vorgänger in diesem Sinne sind bereits die Namen Furoïn und Furil. Uebrigens ist das griechische Etymon $\varphi\rho\rho\omega$ = bespritzen, bestäuben und Furfur selbst ist, wie etwa Barbar, nur eine verstärkende Reuplication.

von Anilin die Farbreaction — Ebenso verhält sich Furfurophenylhydrazid mit Anilin und Essigsäure oder Ameisensäure, während mit Anilin allein oder auch bei Gegenwart von Benzoësäure, Pyroschleimsäure, Oxalsäure u. A. keine Reaction eintritt.

Furfuralkohol, $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot OH$, verhält sich indessen dem Furfurol sehr ähnlich. Sehr viel leichter und reiner als nach den bisher vorgeschlagenen Methoden wird Furfuralkohol erhalten, wenn man das Furfurol mit wässriger Kalilauge zersetzt. Auf je 10 ccm Furfurol nimmt man 5 g Kalihydrat und 10 ccm Wasser. Die Reaction erfolgt sogleich ohne Färbung. Der Krystallbrei von Kaliumpyromucate wird durch sehr wenig Wasser in Lösung gebracht, diese mit Kohlensäure gesättigt und der Furfuralkohol durch Aether ausgezogen. Man übersättigt dann mit Salzsäure und schüttelt die Pyroschleimsäure wieder mit Aether aus.

Furfurolfreier Furfuralkohol giebt mit Amidobenzoësäure, β -Naphthylamin, Leukanilinsulfid keine Farbreactionen mehr, wohl aber reagirt er mit Anilin und Anilinsalz, und diese Reaction kann schrittweise verfolgt werden. Aus einer ziemlich verdünnten wässrigen Lösung von Furfuralkohol fällt Anilin eine gelbe, flockige Verbindung von der Zusammensetzung:

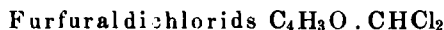


Der Verbindung ist eine geringe Menge eines gleichzeitig entstehenden amorphen Condensationsproducts des Alkohols beigemischt. An der Luft verändert sich die Verbindung allmählig und färbt sich rothbraun. In Alkohol ist sie sehr löslich. Versetzt man eine solche mässig concentrirte Lösung mit Anilinchlorhydrat, dann färbt sie sich tiefroth und setzt rothgrüne Krystallschuppen ab. Diese haben die Zusammensetzung:



enthalten also ein Molekül Wasser weniger als das normale Furfuranilinchlorhydrat. Furfuralkohol oder Anilin wird daraus nicht mehr zurückgebildet.

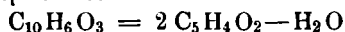
Für die hier besprochenen Untersuchungen und gewiss für viele andere in der Furfurolgruppe hätte die Kenntniss des



eine gewisse Wichtigkeit. Die Reaction zwischen Furfurol und Phosphorchlorid erfolgt ohne Schwierigkeit. Auf je 3.9 g trockenes durch Eis gekühltes Furfurol können allmählig 10 g Pentachlorid verbraucht werden, ohne dass Salzsäureentwicklung oder stürmische Reaction einträte. Die Flüssigkeit färbt sich schwarzgrün, verliert den Furfurolgeruch gänzlich und zeigt dagegen einen scharfen senföartigen Geruch, welcher neben demjenigen des Phosphoroxychlorids sehr wohl unterschieden werden kann. Das Reactionsproduct verändert sich nach einigen

Stunden; es tritt heftige Reaction ein und das Ganze verwandelt sich in ein festes, schwarzes, glänzendes Condensationsproduct. Das Product der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Furfurol löst sich in Aether, Benzin, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform u. A., ohne dass durch Lösungsmittel eine Scheidung von Phosphoroxychlorid und Furfuralchlorid zu bewirken wäre. Langsam erfolgt die Bildung des schwarzen Körpers auch in diesen Lösungen. Zersetzung mittelst Eisstücken, festem Natriumcarbonat, krystallisirtem Natriumsulfat oder Oxalsäure und ähnliche in solchen Fällen gebräuchliche Mittel führten zu keiner Trennung. Bei der Zersetzung des Phosphoroxychlorids wird, neben dem Condensationsproduct, auch viel Furfurol zurückgebildet. Die Lösungen der ursprünglichen Reactionsproducte wirken auf Anilinbasen, auch ohne Säurezusatz, in energischer Weise farbstoffbildend. Auch mit Dimethylanilin bildet sich eine wenig stabile, blaue Verbindung, während diese Base mit Furfurol allein oder in Gegenwart von Phosphoroxychlorid nicht reagirt.

Wird die schwarze Masse durch Wasser weiter zersetzt, so zeigt sie sich dann in den meisten Lösungsmitteln unlöslich. Ihre Zusammensetzung entspricht sehr nahe der Formel



und die Analyse hat lediglich den Zweck zu zeigen, dass der Sauerstoff des Furankerns auch der Einwirkung des Phosphorpentachlorids widersteht.

Bereits begonnene Versuche, um aus den Furfuranilinsalzen das Furandiphenylmethan zu gewinnen, haben vorerst unterbrochen werden müssen; sie sollen aber später wieder aufgenommen werden.

Florenz, Universitätslaboratorium.

447. J. V. Janovsky und L. Erb: Zur Kenntniss der directen Brom- und Nitrosubstitutionsproducte der Azokörper.

(Eingegangen am 23. Juli.)

Von Monosubstitutionsproducten des Azobenzols war bislang nur das von Gerhardt und Laurent entdeckte *p*-Nitroazobenzol und das durch Abbau später daraus erhaltene *p*-Amidoazobenzol bekannt. Durch directe Einwirkung der Halogene konnten nur nach Werigo Di- beziehungsweise Tetra-halogenirte Producte erhalten werden. Diese Behauptung wurde insofern wiederlegt, als ja einer von uns ¹⁾

¹⁾ Sitzungsber. der Kais. Akademie d. Wissenschaften XCIII, 623, und Aprilheft der Monatschrift (1886).