

360. Ossian Aschan und Arthur Schwalbe: Über analytische und synthetische Umwandlungen in der Gruppe der Furool-Farbstoffe.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Helsingfors.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1934.)

Die Konstitution der von Stenhouse¹⁾ zuerst dargestellten, schön violetten, bei der Einwirkung von Anilinen und deren Chlorhydraten auf Furool entstehenden Farbstoffe, die später von H. Schiff²⁾ näher untersucht wurden, konnten Zincke und Mühlhausen³⁾ feststellen. Die momentan verlaufende Bildungsreaktion findet nach ihnen in der Weise statt, daß der Furanring aufgespalten und die beiden Anilingruppen in der folgenden Weise angegliedert werden: $\text{Ar.NH}_2 + \text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2 + \text{NH}_2.\text{Ar}, \text{HCl} = \text{Ar.NH.CH:CH.CH:C(OH).CH:N.Ar}, \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Die Farbstoff-Natur der Gebilde läßt sich auf ihre Polyen-Kette zurückführen.

Bei unseren Versuchen über die Isomerie-Verhältnisse bei diesen leicht zugänglichen Körpern und über ihre Beständigkeit wurde u. a. die Alkylierung und Acetylierung der zentralen Hydroxylgruppe der Kette versucht. Dabei hatte man allerdings im ersten Falle mit der leichten Zersetzlichkeit der Körper durch das nötige Alkali zu rechnen. Es zeigte sich in der Tat, daß selbst schwach alkalische Mittel, und sogar schon bei niedriger Temperatur, sofort eine Zersetzung hervorrufen.

1) Aufspaltung durch Acetanhydrid: Dagegen gelang es unter gewissen Modifikationen, ein Acetylderivat des ursprünglichen Farbstoffs in nicht unerheblicher Menge zu fassen. Es wurde als Acetyl-furool-dianilid-Chlorhydrat bezeichnet, war noch ein Farbstoff und enthielt Chlorwasserstoff im Molekül, wie wir weiterhin zeigen werden. Dagegen unterliegt ein großer Teil des ursprünglichen Farbstoffs einer sehr interessanten Spaltung: Es wird Acetanilid gebildet, wobei der Rest des Moleküls in Aldehydform, und zwar acetyliert, auftritt. Die Acetylgruppen können dabei entweder in die Hydroxyl- oder in die Iminogruppe eintreten. Theoretisch sollten drei acetylierte Aldehyde entstehen, nämlich ($\text{Acetyl} = \text{X}$):

- I. $\text{Ar.N(X).CH : CH.CH : C(O.X).CHO}$;
 II. $\text{Ar.NH.CH : CH.CH : C(O.X).CHO}$;
 III. $\text{Ar.N(X).CH : CH.CH : C(OH).CHO}$.

Für I ergibt sich die Struktur ohne weiteres. Trotz eingehender Arbeit gelang es uns aber nicht festzustellen, ob das Hydroxyl oder die NH-Gruppe beim Aldehyd II bzw. III acetyliert wird. Ferner ist zu bemerken, daß der eine von diesen Aldehyden bisher nicht vollständig rein gewonnen wurde (vergl. den experimentellen Teil).

Bei der Aufspaltung des ursprünglichen Furo-dianilid-Farbstoffs wird, wie ersichtlich, die Aldehydgruppe des bei dem Aufbau des Ausgangsmaterials angewandten Furols zurückgebildet. Die drei Aldehyde sind farblos.

2) Neue Synthese von Furo-dianilid-Farbstoffen: Unter Verwendung der oben angeführten drei Aldehyde gelang es, eine sehr allgemeine

¹⁾ A. 156, 199 [1870]. ²⁾ A. 201, 355 [1880], 239, 349 [1887]. ³⁾ B. 38, 3824 [1905].

Methode zur Gewinnung weiterer Vertreter dieser Gruppe aufzufinden. Wenn man die betreffenden Aldehyde in verd. Alkohol auflöst und eine wäßrige Lösung der Hydrochloride aromatischer Amine in molekularen Mengen in der Kälte zugibt, so bleibt das Gemisch zunächst einige Minuten farblos. Beim Stehen wird die Lösung aber bald rotgelb, und es treten meistens lange Nadeln auf. Nach einigen Stunden erstarrt die Lösung zu einem gel-artigen Brei des Farbstoffes. Nach den bisher von uns ausgeführten Versuchen zeigen die neuen Farbstoffe eine sehr schöne, glänzend gelbstichig-rote Farbe, die in einigen Fällen purpur-artig erscheint. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen sind die Farbstoffe beständig. Die wäßrigen Lösungen, die nur minimale Mengen derselben enthalten, bleiben im Dunkeln einige Tage unverändert.

Die Farbstoffe enthalten 1 Mol Chlorwasserstoff und ihrer Synthese nach die Acetylgruppe. Als Beispiel sei der aus dem Aldehyd I (s. o.) mit Anilin-Hydrochlorid erhaltene diacetylierte Körper $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5O) \cdot CH : CH \cdot CH : C(O \cdot C_2H_5O) \cdot CH : N \cdot C_6H_5$, HCl vom Schmp. 169–170° formuliert. Zu dieser Gruppe von FuroI-dianilid-Farbstoffen gehört auch der obengenannte Körper vom Schmp. 154°, der in relativ spärlicher Menge bei der Einwirkung von Acetanhydrid und Natriumacetat bei gewöhnlicher Temperatur entsteht. In seiner leuchtend hellroten Farbe gleicht er völlig den synthetischen acetylierten Farbstoffen. Er enthält nur eine Acetylgruppe und ist der einzige, der dabei entsteht, ohne daß die Polyen-Kette gesprengt wird. Bezüglich der Lage seiner Acetylgruppe verfügen wir bisher über keinen Nachweis. Da der $C_6H_5 \cdot NH$ -Teil jedoch positiver als die Hydroxylgruppe sein dürfte, ist es uns am wahrscheinlichsten, daß zunächst dieser acetyliert wird.

Es ist einleuchtend, daß die FuroI-dianilid-Farbstoffe theoretisch zahlreich sind. Da von jedem derselben drei stickstoff-haltige Aldehyde der obigen Art hergeleitet und mit diesen viele anilin-artige Basen gekuppelt werden können, ergibt sich, daß die von uns entdeckte Synthese ein sehr reichliches Material für weitere Studien sowohl in chemischer, als auch in anderer Hinsicht darbietet. Wir behalten uns vor, später darauf zurückzukommen.

Beschreibung der Versuche.

1) Isolierung des Aldehyds I.

10 g FuroI-dianilid-Chlorhydrat wurden in 30 g Essigsäureanhydrid eingetragen, dann wurde allmählich frischgeschmolzenes Na-Acetat (10 g) bei 10° hinzugegeben und durchgeschüttelt, bis die Lösung eine orangegelbe Färbung angenommen hatte. Unter häufigem Umschütteln blieb die Mischung 3 Stdn. stehen und wurde dann in 70 cm kaltes Wasser gegossen. Nach 12 Stdn. hatten sich braune Krystalle abgeschieden, die abfiltriert wurden. Durch Zugabe von je 30 ccm Wasser wurde die Fällung 2-mal wiederholt; zum Schluß wurde die Säure mit fester Soda bis auf einen geringen Rest abgestumpft. Die erste Fraktion wurde in Alkohol gelöst, aus dem der Aldehyd in langen Nadeln krystallisierte, während die braunen Verunreinigungen in Lösung blieben. Nach 2-maligem Umkrystallisieren war der Aldehyd rein; Schmp. 174°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Chloroform, schwer in Wasser. Ausbeute 30%.

0.1601 g Sbst.: 0.3860 g CO₂, 0.0805 g H₂O. — 0.1271 g Sbst.: 5.8 ccm N (14.6°, 739 mm).

C₁₅H₁₆O₄N (273). Ber. C 65.93, H 5.49, N 5.13. Gef. C 65.75, H 5.58, N 5.20.

Semicarbazon: 1 g Aldehyd, 1 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 4 g Eisessig bei 50° lieferten den Körper in kanariengelben, bei 240° schmelzenden Rhomboedern, die in Eisessig bzw. Benzol schwer löslich waren.

0.1640 g Sbst.: 23.8 ccm N (19.2°, 761.6 mm).

$C_{16}H_{18}O_4N_4$ (330). Ber. N 16.96. Gef. N 16.95.

Phenyl-hydrazon: Kahn-ähnliche Blätter von goldgelber Farbe, die, wie beim Semicarbazon, substanziiell und wohl auf die vorhandene Polyein-Kette zurückzuführen ist. Schmp. 206°.

0.1016 g Sbst.: 10.35 ccm N (17.9°, 767 mm).

$C_{21}H_{21}O_3N_3$ (363). Ber. N 11.57. Gef. N 12.12.

2) Isolierung der beiden weiteren Aldehyde (II und III).

Die ursprünglichen anderen Fraktionen bei der Aufspaltung des als Ausgangsmaterial angewandten Furoldianilid-Farbstoffs sind Gemische von Aldehyden und Acetanilid, das als Nebenprodukt dabei immer entsteht und in den alkohol. Mutterlaugen zurückbleibt. Die beiden Aldehyde II und III trennt man zunächst durch Aufschütteln mit Benzol, wobei der noch vorhandene, bei 174° schmelzende Aldehyd I in der Hauptsache ungelöst bleibt. Durch fraktionierte Krystallisation erhält man schließlich einen bei 132° schmelzenden Aldehyd in reinem Zustand. Ob er die Formel II oder III hat, konnte bisher nicht festgestellt werden. Dieser Aldehyd löst sich in allen Lösungsmitteln leichter als das bei 174° schmelzende Isomere. Aus Alkohol krystallisiert er in rosettenförmig angeordneten Stäben. Ausbeute 20%.

In den Mutterlaugen bleibt wahrscheinlich der dritte mögliche Aldehyd zurück, jedoch gelang es uns nicht, ihn völlig einheitlich zu gewinnen. In einigen Fällen erhielten wir eine mit Aldehyd-Eigenschaften auftretende Substanz, die nach dem Umlösen bei 145° unscharf schmolz und teils in kleinen Prismen, teils in undeutlichen Blättern krystallisierte. Ob sie den dritten möglichen Aldehyd in reinem Zustand darstellt, bleibt bis auf weiteres unentschieden. Zur Charakterisierung sei erwähnt, daß der Körper mit Anilin-Chlorhydrat einen in feinen Nadeln krystallisierenden, schön roten Farbstoff vom Furoldianilid-Typus liefert (vergl. unten).

3) Neue Farbstoffe vom Furoldianilid-Typus aus den Aldehyden I—III.

a) Aus dem Aldehyd I (Schmp. 174°): Beim Vermischen einer verd. alkohol. Lösung des Aldehyds und einer wäßrigen Lösung vom Anilin-Chlorhydrat traten feine Nadeln auf, die bald die ganze Flüssigkeit erfüllten. Nach dem Trocknen bildete der Farbstoff eine schwerlösliche Substanz von leuchtender, gelbstichig-roter Farbe. Schmp. 169—170°.

0.2097 g Sbst.: 0.0759 g AgCl.

$C_{21}H_{21}O_3N_2Cl$ (384.5). Ber. Cl 9.23. Gef. Cl 9.11.

b) Aus dem Aldehyd vom Schmp. 132° und *p*-Toluidin-Chlorhydrat: Die Komponenten wurden in Alkohol gelöst und der Farbstoff später in leuchtend purpurfarbigen, kurzen Nadeln mit Wasser ausgefällt. Schmp. bei 157—160°, nach Dunkelfärbung von etwa 140° an.

0.0924 g Sbst.: 0.0365 g AgCl.

$C_{20}H_{21}O_2N_2Cl$ (356.5). Ber. Cl 9.95. Gef. Cl 9.77.

Es wurde auch der Farbstoff aus demselben Aldehyd und Anilin-Chlorhydrat dargestellt. Feine, hellrote Nadeln. Dunkelfärbung zwischen 140 bis 150°, Schmp. bei 157°.

c) Farbstoff aus dem Aldehyd vom Schmp. 145°: Es gelang nicht (s. oben), den dritten, bei der Aufspaltung zu erwartenden Aldehyd im völlig reinen Zustand zu fassen, jedoch wurde ein Farbstoff mit Anilin-Chlorhydrat dargestellt. Leuchtend rotgelbe, feine Nadeln, die nach Dunkelwerden bei etwa 157° schmolzen.

0.0880 g Subst.: 0.0365 g AgCl.

$C_{19}H_{19}O_3N_2Cl$ (342.5). Ber. Cl 10.36. Gef. Cl 10.26.

d) Acetyl-furof-dianilid-Chlorhydrat: Dieser Farbstoff wurde durch die direkte Acetylierung des Furof-dianilid-Chlorhydrats (vergl. Einleitung) unter Anwendung eines modifizierten Verfahrens gewonnen: 2.46 g (1 Mol) geschmolzenes Natriumacetat wurden in einem Gemisch von 6.2 g Acetanhydrid (2 Mol) und 20 g Eisessig gelöst, dann wurden 9 g (1 Mol) des feingepulverten Furof-Farbstoffs zugegeben und das Ganze in einem Mörser zerrieben, bis die Masse ziemlich flüssig geworden war und unter dem Mikroskop keine Flocken mehr beobachtet werden konnten. Nach etwa 3 Stdn. war das Produkt dünnflüssig und gelatinierte. Nach Zugabe von 7 g 50-proz. Essigsäure traten lange Nadeln des monoacetylierten Farbstoffs auf (2.4 g nach dem Trocknen). Nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol schöne, rote Nadeln; Schmp. 154°. Siedendes Acetanhydrid greift den Farbstoff nicht an, weshalb man in dieser Weise zu keinem diacetylierten Furof-dianilid-Chlorhydrat gelangt⁴). Der Farbstoff ist in Eisessig sehr leicht löslich, in Äther unlöslich. Er färbt die Haut rotgelb.

0.1585 g Subst.: 0.0661 g AgCl.

$C_{19}H_{19}O_2N_2Cl$ (342.5). Ber. Cl 10.36. Gef. Cl 10.31.

Weil nur zwei monoacetylierte Derivate des ursprünglich als Rohmaterial angewandten Furof-dianilid-Chlorhydrats theoretisch möglich sind, so müßte der obige Farbstoff mit einem derselben identisch sein. Es liegt am nächsten anzunehmen, daß Identität zwischen dem zuletzt beschriebenen und dem isomeren Farbstoff vorliegt, der aus dem allerdings nicht genügend reinen Aldehyd vom Schmp. 145° und Anilin-Salz erhalten wurde. Beide Farbstoffe zeigten denselben Schmp. (154°), allerdings ist zu bemerken, daß die Schmelzproben sich vor dem Schmelzen dunkel färbten.

Die Arbeit auf dem neuen umfassenden Gebiete wird in verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

⁴) Dieses wurde (s. oben) synthetisch durch Einwirkung vom Anilin-Chlorhydrat auf den Aldehyd I erhalten.