

Die in dem kalten Petroläther gelöst gebliebenen Körper bestanden auch in diesem Falle wieder aus den beiden Azoverbindungen. Ihre Trennung gelang uns durch Behandlung mit essigsauerm Kupfer in alkoholischer Lösung, nach dem von Bamberger angegebenen Verfahren: wir konnten so die Gegenwart fast gleicher Mengen von *o*-Oxy-azobenzol vom Schmp. 81—82°, und von Azoxybenzol vom Schmp. 35—36° feststellen.

Das Verhalten des Nitrobenzols zu den aromatischen Aldehyden gegenüber dem Licht ist somit genügend aufgeklärt, und wir glauben auf dieses Thema nicht weiter zurückkommen zu brauchen.

Schliesslich wollen wir auch diesmal hier nicht unterlassen, Hrn. Dr. Egisto Pavirani, der uns mit vielem Fleisse bei unserer Untersuchung behülflich war, unsern besten Dank auszusprechen.

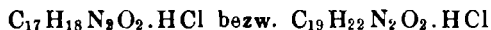
Bologna, 1. November 1905.

**658. Th. Zincke und G. Mühlhausen:  
Ueber Arylaminderivate des Furfurols und deren Umwandlung  
in Pyridinverbindungen.**

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

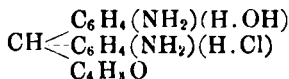
(Eingegangen am 11. November 1905.)

Durch Einwirkung von Anilin und salzsaurem Anilin, sowie von Toluidin und salzsaurem Toluidin auf Furfurol hat Stenhouse<sup>1)</sup> schön violett gefärbte salzsaure Salze einsäuriger Basen erhalten, für welche er die Formeln:



aufstellt.

Später hat H. Schiff<sup>2)</sup> diese Verbindungen näher untersucht; er bestätigt die von Stenhouse aufgestellte Bruttoformel und betrachtet die Farbbasen als Derivate eines Furyl-diphenyl-methans; das Anilinderivat soll beispielsweise der Formel:



entsprechen.

Nach der von beiden Autoren gegebenen Beschreibung zeigen diese Furfurolverbindungen grosse Aehnlichkeit mit den von Zincke<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 156, 199 [1870].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 201, 355 u. 239, 349 [1880 u. 1887].

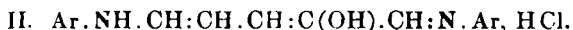
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 333, 311 [1904].

untersuchten Spaltungsproducten des Dinitrophenyl-pyridiniumchlorids von der allgemeinen Formel:

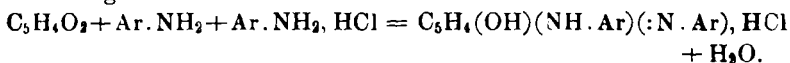


Der Gedanke liegt sehr nahe, dass es sich bei den Stenhouse'schen Körpern um Derivate dieser Spaltungsproducte handelt.

Einige von uns angestellte Versuche ergaben sehr bald die Richtigkeit dieser Vermuthung; die Farbbasen aus Furfurol sind Oxyderivate der oben formulirten Verbindungen; ihre allgemeine Formel würde sein:

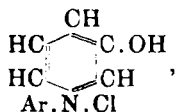


Die Reaction zwischen Furfurol und den Arylaminen verläuft also unter Spaltung des Furanringes und Austritt von Wasser nach der Gleichung:



Unsere Versuche erstrecken sich vorläufig auf die Einwirkung von Anilin, *p*-Chloranilin und *p*-Toluidin bei Gegenwart von Salzsäure auf Furfurol. Die entstehenden Verbindungen sind viel intensiver gefärbt, als die entsprechenden Spaltungsproducte aus Dinitrophenylpyridiniumchlorid, zeigen aber sonst mit diesen eine grosse Uebereinstimmung. Ihre Reindarstellung bietet insofern einige Schwierigkeiten, als sie sich leicht zersetzen; schon bei längerem Kochen mit Alkohol tritt Abspaltung von Arylamin ein. Zum Umkrystallisiren scheint sich am besten Eisessig zu eignen, doch muss auch hier längeres Kochen vermieden werden.

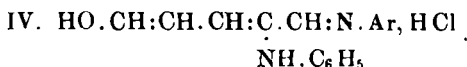
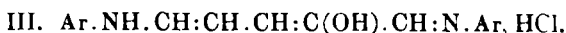
Ebenso wie die früher beschriebenen Farbstoffe halten auch die Farbstoffe aus Furfurol hartnäckig Wasser<sup>4)</sup> oder Alkohol zurück; es ist schwer, gut stimmende Analysen zu erhalten; doch lässt die Umwandlung der Verbindungen in Pyridiniumbasen keinen Zweifel darüber, dass hier Körper vorliegen, welche derselben Reihe angehören, wie die von Zincke aus Dinitrophenyl-pyridiniumchlorid erhaltenen. Kocht man nämlich die salzsauren Salze der Furfurolfarbbasen mit Alkohol oder mit Essigsäure, so tritt vollständige Zersetzung ein; es wird ein Molekül Arylamin abgespalten, und es entstehen Aryl-oxy-pyridiniumsalze von der Formel:



deren Reindarstellung keine Schwierigkeiten macht.

<sup>4)</sup> Die Analysen von Stenhouse beziehen sich jedenfalls auf noch wasserhaltige Verbindungen.

Die Ueberführung des Furfurols in Verbindungen von der oben angegebenen Constitution (Formel II) ist leicht zu verstehen. Zunächst dürfte wohl die Aldehydgruppe mit dem Amin unter Austritt von Wasser reagieren und dann erst Spaltung des Ringes durch das zweite Molekül Arylamin resp. durch das salzsaure Salz stattfinden. Diese Spaltung kann in zweierlei Weise stattfinden, ja nach der Stellung, welche die entstehenden Gruppen: NH. Ar und OH einnehmen (Formel III und IV).



Die Umwandlung der Farbbasen in Pyridiniumverbindungen lässt die Formel III als die wahrscheinlichste erscheinen; wir haben ihre Richtigkeit aber auch direct beweisen können. Aus dem  $\beta$ -Oxy-pyridin haben wir nach der Methode von W. König<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Bromcyan und Anilin eine Verbindung gewonnen, welche in Eigenschaften und Verhalten durchaus mit der Verbindung übereinstimmte, welche aus Furfurol mit Anilin und bromwasserstoffsäurem Anilin entsteht.

Wir beschreiben hier einige der dargestellten Verbindungen und behalten uns weitere Versuche vor; auch sollen der Thiophenalddehyd und der Pyrrolaldehyd in gleicher Weise untersucht werden.

#### Dianilid $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ .

Das salzsaure Salz, nach der Vorschrift von Stenhouse dargestellt, krystallisirt aus heissem Methyl- oder Aethyl-Alkohol, worin es ziemlich löslich ist, in feinen, violettrothen Nadeln mit bläulichem Schimmer, welche beim Trocknen dunkelviolett werden. Aus heissem Eisessig krystallisirt das Salz in blauschwarzen Nadeln, welche gegen  $180^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. In Berührung mit Alkohol nehmen die dunklen Krystalle wieder eine rothe Farbe an, die Lösung selbst ist intensiv fuchsinroth gefärbt; auf Zusatz von Wasser erfolgt keine Ausscheidung des salzsauren Salzes: sie tritt erst nach Zusatz von Salzsäure ein, ganz wie bei dem Dianilid  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$ <sup>2)</sup>.

Zur Analyse musste sehr lange im Vacuum bei  $50^\circ$  getrocknet werden, ehe Gewichtskonstanz eintrat.

0.1664 g Subst.: 0.4118 g  $\text{CO}_2$ , 0.0825 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1948 g Subst.: 0.09052 g AgCl.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 69, 105 [1904].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 333, 315.

$C_{17}H_{16}N_2O, HCl$ . Ber. C 67.86, H 5.70, Cl 11.79.  
Gef. » 67.50, » 5.60, » 11.49.

Die freie Base hat bis jetzt nur im öligen oder harzigen Zustand erhalten werden können.

Wird das salzsaure Salz mit Alkohol oder Essigsäure (am besten von 50 pCt.) längere Zeit gekocht, so tritt vollständige Zersetzung ein; neben harzigen Producten entstehen Anilin und Phenyl-oxy-pyridiniumchlorid (vergl. unten). Auch durch Erhitzen des salzsauren Salzes bis zum Schmelzen kann eine derartige Zersetzung erreicht werden.

Das bromwasserstoffsäure Salz, mit Hülfe von bromwasserstoffsäurem Anilin dargestellt, ist löslicher als das salzsaure Salz, krystallisirt aber besser. Aus heissem Alkohol scheidet es sich in violett-rothen, langen Nadeln ab, die leicht in blauschwarze, kurze, dicke Nadeln übergehen. Aus heisser Essigsäure krystallisirt es in der blauschwarzen Form; durch Alkohol wird es wieder roth. Nach gutem Trocknen bei  $50^{\circ}$  im Vacuum schmilzt es unter Zersetzung bei  $165-166^{\circ}$ . Im übrigen verhält es sich wie das salzsaure Salz.

Das bromwasserstoffsäure Salz lässt sich auch, wie schon erwähnt wurde, durch Einwirkung von Bromcyan und Anilin auf  $\beta$ -Oxy-pyridin darstellen. Wir haben das Salz sorgfältig mit dem aus Furfurol dargestellten verglichen und keine Verschiedenheiten beobachten können.

#### *p*-Ditoluidid $C_{19}H_{20}N_2O$ .

Das salzsaure Salz wurde wie die entsprechende Anilinverbindung dargestellt, der es im Aussehen und Verhalten durchaus gleicht. Aus heissem Alkohol krystallisirt das Salz in langen, feinen, violettrothen Nadeln, aus Eisessig in blauschwarzen, kurzen Nadeln, welche zwischen  $173-178^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Durch Alkohol gehen die schwarzblauen Nadeln wieder in die rothviolette Form über.

Die freie Base hat auch hier nicht krystallisirt erhalten werden können.

Zur Analyse wurde das aus Eisessig umkrystallisirte Salz bei  $50^{\circ}$  bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0.1331 g Sbst.: 0.3386 g  $CO_2$ , 0.0789 g  $H_2O$ . — 0.3010 g Sbst.: 21.8 ccm N ( $16^{\circ}$ , 756.5 mm). — 0.1540 g Sbst.: 0.0667 g AgCl.

$C_{19}H_{20}N_2O, HCl$ . Ber. C 69.36, H 6.43, N 8.59, Cl 10.78.  
Gef. » 69.38, » 6.63, » 8.51, » 10.71.

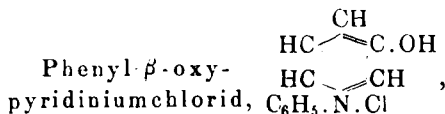
Beim Kochen mit Alkohol oder Essigsäure tritt auch hier vollständige Zersetzung ein; man erhält *p*-Toluidin und *p*-Tolyl-oxy-pyridiniumchlorid.

#### Phenyl- und Tolyl- $\beta$ -Oxy-pyridinium-Verbindungen.

Die Darstellung der Oxyverbindungen ist leichter als die der früher beschriebenen einfachen Pyridiniumverbindungen. Man kocht

die Salze der Furfurolfarbbasen in alkoholischer oder essigsaurer Lösung so lange, bis die rothe Farbe vollständig verschwunden ist und einer schmutzig-braunen Platz gemacht hat. Dann wird die Lösung zur Trockne eingedampft, der braune, harzige, beim Stehen krystallinisch werdende Rückstand gepulvert und mit Aceton ausgezogen; die harzigen Beimengungen gehen in Lösung, während das Pyridiniumsalz nicht gelöst wird. Je nach seiner Löslichkeit wird es dann durch Umkrystallisiren aus Wasser oder absolutem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Oder man zieht das harzige Rohproduct mit heissem Wasser aus, filtrirt, kocht mit Thierkohle, dampft zur Trockne ein und krystallisirt in geeigneter Weise um.



krystallisirt aus absolutem Alkohol in dicken, farblosen Nadeln oder Spiessen, bisweilen auch in compacten, anscheinend rhombischen Krystallen. In Wasser und in Alkohol leicht löslich, in Aceton, Aether, Benzin unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 210—212°.

0.1726 g Sbst.: 0.4020 g CO<sub>2</sub>, 0.0773 g H<sub>2</sub>O. -- 0.1601 g Sbst.: 0.1105 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>NOCl. Ber. C 63.60, H 4.86, Cl 17.08.

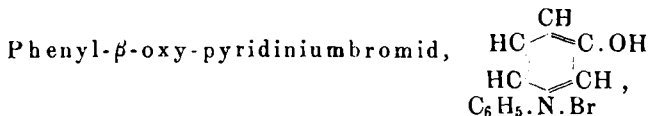
Gef. » 63.53, » 5.01, » 17.07.

Mit Chromsäure, Pikrinsäure, Platinchlorid, Goldchlorid und Quecksilberchlorid entstehen schön krystallisirende Verbindungen.

Platindoppelsalz, (C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>NO)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, durch Fällung dargestellt und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Lange, schöne, orangegelbe Nadeln, bei 204—206° unter Zersetzung schmelzend. Es enthält Krystallwasser, welches bei 100° entweicht, worauf die Krystalle undurchsichtig werden.

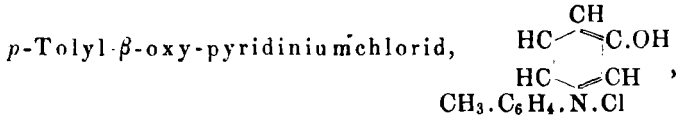
0.2486 g wasserfreie Sbst.: 0.0642 g Pt.

(C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>NO)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 25.91. Gef. Pt 25.83.



wurde sowohl aus der Furfurolverbindung als auch aus dem mit  $\beta$ -Oxy-pyridin, Bromcyan und Anilin erhaltenen Präparat dargestellt. Die Uebereinstimmung war eine vollständige; der Schmelzpunkt der farblosen Nadeln lag bei 175°; ein Gemisch schmolz bei der gleichen Temperatur. Das Bromid ist sehr leicht löslich; man krystallisirt aus Methylalkohol unter Zusatz von Aceton und etwas Petroläther um.

0.1644 g bei 90° getrocknete Sbst.: 0.3162 g CO<sub>2</sub>, 0.0618 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>NOBr. Ber. C 52.37, H 4.00.  
 Gef. » 52.36, » 4.21.



Durch Kochen mit Eisessig dargestellt und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser und etwas Salzsäure gereinigt. Krystallisirt in langen, breiten Spiessen oder in kleinen Nadeln; der Schmp. liegt bei 210–212°. Die Löslichkeit ist geringer als die der Phenylverbindung.

0.2043 g Sbst. bei 100° getrocknet: 0.4827 g CO<sub>2</sub>, 0.1022 g H<sub>2</sub>O. —  
 0.2950 g Sbst.: 0.1864 g AgCl.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>NOCl. Ber. C 64.99, H 5.40, Cl 16.00.  
 Gef. » 64.44, » 5.59, » 15.62.

Das Chromat und das Pikrat krystallisiren gut, ebenso das Platindoppelsalz.

Platindoppelsalz, (C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>NO)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, durch Fällung dargestellt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Orange gelbe, wasserhaltige Nadelchen, bei 216° unter Zersetzung schmelzend.

0.1868 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0467 g Pt.  
 (C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>NO)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 24.98. Gef. Pt 25.00.

### 659. Edmund O. von Lippmann:

#### Carbostyryl als Absatz in einem Schlempeofen.

(Eingegangen am 13. November 1905.)

Beim Abreissen eines Ofens alter Construction zum Veraschen der Melassenentzuckerungs-Laugen fand sich in einer langen und tiefgehenden Spalte des Mauerwerkes, ziemlich am Ende des durch Zerfressen der Gewölbe erheblich beschädigten Fuchses, ein krystallinisches Sublimat vor, von dem mir etwa 300 g zur Untersuchung zugesandt wurden. Neben kohligen und theerigen Substanzen und verschiedenen, schon in kaltem Wasser löslichen, schmierigen Stoffen, enthielt es als wesentlichen Antheil einen in Alkohol und Aether leicht löslichen, gut krystallisirenden Körper, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in weissen, schönen Prismen anschoss und die Zusammensetzung C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO zeigte (Gef. C 74.33, H 4.94, N 9.60. Ber. C 74.48, H 4.83, N 9.66; er schmolz bei 200°, war unzersetzt sublimirbar, löste sich leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser, kaum in kaltem Wasser, und war, allen diesen