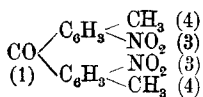


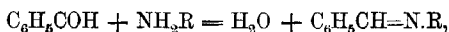
in dem Oxyketon der Nitro-Gruppe in dem als Ausgangspunkt gewählten Nitroketon und diesem käme die Constitution zu:



II. Zur Kenntniss der Condensationsproducte von Furfurol mit Basen;

von G. de Chalmot.

Das Furfurol zeigt bekanntlich in seinem allgemeinen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem Benzaldehyd und ist insbesondere auch wie dieser befähigt, Condensationsproducte mit Basen zu liefern. Nach den vorliegenden Angaben sollte man aber meinen, dass in einem Punkt Benzaldehyd und Furfurol sich doch etwas verschieden verhielten. Während ersterer nämlich mit primären aromatischen Basen nach der Gleichung reagirt:



kann man, nach den Versuchen von Stenhouse¹⁾ und von H. Schiff²⁾ zu urtheilen, vom Furfurol ausgehend zu ähnlichen Producten bei Anwendung der einfachsten aromatischen Basen (Anilin und Toluidin) nicht gelangen, sondern es entstehen nach den Untersuchungen jener Chemiker beim Zusammenbringen der genannten Substanzen sogleich basische Farbstoffe, indem 1 Mol. Furfurol und 2 Mol. Amin in Reaction treten. Es wäre dies abweichende Verhalten des Furfurols den einfachen primären Aminen gegenüber um so auffälliger, als

¹⁾ Diese Annalen **156**, 199.

²⁾ Diese Annalen **201**, 355; **239**, 349.

12 Chalmot, Zur Kenntniss der Condensationsproducte

normale Condensationsproducte dieses Aldehyds u. a. mit p-Amidophenol, Toluylendiamin, Benzidin u. s. f. bekannt sind.

Die nachstehenden Versuche des Herrn de Chalmot zeigen denn auch, dass unter geeigneten Bedingungen das Furfurol mit Anilin und Toluidin den Benzylidenbasen ganz analoge Condensationsproducte zu liefern vermag. Diese Basen der allgemeinen Formel $C_4H_3O.CH=NR$ sind fast farblos, gehen aber allerdings schon durch den oxydirenden Einfluss des Sauerstoffs der Luft, namentlich bei Gegenwart von Säuren, leicht in rothe Farbstoffe über.

Furfurol und Anilin.

Mischt man gleiche molekulare Mengen Furfurol und Anilin, so scheidet sich nach kurzer Zeit Wasser ab und beim Abkühlen in einer Kältemischung erstarrt die ganze Masse krystallinisch. Die abgepressten und durch Verweilen über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator ganz getrockneten Krystalle wurden im luftverdünnten Raum destillirt. Die Hauptmenge ging dabei constant bei $163-164^{\circ}$ (uncorr.) und 19 mm Druck als ein hellgelb gefärbtes, beim Abkühlen wieder erstarrendes Oel über. Die Krystalle lassen sich auch aus ganz trockenem Aether, ohne Zersetzung zu erleiden, umkrystallisiren. Absolut farblos konnten sie allerdings nicht erhalten werden. Die reinsten Krystalle schmolzen bei 58° . Die Analyse zeigt, dass in diesem Product die Verbindung $C_5H_4O.C_6H_5N$ vorliegt.

0,1464 g gaben 0,4152 CO_2 und 0,0719 H_2O .

0,2366 g „ 17,4 cem Stickgas bei 744,5 mm Druck und 16° .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_9ON$	
C	77,19	77,32
H	5,26	5,46
N	8,18	8,39

An der Luft färbt sich die Verbindung schnell gelb, dann roth und eine intensiv rothviolett gefärbte Verbindung entsteht, wenn man die Krystalle mit Anilinchlorhydrat erhitzt. Es

bildet sich dabei wohl eben die Verbindung, welche Stenhouse und Schiff allein unter Händen hatten.

Furfurol und o-Toluidin.

Die Vereinigung der beiden Substanzen erfolgt unter genau denselben Erscheinungen, wie es eben für das Anilin beschrieben worden ist und das Condensationsproduct zeigt auch ganz ähnliche Eigenschaften.

Die Verbindung siedet zwischen $171—172^{\circ}$ bei 19 mm Druck und schmilzt zwischen $54—55^{\circ}$. Die Krystalle sind fast farblos und werden auch weniger schnell an der Luft roth als die Anilinverbindung. In verdünnten Säuren lösen sie sich mit gelber Farbe und diese Lösung ist ziemlich haltbar, scheidet aber auf Zusatz von freiem Anilin oder Toluidin rothe Farbstoffe ab.

Beim Kochen zerfällt die saure Lösung der Toluidinbase unter Abscheidung von Furfurol. Die Zusammensetzung $C_4H_3O.CH=N-C_6H_4CH_3$ wurde durch eine Stickstoffbestimmung controlirt.

0,2234 g gaben 14,25 ccm Stickgas bei 756,5 mm Druck und $13,6^{\circ}$.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{11}NO$	
N	7,57	7,49

Furfurol und p-Toluidin.

Die Verbindung bildet sich entsprechend und zeigt ähnliche Eigenschaften wie die vorige. Der Schmelzpunkt wurde bei $43—44^{\circ}$ gefunden.

I. 0,2812 g gaben 19,9 ccm Stickgas bei 749 mm Druck und $21,8^{\circ}$.

II. 0,1899 g „ 13,15 ccm Stickgas bei 748 mm Druck und $21,4^{\circ}$.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{12}H_{11}NO$	I.	II.
N	7,57	7,89	7,74

Furfurol und Benzylamin.

Beide Substanzen treten leicht unter Wasseraustritt zusammen. Es entsteht ein bei 11 mm Druck bei 155° siedendes Oel von der Zusammensetzung $C_4H_3O.CH.N-CH_2C_6H_5$.

0,1571 g gaben 0,4458 CO₂ und 0,0861 H₂O.

0,2616 g „ 17,65 ccm Stickgas bei 740,5 mm Druck und 16°.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₁₁ NO	
C	77,84	77,40
H	5,95	6,11
N	7,57	7,66

Die Base zerfällt schon bei dem Versuch, sie mit Wasserdämpfen zu destilliren, in ihre Componenten. Ebenso sind die Salze sehr zersetzlich.

Furfurol und Piperidin.

Trockenes Piperidin tritt mit Furfurol unter bedeutender Wärmeentwicklung und Wasserabscheidung in Reaction. Die entstehende Base ist ölig und ging bei 14 mm bei 157—158,5° über. Bei derselben Temperatur zersetzt sich unter gewöhnlichem Druck die Verbindung, indem ein theeriges Product entsteht.

Das durch Destillation im Vacuum gereinigte Präparat gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2253 g gaben 0,5981 CO₂ und 0,1997 H₂O.

0,2154 g „ 22,6 ccm Stickgas bei 749,5 mm Druck und 15,9° C.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O	
C	72,58	72,39
H	9,68	9,86
N	11,29	11,51

Wie zu erwarten war, liegt also die Verbindung C₄H₃OCH(NC₅H₁₀)₂ vor.

Aus ganz trockener ätherischer Lösung der Base fällt Salzsäuregas ein sehr hygroskopisches, mit Wasser schnell zerfallendes Dichlorhydrat:

0,1768 g gaben 0,1585 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₅ H ₃₄ N ₂ O.2HCl	
Cl	22,74	22,91
