Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium
der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXXIV. Notiz über die Bildung von Pyridinfarbstoffen
aus Furfurol;

von

W. König.

Im neuesten Heft der „Berichte“¹⁾ veröffentlichen soeben Zincke und Mühlhausen eine interessante Arbeit, welche sich mit den von Stenhouse²⁾ entdeckten und später von Schiff³⁾ eingehender studierten, bei der Einwirkung von aromatischen Aminen und deren Salzen auf Furfurol entstehenden Farbstoffen beschäftigt. Die genannten Autoren weisen nach, daß diese Verbindungen nicht — wie Schiff glaubhaft zu machen versuchte — Analoga der Triphenylmethanfarbstoffe sind, sondern derselben Klasse von farbigen Körpern angehören, die vor ca. 3 Jahren gleichzeitig von Zincke⁴⁾ bei der Aufspaltung von Dinitrophenylpyridoniumchlorid mittelst aromatischer Amine und von König⁵⁾ bei der Einwirkung dieser Basen auf Cyanpyridoniumhalogenid erhalten worden waren.

Die zitierte Abhandlung veranlaßt mich nun früher, als ich ursprünglich beabsichtigte, zu der Mitteilung, daß ich mir über die Zusammengehörigkeit der erwähnten Farbstoffe in ein und dieselbe Kategorie schon vor mehr denn zwei Jahren durch einige Versuche Gewißheit verschafft habe. Da indessen zu jener Zeit noch nicht genügend Licht über Bildungsweise und Konstitution der erwähnten, vom Pyridin derivierenden Farbbasen verbreitet war, stellte ich für einige Zeit die weitere Bearbeitung der Furfurol-Reaktion zurück, und habe erst vor kurzem deren Studium wieder aufgenommen. Die

¹⁾ Ber. 38, 3824. ²⁾ Ann. Chem. 156, 199.

³⁾ Ann. Chem. 201, 355 u. 239, 349.

⁴⁾ Ann. Chem. 333, 311.

⁵⁾ Dies. Journ. [2] 69, 105; 70, 19.

dabei erhaltenen Resultate decken sich teilweise mit denen der Zinckeschen Arbeit. Sie seien hier in aller Kürze mitgeteilt.

Theoretisches.

Die aus Furfurol entstehenden Farbstoffe besitzen mit großer Wahrscheinlichkeit, wie aus ihrer Bildung und mehr noch aus ihrer, von Zincke durchgeführten Synthese vermittelst Cyan- β -Oxypyridoniumbromid hervorgeht, die allgemeine Struktur:

Sie kristallisieren sämtlich, gleich den von Zincke und König früher beschriebenen Körpern, mit 1 Mol. H_2O , das verhältnismäßig fest gebunden ist, da es selbst beim Kochen mit Alkohol nicht entfernt werden kann. Es spielt jedenfalls gar nicht die Rolle eines Kristallwassermoleküls, scheint sich vielmehr in chemischer Bindung zu befinden, möglicherweise so, wie es durch folgende Strukturformel zum Ausdruck gebracht wird:

Unter Zugrundelegung dieser Formel erklärt sich alsdann die Bildung der Farbstoffe sehr einfach wie folgt:

Durch Einwirkung eines Moleküls Amin und eines Moleküls Säure bilden sich zunächst für einen Moment Additionsprodukte von der Konstitution:

¹⁾ R = Aryl, R' = H, bzw. Alkyl, X = Säurerest.

welche jedoch sofort mit einem zweiten Molekül des Amins weiter reagieren unter Sprengung des Furanringes an der punktierten Stelle:

Spaltet man das Molekül Wasser ab, was durch vorsichtiges Erhitzen der Farbstoffe im Vakuum oder in manchen Fällen durch Umkristallisieren derselben aus Eisessig bewirkt werden kann, so entstehen schließlich Körper von der Formel:

Von diesen zersetzen sich diejenigen, bei denen $R' = H$ ist, also die aus primären Aminen erhaltenen, durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder mit Säuren leicht in 1 Mol. Amin und 1 Mol. Aryl- β -Oxypyridoniumsalz:

Es lag nahe, die Furfurolreaktion auch auf analog konstituierte Körper auszudehnen. Besonders interessieren mußte in dieser Hinsicht das Furfuracrolein:

weil bei Voraussetzung gleichen Verlaufs der Einwirkung von Arylaminen zu gewärtigen war, daß Körper entstanden, die infolge der Vergrößerung der chromophoren Kohlenstoffkette um zwei Methingruppen eine vertiefte Farbe aufweisen würden. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt. Sowohl mit Anilin, als auch mit Monomethylanilin wurden Verbindungen erhalten, die in blaugrünen Nadelchen kristallisieren und deren alkoholische Lösungen rein blau gefärbt sind. Sie wurden bisher nur in so geringer Menge gewonnen, daß eine eingehendere Untersuchung noch nicht erfolgen konnte, zumal da diese durch den Umstand erschwert wird, daß die blauen Körper äußerst leicht zersetzlich sind. Dies ist besonders der Fall bei Gegenwart überschüssiger Säure, wobei braune Farbstoffe entstehen. Das nähere Studium dieser interessanten Körper möchte ich mir vorbehalten; es wird jedenfalls die Ansicht bestätigen, daß dem aus Anilin erhältlichen die Struktur:

zukommt, während der aus Monomethylanilin zu gewinnende die Konstitution:

besitzen dürfte. — Die Körper zeigen in vieler Hinsicht Ähnlichkeit mit den bekannten blauen Cyaninen, mit denen sie offenbar in ein und dieselbe Reihe gehören, während die aus Pyridin oder aus Furfurol zu gewinnenden Verbindungen Analoga zu den roten Cyaninen darstellen, deren Typus das von Miethe beschriebene Äthylrot ist. In einer bald folgenden Mitteilung gedenke ich diesen Parallelismus näher auseinanderzusetzen.

Experimentelles.

Näher untersucht worden sind bisher nur die aus Anilin und p-Phenetidin entstehenden Farbstoffe. Auch mit m- und p-Nitranilin konnten farbige Körper erzeugt werden, die sich indessen etwas anders verhalten, als jene. Die Versuche hierüber sind noch nicht abgeschlossen.

Die Darstellung des Körpers erfolgt am besten so, daß man 1 Mol. Furfurol und 2 Mol. desamins in alkoholischer Lösung kurze Zeit erhitzt und nach dem Abkühlen 1 Mol. mit Alkohol verdünnter Säure hinzufügt.

Die Farbstoffe fallen sofort in vorzüglicher Ausbeute, schön kristallisiert und nahezu chemisch rein aus. Sie besitzen, offenbar infolge der β -ständigen Hydroxylgruppe, gleich dem früher von mir beschriebenen, aus p-Amidophenol und Cyanpyridoniumbromid darstellbaren Farbstoff, ganz beträchtliche Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser.

Bromhydrat des α -Oxyglutaconaldehyddianilids,

18,6 g Anilin, gelöst in 75 ccm Alkohol, werden mit 9,6 g Furfurol $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Dann fügt man unter Kühlung 17 g = 14,7 ccm konzentrierte Bromwasserstoffsäure ($s = 1,48$) hinzu, die man vorher mit 10 ccm Alkohol verdünnt hatte. Der Kolbeninhalt erstarrt fast momentan zu einem Brei violetter Nadeln, die nach dem Absaugen mit Äther gewaschen werden. Man bekommt so ca. 22 g fast reinen Farbstoff. Durch Umkristallisieren aus Essigsäure erhält man prismatische Kristalle mit tiefblauem Oberflächenschimmer. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 164° — 165° . Der Körper färbt Seide und tannierte Baumwolle tiefrot, die ungebeizte Pflanzenfaser rosenrot an.

0,2047 g Substanz gaben nach Carius 0,1053 g AgBr.

Berechnet für $C_{17}H_{19}O_2N_2Br$:		Gefunden:
Br	22,02	21,89 %.

Spaltung des Farbstoffs.

Sie liefert 1 Mol. Anilin und 1 Mol. Phenyl- β -oxy-pyridoniumbromid:

Man verfährt am besten so, wie ich es früher¹⁾ für die aus Pyridin entstehenden Farbstoffe angegeben habe:

20 g des Dianilids werden mit 100 ccm Nitrobenzol erhitzt. Bei ca. 150° schlägt die tiefrote Farbe der Flüssigkeit in Schmutziggelb um. Man läßt erkalten, gibt Wasser und reichlich Äther zu und schüttelt im Scheidetrichter gut durch. Die wäßrige Lösung hinterläßt nach vorherigem Kochen mit Tierkohle beim Eindunsten auf dem Wasserbade einen zähen Sirup, der bald zu einem Brei weißer Nadeln erstarrt. Man reinigt diese durch Lösen in wenig absolutem Alkohol und Ausfällen mit trockenem Äther. Man erhält ca. 8 g weiße Nadeln, die bei 129° schmelzen. In ihren Eigenschaften gleichen sie dem von Zincke beschriebenen Körper, nur enthalten sie, im

¹⁾ Dies. Journ. [2] 70, 31.

Gegensatz zu diesem, 1 Mol. Kristallwasser, wie aus folgender Analyse hervorgeht.

0,2346 g Substanz gaben 0,1642 g AgBr.

Berechnet auf $C_{11}H_{10}ONBr + H_2O$:	Gefunden:
Br 26,6	26,8 %.

Das Pikrat:

entsteht leicht beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Bromids mit Pikrinsäure. Es bildet feine hellgelbe Nadelchen, die durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol zu reinigen sind und dann den Schmelzp. 219° zeigen.

0,1024 g Substanz gaben 0,1903 g CO_2 und 0,0284 g H_2O .

Berechnet für $C_{17}H_{12}O_8N_4$:	Gefunden:
C 50,98	50,7 %
H 3,02	3,1 „.

Bromhydrat des α -Oxyglutaconaldehyd-
di-p-phenetidids,

Aus 13,7 g p-Phenetidin, gelöst in 40 ccm absol. Alkohol, 4 ccm Furfurol und 7,3 ccm mit wenig Alkohol verdünnter konzentrierter Bromwasserstoffsäure erhält man auf die oben beschriebene Weise über 14 g fast reines Produkt. Der Farbstoff bildet nach dem Umkristallisieren aus Essigsäure prachtvoll blau glänzende Prismen vom Schmelzp. 157° — 158° . Er färbt Seide und ungebeizte Baumwolle sehr schön, aber unecht in der Farbe des Rhodamins an. In seinen übrigen Eigenschaften gleicht er dem vorher beschriebenen Körper.

562 König: Notiz über die Bildung v. Pyridinfarbstoffen etc.

0,1017 g Substanz gaben 0,2066 g CO₂ und 0,0535 g H₂O.

Berechnet für C₂₁H₂₇N₂O₄Br:

Gefunden:

C 55,88

55,44 %

H 6,03

5,89 „.

Die freie Base konnte nur als ölige, gelbe Masse erhalten werden.

Bei der Spaltung, die ganz ähnlich wie bei dem Anilinfarbstoff ausgeführt werden kann, erhält man aus 8 g Farbstoff ca. 4 g p-Äthoxyphenyl-β-oxypyridoniumbromid:

das nach dem Reinigen farblose, irisierende Blättchen vom Schmelzp. 167°—168° darstellt. Es ist äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther.

0,1856 g Substanz gaben 0,3365 g CO₂ und 0,0901 g H₂O.

Berechnet für C₁₈H₁₄O₂NBr, H₂O:

Gefunden:

C 49,65

49,46 %

H 5,14

5,43 „.

Das Pikrat bildet hellgelbe, bei 207° schmelzende Nadelchen.

Dresden, 2. Dezember 1905.

Berichtigungen.

Bd. 71.

S. 165 Zle. 8 v. u. lies statt C₄H₈ C₃H₆.

S. 166 Zle. 9. v. ob. lies statt C_aH_{2b} + C_aH_{2b} =

S. 176 Zle. 19. v. ob. lies statt f_{hc} 2f_{hc}.

Bd. 72.

S. 117 ist in der 3. Formel CO mit O zu verbinden:

S. 120 ist in Formel 15 das oberste Hydroxyl zu tilgen.

S. 131 Zle. 9 v. ob. lies statt Benzil Benzilsäure.

S. 132 Zle. 15 v. ob. lies statt 2,5 3,5.

S. 139 Zle. 3 v. ob. lies statt zwischen neuen zwischen den neuen.

S. 160 Zle. 16 v. ob. ist 47,56 gefunden einzuschalten.

S. 388 Zle 16 v. ob. lies statt Buchner Bodländer.

S. 461 Zle. 15 v. unten fallen die Worte Wagner im fort.

S. 461 Note 2 statt Ztschr. anorg. Chem. 34, 145: Ostwald, Elektrochemie, S. 833.