

Weg einzuschlagen. Die vor der Reife gesammelten Knollen von *Helianthus tuberosus* oder der Dahlien werden zerrieben, ausgepresst, und der Presssaft mit so viel Bleiessig versetzt, als dieser noch einen Niederschlag erzeugt, und filtrirt. Das Filtrat wird vom überschüssigen Blei durch Schwefelwasserstoff befreit, das gebildete Schwefelblei abfiltrirt, und dieses Filtrat dann im Wasserbade zur dünnen Extractconsistenz eingedickt. Die zurückbleibende Masse wird hierauf so lange mit Weingeist extrahirt, als derselbe noch etwas aufnimmt, wodurch Glucose und Synanthrose gelöst werden und das Inuloïd als unlöslich in Weingeist zurückbleibt. Letzteres erst mit etwas Wasser, dann mit alkoholhaltigem Wasser sorgfältig gewaschen und getrocknet, ist als reines Inuloïd zu betrachten.

Laboratorium Göttingen, den 1. August 1870.

Ueber Furfuranilin und Furfurtoluidin;

von *J. Stenhouse* *).

In einer brieflichen Mittheilung an H. Watts **) gab ich bezüglich der Darstellung des Furfurols an: „Die reichlichste und öconomischste Quelle für Furfurol ist in der Bereitung des Garancins durch Kochen von Krapp mit Schwefelsäure gegeben. Wenn die hölzernen Siedegefäße, in welchen das Garancin gewöhnlich bereitet wird, mit Condensationsvorrichtungen versehen wären, so ließe sich Fur-

*) Aus d. Proceedings of the Royal Society XVIII, 537 mitgetheilt.

**) Watt's Dictionary II, 751.

furool in beliebiger Menge ohne besondere Kosten erhalten. Furfurool wird auch gebildet bei dem Kochen jeder Art von Krapp mit einer Lösung von schwefelsaurem Aluminium.“

Rohes Furfurool, mag es erhalten sein aus Krapp, Kleie, Sägespänen oder irgend einem der zu seiner Bereitung dienenden Materialien, ist stets mit einem anderen aromatischen Oel verunreinigt, welches ich Metafurfurool genannt habe *). Dieses hat einen höheren Siedepunkt und wird leichter als das Furfurool oxydirt, so dafs es durch wiederholte Rectificationen fast vollständig zu einer braunen harzigen Substanz umgewandelt wird, welche in der Retorte zurückbleibt. Auf der Anwesenheit dieser Verunreinigung beruht es, dafs rohes Furfurool bei dem Aufbewahren so rasch seine Farbe ändert, da das Metafurfurool nicht allein für sich zersetzt wird, sondern auch noch die Oxydation des Furfurools inducirt.

Ein viel einfacheres und wirksameres Verfahren zur Reinigung des Furfurools von dieser Substanz besteht darin, es während einiger Stunden mit sehr verdünnter Schwefelsäure zu digeriren, welcher von Zeit zu Zeit kleine Mengen saures chromsaures Kalium zugesetzt werden; hierdurch werden das Metafurfurool und andere Verunreinigungen rasch zerstört, so dafs das übergehende Furfurool nach Abscheidung von dem Wasser und Trocknen über geschmolzenem Chlorcalcium constant bei 161° C. siedet. Es riecht nun viel angenehmer als zuvor, ist nahezu farblos, und kann unter einer Schichte Wasser monatelang der Luft ausgesetzt werden, ohne sich beträchtlich dunkler zu färben. Sein Refractiveindex für die Linie D ist = 1,520 bei 20° C. **).

*) Diese Annalen LXXIV, 282. *

***) Ich bin den Herren T. und H. Smith zu Edinburg für die Mittheilung des gröfseren Theiles des für diese Untersuchung ange-

Einwirkung des Furfurols auf Anilin; Furfuranilin.

Vor zwanzig Jahren *) habe ich angegeben, dafs nach Zusatz von Anilin zu Furfurol das Gemische eine rosenrothe Farbe annimmt, welche es der Haut, auch an Papier, Leinen und Seide mittheilt, dafs aber diese Stoffe rasch, selbst bei Ausschluss von Licht, diese Farbe verlieren, indem dieselbe in Bräunlichgelb übergeht. Ich konnte indessen damals nicht diese rothe Substanz im krystallinischen Zustand erhalten.

In dem Jahre 1860 wurde dieser Gegenstand wieder von Jules Persoz **) untersucht, welcher Anilin in Essigsäure auflöste und dann einen Ueberschufs einer wässerigen Lösung von Furfurol zusetzte; nach einiger Zeit wurde eine tiefrothe zähe Masse an den Wandungen des Gefäses abgeschieden, welche an Seide und Wolle eine schöne aber sehr vergängliche rothe Farbe mittheilte. Er war nicht glücklicher als ich, was die Gewinnung dieser Substanz in dem krystallinischen Zustande betrifft.

Vor einigen Monaten nahm ich die Untersuchung dieses Gegenstandes wieder auf, und wenn es mir auch nicht gelang, durch die Einwirkung von Furfurol auf das Anilin selbst oder auf die reinen Salze desselben bestimmte Verbindungen zu erhalten, so ergab sich doch, dafs auf Zusatz von Furfurol zu einer concentrirten alkoholischen Lösung von chlorwasserstoffsäurem Anilin, welche einen Ueberschufs von Anilin enthielt, eine tief rothe Färbung hervorgebracht wurde und das Gemische im Verlaufe weniger Minuten zu einer krystallinischen Masse von schöner irisirender Purpurfarbe erstarrte.

wendeten Furfurols verpflichtet. Die genannte Firma hat lange Furfurin für medicinische Zwecke bereitet.

*) Diese Annalen LXXIV, 282.

**) Rép. chim. appl. 1860, 220.

Chlorwasserstoffsäures Furfuranilin. — Als das beste Verfahren zur Darstellung dieses Salzes ergab sich, 46 Theile Anilin und 65 Theile chlorwasserstoffsäures Anilin in 400 Theilen warmem Alkohol aufzulösen und dann 48 Theile Furfurol, gleichfalls in 400 Theilen Weingeist gelöst, zuzusetzen; wenn die Lösungen gut gemischt waren, erstarrten sie im Verlaufe weniger Minuten zu einer aus Krystallen des genannten Salzes bestehenden Masse. Nach dem Erkalten wurden diese Krystalle auf ein Filter gebracht, mittelst eines Vacuumfilters von der Mutterlauge befreit und mit einer kleinen Menge Weingeist abgewaschen. Sie wurden dann durch Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist leicht rein erhalten. Für die Analyse wurde die Substanz im leeren Raume getrocknet.

- I. 0,207 Grm. gaben 0,488 CO₂ und 0,120 H₂O.
 II. 0,158 Grm. gaben 0,372 CO₂ und 0,082 H₂O.
 III. 0,228 Grm. gaben 0,103 AgCl.
 IV. 0,282 Grm. gaben 0,128 AgCl.
 V. 0,0448 Grm. gaben 0,003773 N.

Diese Resultate entsprechen nahezu der Formel C₁₇H₁₈O₂N₂,
 ClH :

	berechnet		gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C ₁₇	204	64,05	64,30	64,21	—	—	—
H ₁₉	19	5,97	6,44	5,77	—	—	—
O ₂	32	10,05	—	—	—	—	—
N ₂	28	8,79	—	—	—	—	8,42
Cl	35,5	11,14	—	—	11,18	11,23	—
	318,5	100,00.					

Dieses Salz ist unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Wasser, wird aber bei dem Kochen mit der letzteren Flüssigkeit langsam zersetzt. Es ist löslich in siedendem Weingeist und krystallisirt bei dem Erkalten dieser Lösung in kleinen Nadeln von schöner Purpurfarbe, welche bei dem Trocknen Metallglanz annehmen. Die Krystalle sind in trockener Luft

beständig, wenn das Licht abgeschlossen ist, aber sie werden bei dem Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien rasch zersetzt.

Salpetersaures Furfuranilin. — Dieses Salz wird in ähnlicher Weise dargestellt, wie für das chlorwasserstoffsaurer Salz angegeben wurde: 23 Theile Anilin und 39 Theile salpetersaures Anilin wurden in 200 Theilen warmem Weingeist gelöst und eine Lösung von 24 Theilen Furfurol in 200 Theilen Weingeist zugesetzt. Das Gemische wurde, nachdem es während einiger Zeit stehen gelassen wurde, zu einer halbfesten krystallinischen Masse, welche in derselben Weise wie das entsprechende chlorwasserstoffsaurer Salz gereinigt wurde.

0,298 Grm. gaben 0,628 CO₂ und 0,157 H₂O.

	berechnet		gefunden
C ₁₇	204	59,13	59,28
H ₁₉	19	5,51	6,04
N ₃	42	12,17	—
O ₅	80	23,19	—
	345	100,00.	

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist somit C₁₇H₁₈N₂O₂, NO₃H. In seinen Eigenschaften gleicht dasselbe dem chlorwasserstoffsaurer Salz, aber es ist viel löslicher in warmem Weingeist und bildet grössere Krystalle.

Schwefelsaures Furfuranilin. — Als 23 Theile Anilin und 35 Theile schwefelsaures Anilin in 3000 Theilen siedendem Alkohol gelöst und 24 Theile Furfurol in 200 Theilen siedendem Weingeist zugesetzt wurden, färbte sich das Gemische tief roth und schied bei dem Erkalten kleine purpurfarbige Nadeln von schwefelsaurem Furfuranilin aus, welche jedoch durch farblose Nadeln von schwefelsaurem Anilin

verunreinigt waren. Bei einem Versuche, diese durch Umkrystallisiren aus Alkohol abzuschneiden, wurde das Furfuranilinsalz größtentheils zersetzt unter Bildung von schwefelsaurem Anilin, welches auskrystallisirte.

Oxalsaures Furfuranilin. — Als Anilin, oxalsaures Anilin und Furfurol so, wie bei der Darstellung der vorherbeschriebenen Salze, in Weingeist gelöst wurden, nahm die Flüssigkeit eine tief rothe Farbe an, gab aber keine Krystalle von oxalsaurem Furfuranilin, sondern nur oxalsaures Anilin und eine dunkelrothe theerige Substanz.

Furfuranilin. — Um diese Base zu erhalten, wurde ein Furfuranilinsalz (das chlorwasserstoffsäure oder salpetersäure) mit Wasser unter Zusatz von starker wässriger Ammoniakflüssigkeit zu einem Taig angerieben, unter inniger Mischung des Ganzen bis die Purpurfarbe verschwand und in ein blasiges Braun übergegangen war. Warmes Wasser wurde dann zugesetzt, bis die frei gemachte Base weich und plastisch geworden war, so dafs sie behufs Beseitigung der Ammoniaksalze und des freien Ammoniaks in erneuerten Mengen warmen Wassers geknetet werden konnte. Die in dieser Weise dargestellte Base hat ganz das blafsbraune glänzende Aussehen von Stocklack, und kann wie dieser im weichen Zustande zu Fäden ausgezogen werden. Sie ist unlöslich in Wasser, aber sehr löslich in Aether und Alkohol; auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zu einer concentrirten weingeistigen Lösung derselben färbt sich dieselbe tief roth, und erstarrt sie nach wenigen Augenblicken zu einer Masse von purpurfarbigen Krystallen des chlorwasserstoffsäuren Salzes. Die Base zersetzt sich indessen, wenn der Luft ausgesetzt oder wenn mit Alkohol gekocht, ziemlich rasch, und giebt dann nicht mehr mit Säuren krystallinische Salze. Derselbe Erfolg tritt, doch langsamer, im leeren Raum ein.

Einwirkung des Furfurols auf Toluidin; Furfurtoluidin.

Werden alkoholische Lösungen von Toluidin und Furfurol gemischt, so tritt nicht sofort Veränderung ein; aber wenn das Gemische einige Zeit steht, so färbt es sich roth. Wie bei der entsprechenden Reaction mit Anilin wurde eine krystallinische Substanz nicht hervorgebracht.

Chlorwasserstoffsäures Furfurtoluidin. — Das zur Darstellung dieses Salzes angewendete Verfahren war dem zur Bereitung des chlorwasserstoffsäuren Furfuranilins benutzten ähnlich. 12 Theile chlorwasserstoffsäures Toluidin und 9 Theile krystallinisches Toluidin wurden in 150 Theilen heißem Weingeist gelöst, und 8 Th. Furfurol in 150 Th. Weingeist gelöst zugesetzt; das Gemische nahm eine tief rothe Farbe an und wurde bei dem Erkalten zu einer, aus kleinen nadelförmigen, dem Furfuranilinsalz sehr ähnlich aussehenden Krystallen bestehenden Masse. Das Salz wurde durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt und im leeren Raume getrocknet. Es ergab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C_{19}H_{22}O_2N_2, ClH$ entsprechen.

0,232 Grm. gaben 0,562 CO_2 und 0,135 H_2O .

	berechnet		gefunden
C_{19}	228	65,80	66,07
H_{23}	23	6,64	6,47
O_2	32	9,24	—
N_2	28	8,08	—
Cl	35,5	10,24	—
	<hr/>	<hr/>	
	346,5	100,00.	

Salpetersäures Furfurtoluidin. — Dieses Salz wurde in ähnlicher Weise wie das chlorwasserstoffsäure Salz dargestellt, unter Anwendung der äquivalenten Menge von salpetersäurem Toluidin. 14 Theile salpetersäures Toluidin und 9 Theile Toluidin wurden in 100 Theilen heißem Alkohol gelöst, und 8 Theile Furfurol in derselben Menge (100 Theilen)

Weingeist gelöst zugesetzt; nachdem das Gemische einige Zeit gestanden hatte, krystallisirte das salpetersaure Salz in tief purpurfarbenen Nadeln aus. Gereinigt ergab es bei der Analyse die Zusammensetzung $C_{19}H_{22}O_2N_2$, NO_3H :

0,160 Grm. gaben 0,355 CO_2 und 0,098 H_2O .

	berechnet		gefunden
C_{19}	228	61,12	60,52
H_{22}	23	6,17	6,81
O_5	80	21,45	—
N_3	42	11,26	—
	373	100,00.	

Furfurtoluidin. — Die Furfurtoluidinsalze wurden bei Behandlung mit Ammoniak in ähnlicher Weise zersetzt, wie dies bereits unter Furfuranilin beschrieben wurde, jedoch nicht ganz so rasch. Das rohe freie Furfurtoluidin löste sich bei dem Digeriren mit Aether, und durch Filtriren der Lösung, Abdestilliren des Aethers und Trocknen des Rückstandes im leeren Raum über Schwefelsäure wurde die Base als eine braune, spröde und leicht zu pulvernde amorphe Masse erhalten. Dieselbe ist nicht so schmelzbar wie das Furfuranilin und zersetzt sich viel weniger leicht. Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung für die frisch dargestellte, mittelst Aether gereinigte und im leeren Raume getrocknete Base ergab Zahlen, welche der Formel $C_{19}H_{22}O_2N_2$ recht gut entsprechen.

0,243 Grm. gaben 0,660 CO_2 und 0,159 H_2O .

	berechnet		gefunden
C_{19}	228	73,54	74,08
H_{22}	22	7,11	7,27
O_2	32	10,32	—
N_2	28	9,03	—
	310	100,00.	

Beide hier beschriebene Basen, das Furfuranilin und das Furfurtoluidin, sind dem Rosanilin in der Beziehung ähnlich, dafs sie schön gefärbte Salze geben, während die Basen fast farblos sind oder eine blasse braune Farbe haben.

Furfurnaphtylamin. — Als eine alkoholische Lösung von Furfurol zu einer ebensolchen Lösung von Naphtylamin gesetzt wurde, färbte sich das Gemische sofort roth; diese rothe Färbung ist eben so vergänglich als die bei Anwendung von Anilin erhaltene, aber viel weniger lebhaft. Verschiedene Versuche wurden angestellt, krystallisirte Salze der hierbei entstehenden Verbindung darzustellen, aber ohne Erfolg, sofern nur dunkelfarbige harzartige Substanzen erhalten wurden.

Mit verschiedenen anderen typischen Basen wurden gleichfalls Versuche angestellt, aber ohne dafs irgend welche Resultate erhalten worden wären. Diese Basen waren Chinidin, Coniin, Spartein und Thein. Es geht also aus diesen Versuchen hervor, dafs nur die Basen der aromatischen Reihe sich mit Furfurol zur Bildung dieser eigenthümlich gefärbten, in krystallinischem Zustande zu erhaltenden Salze vereinigen.

Ich kann diese Abhandlung nicht schliessen, ohne meinem Assistenten, Herrn C. E. Groves, für die wirksame Beihülfe zu danken, welche er mir bei der vorstehenden Untersuchung geleistet hat.
