

367. Robert Ehrhardt: Ueber die Einwirkung von Furfurol auf *p*-Diamine.

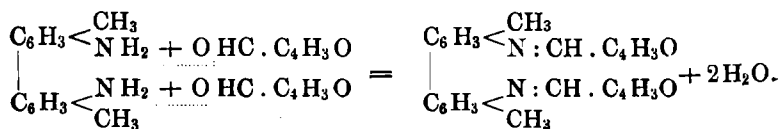
(Eingegangen am 11. August.)

Werden 1 Mol. *o*-Tolidin und 2 Mol. Furfurol in einer Reibschale innig verrieben, so tritt zuerst eine fast vollständige Lösung des Tolidins im Furfurol ein und nach kurzer Zeit erstarrt die Mischung zu einer festen, grünlich gelben Masse. Wird 1 Mol. des gepulverten Reactionsproducts mit 4 Mol. Salzsäure in geeigneter Verdünnung gekocht, so tritt klare Lösung zu einer braunen Flüssigkeit ein, die auf Fliesspapier gelb ausläuft. Bei Beginn des Erhitzens nimmt die Flüssigkeit eine intensiv rothe Färbung an, die bei weiterem Kochen allmählich verschwindet. Die Flüssigkeit, die stark nach Furfurol riecht, wird unter Eiskühlung mit 2 Mol. Nitrit diazotirt und mit 2 Mol. naphtionsaurem Natron bei Gegenwart eines Ueberschusses von essigsäurem Natron combinirt. Nach 24-stündigem Rühren wird die Farbstoffmasse mit Soda schwach alkalisch gemacht, zum Kochen erhitzt und mit Kochsalz ausgesalzen. Nach dem Absaugen und Trocknen erhält man ein braunes Pulver, das zum Unterscheid von Benzopurpurin Baumwolle im alkalischen Seifenbade scharlachroth färbt. Auch andere Combinationen der Diazolösung mit verschiedenen Sulfosäuren zeigen abweichendes Verhalten von den mit Tolidin allein erhaltenen Farbstoffen. Der Umstand aber, dass die Nüance des mit Naphtionsäure erhaltenen Farbstoffs bei den verschiedenen Versuchen stetig wechselte und bald mehr dem Tone des Benzopurpurins, bald mehr einem Orange gleichkam, sowie die Erfahrungen, welche mit den Condensationsproducten aus Formaldehyd und *p*-Diaminen gemacht worden waren, legte die Vermuthung nahe, dass es sich auch hier um Farbstoffgemische handeln werde. In der That gelang es, die Combination mit Naphtionsäure in Benzopurpurin und ein stumpfes Orange zu zerlegen. Zu diesem Zwecke wurde die Farbstoffmasse nach 24-stündigem Rühren schwach alkalisch gemacht und im Wasserbade 1 Stunde auf 70° erhitzt. Bei dieser Temperatur blieb ein Theil des Gemisches ungelöst und wurde heiss abgesaugt. Dieser so erhaltene Farbstoff färbte in genau gleicher Nüance wie Benzopurpurin 4 B und erwies sich auch in seinem sonstigen Verhalten als identisch mit letzterem. Aus dem Filtrat wurde durch Aussalzen ein zweiter Farbstoff erhalten, der Baumwolle im alkalischen Bade schmutzig orange färbte. Um nun über die Natur dieses Farbstoffs Aufschluss zu erlangen, wurde das Condensationsproduct aus Tolidin und Furfurol einer näheren Untersuchung unterzogen. Die ersten Versuche, die Verbindung in eine krystallisirte Form zu bringen, schlugen vollständig fehl, was wohl darin

seinen Grund hat, dass durch blosses Zusammenreiben von Tolidin und Furfurol eine reine Verbindung nicht zu erhalten ist. Wahrscheinlich entsteht auf diesem Wege ein Additionsproduct der beiden Körper, das sich aus der anfangs entstandenen Lösung so schnell ausscheidet, dass nicht angegriffenes Tolidin eingeschlossen wird. Das Additionsproduct ist ausserdem sehr unbeständig und verändert sich beim Erhitzen, sodass aus irgend einem Lösungsmittel eine einheitliche Verbindung nicht abgeschieden werden kann. Ein gut krystallisirtes Condensationsproduct wurde erst erhalten, als die Einwirkung der beiden Körper in der Wärme vorgenommen wurde. Im Folgenden sei die Darstellung genau beschrieben.

Tolidin und Furfurol.

1 Mol. reines, frisch destillirtes Tolidin wird mit 3 Mol. Furfurol im Oelbade langsam auf 100° erhitzt, bei welcher Temperatur eine heftige Reaction unter Abscheidung von Wasser eintritt. Mit den Wasserdämpfen entweicht überschüssiges Furfurol. Das Reaktionsgemisch, das nach kurzer Zeit zu einem dichten Brei erstarrt, wird dann langsam weiter erhitzt, bis bei etwa 180° die Masse vollständig geschmolzen ist. Man unterbricht jetzt das Erhitzen und lässt erkalten, wobei die Masse krystallinisch erstarrt. Die Krystallmasse wird zunächst mit wenig Aceton ausgekocht, damit geringe Mengen bei der Reaction entstandener harziger Substanzen entfernt werden, und dann aus heissem Aceton, in welchem sie schwer löslich ist, umkrystallisirt. Man erhält so goldgelbe Blättchen, die den Schmp. 188—189° zeigen. Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol und Toluol, schwerer löslich in Aether, Aceton, Ligroin, Alkohol, unlöslich in Wasser. Die Analyse ergab, dass eine Difurfuralverbindung zwischen Furfurol und Tolidin entstanden war gemäss der Gleichung:



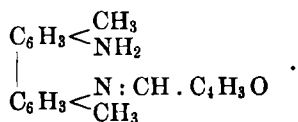
Analyse: Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$.

Procente: C 78.26, H 5.43, N 7.61.

Gef. » » 78.19, » 5.74, » 7.58.

Nachdem so die Constitution des Reactionsproductes ermittelt war, liessen sich auch die auffallenden Erscheinungen des durch Zusammenreiben von Tolidin und Furfurol entstandenen Körpers erklären. Das zuerst entstandene Additionsproduct wird durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in die Furfuralverbindung umgewandelt. Bei weiterem Erhitzen spaltet sich indessen die Furfurol-

gruppe wieder ab, und es resultirt salzsaures Tolidin. Zum Beweise wurde die reine krystallisirte Furfuralverbindung mit verdünnter Salzsäure so lange gekocht, bis der sofort auftretende Geruch nach Furfurol vollständig verschwunden war. Die von schwarzen Flocken abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Soda bis zur alkalischen Reaction versetzt und die ausgeschiedene weisse Masse aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man erhielt so farblose Blättchen, die sich durch den Schmelzpunkt von 128° als reines Tolidin erwiesen. Der Umstand nun, dass bei der Diazotirung und Kuppelung des ursprünglichen Reactionsproducts mit Naphtionsäure Benzopurpurin neben einem stumpfen Orange erhalten wurde, ist dahin zu erklären, dass die Furfuralverbindung nur zum Theil in Tolidin und Furfurol gespalten wurde und ausserdem noch eine Monofurfuralverbindung vorhanden war von der Form



Diese giebt diazotirt und mit Naphtionsäure combinirt Orange, wie andere Monamidverbindungen.

Benzidin und Furfurol.

Wird 1 Mol. reines Benzidin mit 3 Mol. Furfurol im Oelbade auf 100° erhitzt, so tritt unter Wasserentwicklung eine stürmische Reaction ein, und die zu Beginn des Erhitzens erfolgte Lösung erstarrt fast momentan zu einer festen Masse. Man erhitzt dann vorsichtig weiter, bis bei 160° alles überschüssige Furfurol verdampft ist, lässt erkalten und zieht die gepulverte Masse wiederholt mit kaltem Benzol aus, um harzige Substanzen zu entfernen. Aus heissem Benzol krystallisirt, erhält man das Furfurobenzidin in Form kleiner gelber Nadeln vom Schmp. $231-232^{\circ}$.

Eine Verbindung zwischen Benzidin und Furfurol hat Hugo Schiff vor einigen Jahren beschrieben¹⁾. Dieser Forscher erhielt das Product durch Erhitzen der beiden Substanzen in alkoholischer Lösung und fand, dass dasselbe in alkoholischer Lösung mit wenig verdünnter Mineralsäure versetzt eine intensiv carmoisinrothe Färbung giebt, auch die Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Spuren rauchender Salpetersäure gefärbt wird. Beide Reactionen geben die von mir dargestellten krystallisirten Verbindungen von Tolidin, Benzidin und Dianisidin mit Furfurol nicht, die charakteristischen Färbungen wurden aber sofort mit den Reactionsproducten erhalten,

¹⁾ Diese Berichte 11, 832 und Ann. d. Chem. 201, 355 ff.

welche entweder durch Verreiben von Tolidin, Benzidin oder Dianisidin mit Furfurol bis zum Festwerden der Masse, oder durch Erhitzen dieser Substanzen in alkoholischer Lösung gewonnen waren. Dagegen gelang es mir nicht, aus letzteren Reactionsproducten reine krystallisirte Verbindungen abzuschneiden. Ich schliesse daraus, dass Hr. H. Schiff die reine Furfural-Verbindung aus Benzidin und Furfurol nicht in Händen gehabt hat, wie dies auch aus seiner Analyse hervorgeht, die auf die Formel $C_{22}H_{16}N_2O_2$ nicht stimmt.

Dianisidin und Furfurol.

1 Molekül reines, frisch destillirtes Dianisidin und 3 Moleküle Furfurol werden unter Umrühren im Oelbade langsam auf 100° erhitzt, bis das gebildete Wasser verdampft ist. Man erhitzt dann vorsichtig weiter auf 160° und kühlt nach dem Abdampfen des überschüssigen Furfurols sofort ab, wobei die Masse krystallinisch erstarrt. Der Krystallbrei wird mit wenig Aceton ausgekocht, zur Entfernung harziger Substanzen, und dann aus heissem Aceton umkrystallisirt. Man erhält so kleine gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt $181-182^{\circ}$.

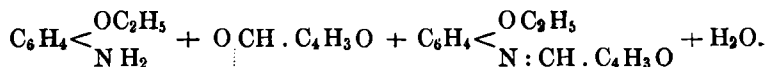
Das Furfurodianisidin löst sich wie die analogen Verbindungen des Tolidins und Benzidins leicht in Benzol, schwerer in Aether, Aceton, Ligroin und Alkohol und ist unlöslich in Wasser. Gleich dem Furfurobenzidin giebt es in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung, die sich beim Erhitzen nicht verändert, während das Furfurotolidin auf gleiche Weise behandelt eine gelbgrüne Färbung zeigt, die beim Erhitzen in Olive umschlägt.

Mit weiteren Versuchen über die Einwirkung des Furfurols auf andere Diamine und Monamine bin ich zur Zeit beschäftigt. Es möge hier noch ein Condensationsproduct beschrieben werden, das ich aus *p*-Phenetidin und Furfurol erhalten habe.

p-Phenetidin und Furfurol.

Wird 1 Molekül reines, frisch destillirtes *p*-Phenetidin im Oelbade unter Umrühren mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen Furfurol auf $100-105^{\circ}$ erhitzt, so tritt unter Abspaltung von Wasser eine ziemlich heftige Reaction ein. Sobald das gebildete Wasser verdampft ist, stellt man sofort in Eis und erhält so das Reactionsproduct als einen dicken Krystallbrei, der abgesaugt und auf dem Filter mit Alkohol ausgewaschen wird. Wegen seiner leichten Zersetzbarkeit, sobald es sich in Lösung befindet, konnte das Product nur aus Aether gut krystallisirt erhalten werden. Lässt man die ätherische Lösung an einem dunkeln, kühlen Orte langsam verdunsten, so schiessen grosse, weingelbe, tafelförmige Krystalle an, die den Schmelzpunkt $72-73^{\circ}$ zeigen.

Die Analyse zeigte, dass auch hier die Furfuralverbindung entstanden war gemäss der Gleichung:



Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_2$.

Procente: N 6.51.

Gef. » » 6.85.

Das Furfurophenetidin ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Ligroin, Benzol u. s. w. und fast unlöslich in Wasser. Es ist beständig gegen Kochen mit Wasser und verdünnten Alkalien, wird dagegen mit verdünnten Säuren in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch in Furfurol und das betreffende Salz des Phenetidins gespalten. Es addirt leicht Brom oder Jod, doch konnten bisher aus diesen Halogenadditionsproducten krystallisirte Verbindungen nicht gewonnen werden. Wird das gepulverte Furfurophenetidin in Wasser suspendirt, mit einer Lösung von Jod in Jodkalium versetzt und gelinde erwärmt, so resultirt eine braune ölige Substanz, die sich in Alkohol mit prachtvoll fuchsinrother Farbe löst. Diese Reaction giebt die Bromverbindung nicht. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung des Furfurophenetidins eine blutrothe Färbung mit grünem Oberflächenreflex.

Chemische Fabrik Pferssee-Augsburg Dr. von Rad,
im August 1897.

368. Robert Ehrhardt: Ueber die Einwirkung von Furfurol auf aromatische Hydroxylamine.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. August.)

Nach dem Verfahren des D. R.-P. 89978 sind aromatische Hydroxylamine zu leicht zugänglichen Körpern geworden. Nach diesem Verfahren wird z. B. Nitrobenzol in Wasser suspendirt und bei Gegenwart von Chlorammonium durch Zinkstaub bei niedriger Temperatur glatt zu Phenylhydroxylamin reducirt. Die erhaltene wässrige Lösung kann direct weiter verarbeitet werden. Die Erfinderin des Verfahrens, die Firma Kalle & Co. in Biebrich, erhielt durch Einwirkung von Formaldehyd auf Phenylhydroxylamin in saurer Lösung *p*-Hydroxylaminbenzylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{OH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{array}$. Wurde dieser Körper in verdünnter Salzsäure suspendirt und mit Nitrit behandelt, so erhielt man eine Diazolösung, die beim Umkochen *p*-Oxybenzaldehyd lieferte. Es