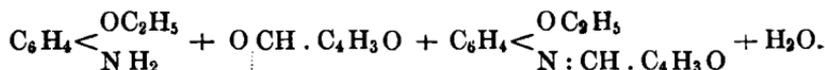


Die Analyse zeigte, dass auch hier die Furfuralverbindung entstanden war gemäss der Gleichung:



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.]

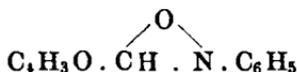
(Eingegangen am 11. August.)

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

war nun von Interesse, zu untersuchen, wie die Einwirkung von Furfurol auf aromatische Hydroxylamine verlaufen würde. Es war indessen von vornherein ausgeschlossen, in saurer Lösung zu arbeiten, da das Furfurol durch Säure Zersetzung erleidet, ehe es in Reaction getreten ist. Die Einwirkung wurde deshalb in alkalischer Lösung vorgenommen. Die Darstellung der Hydroxylaminlösung geschah in etwas von obigem Verfahren abweichender Weise und sei im Folgenden genau beschrieben.

#### Furfurol und Phenylhydroxylamin.

61.5 g Nitrobenzol werden in 1 Liter Wasser, das 40 g Chlorammonium gelöst enthält, durch ein Rührwerk in Suspension erhalten und in diese Flüssigkeit 100 g Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen. Durch Eiskühlung von aussen wird während der Dauer der Operation die Temperatur auf 10—15° gehalten. Sobald der Nitrobenzolgeruch vollständig verschwunden ist, was nach 3—4 Std. der Fall ist, wird von dem gebildeten Zinkoxyd abfiltrirt und das Filtrat direct weiter verarbeitet. Nimmt man die theoretische Ausbeute von Phenylhydroxylamin an und berechnet darauf 1 Molekül Furfurol, so hat man einen genügenden Ueberschuss des letzteren, um sicher zu sein, dass alles Hydroxylamin in Reaction tritt. Es sind demnach 48 g Furfurol erforderlich, die man in die stark alkalisch gemachte wässrige Hydroxylaminlösung unter Umrühren rasch eingiesst. Der Aldehyd verbindet sich momentan mit dem Hydroxylamin unter Abscheidung eines in öligler Form sich abscheidenden Condensationsproductes, das in Eis gestellt erstarrt. Dasselbe wird abfiltrirt und aus Ligroïn unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält so weisse, seideglänzende Nadeln, die den Schmelzpunkt 91—92° zeigen. Die Analyse ergab, dass analog dem von Bamberger <sup>1)</sup> aus Benzaldehyd und Phenylhydroxylamin erhaltenen Benzylidenphenylazoxim die entsprechende Furfurolverbindung



entstanden war.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$ .

Procente: C 70.59, H 4.81, N 7.49.

Gef. » » 70.63, » 4.87, » 7.26.

Das Furfurolphenylazoxim ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Aceton, schwerer löslich in Ligroïn und Wasser. Durch längeres Kochen in wässriger Lösung wird es theilweise zersetzt, auch dem Lichte ausgesetzt erleidet es Zersetzung und wird deshalb am

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1556.

besten im Dunkeln aufbewahrt. Halogen lässt sich leicht einführen, doch wurden diese Producte bisher nur in öligor Form erhalten.

#### Furfurol und *o*-Tolyhydroxylamin.

68.5 g *o*-Nitrotoluol werden in einer Lösung von 60 g Chlorammonium in 1 Liter Wasser in Suspension erhalten und durch allmähliche Zugabe von 400 g Zinkstaub bei einer Temperatur von 15—20° reducirt. Die Operation ist nach 8—10 Stunden beendet. Die vom Zinkoxyd und unangegriffenen Zinkstaub abfiltrirte Flüssigkeit wird stark alkalisch gemacht und mit 48 g Furfurol versetzt. Die ausgeschiedene ölige Masse lässt man in einer Kältemischung erstarren und aus Ligoïn krystallisiren. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels an einem dunkeln Orte scheiden sich grosse, tafelförmige, weingelbe Krystalle aus, die den Schmelzpunkt 58° zeigen.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{11}NO_2$ .

Procente: N 6.97.

Gef. » » 7.44.

Das Furfuro-*o*-tolylazoxim ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwerer löslich in Ligoïn, sehr schwer löslich in Wasser. Wie das Phenylderivat zersetzt es sich, dem Lichte ausgesetzt.

#### Furfurol und *p*-Tolyhydroxylamin.

In gleicher Weise wie beim *o*-Nitrotoluol beschrieben, erhält man durch Reduction des *p*-Nitrotoluols und Einwirkung von Furfurol eine harzige Masse, die in einer Kältemischung erstarrt und aus Ligoïn in Form kleiner, farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 119—120° krystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{11}NO_2$  Procente N 6.97.

» »  $C_7H_9NO$  » » 11.38.

Gef. » » 11.19.

Das Furfurol scheint demnach mit dem *p*-Tolyhydroxylamin nicht in Reaction getreten zu sein; die Versuche werden jedoch unter anderen Bedingungen fortgesetzt, um auch hier die Azoximverbindung zu erhalten.

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