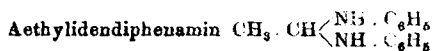


## Ueber Farbstoffbasen aus Furfurol; von *Hugo Schiff*.

Die Untersuchung der aus Aldehyden und Monaminen entstehenden Verbindungen hat ergeben, daß in den meisten Fällen auf je *eine* Amidgruppe auch *ein* Molecul eines einwerthigen Aldehyds in Wirksamkeit tritt und nur in wenigen Fällen wurde ein anderes Verhalten beobachtet. So entsteht bei Einwirkung von Acetaldehyd auf Anilin, als Nebenproduct, noch eine zweite Base, das :



und auch bei der sehr heftigen Einwirkung von Acrolein auf Anilin scheint, nach der Zusammensetzung der Chloroplatinate zu urtheilen, noch eine der obigen Aldehydbase analog zusammengesetzte Verbindung zu entstehen (diese *Annalen Suppl.* **3**, 344 und 358). Als normales und einziges Product wurde eine in dieser Art zusammengesetzte Base bis jetzt nur aus Furfurol und Anilin oder Tolidin erhalten und von J. Stenhouse in diesen *Annalen* **156**, 197 beschrieben. Das in purpurfarbigen Nadeln krystallisirende Chlorhydrat der Anilinbase hat nach Stenhouse die Zusammensetzung :



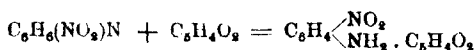
und die Verbindung entsteht in diesem Falle durch directe Vereinigung ohne Wasserelimination. Ich habe diese Verbindung mehrmals, sowohl nach Stenhouse's Angabe mittelst Anilinchlorhydrat, als auch durch Zusatz von weingeistiger Salzsäure zur weingeistigen Lösung der freien Base dargestellt, und die gefundenen Chlorgehalte bestätigen in der That, daß das Chlorhydrat gleiche Molecul von Furfurol, Anilin und Anilinchlorhydrat enthält. Es spricht hierfür auch noch die folgende Beobachtung : Werden gleiche Molecul von Anilin-

chlorhydrat und von Furfurol in wenig Weingeist gelöst, so entsteht eine tiefrothe Flüssigkeit, woraus sich aber selbst nach 24 Stunden nichts Krystallinisches abscheidet. Wird dann unter Umschütteln noch ein Molecul Anilin zugefügt, so erstarrt die Flüssigkeit im Verlauf von wenigen Minuten zu einem Brei von purpurfarbenen Krystallen. Verschiedene Versuche um die freie Base in krystallinischem, oder wenigstens in starrem Zustande zu erhalten, führten nicht zum gewünschten Resultat. Auch bei Anwendung von wässerigen Lösungen von Anilin und Furfurol entsteht nur eine harzige Masse, deren mäfsig concentrirte weingeistige Lösung indessen mit Salzsäure das purpurfarbige Chlorhydrat entstehen läfst.

*Diphenylamin* und Furfurol vereinigen sich ebenfalls im Verhältniß von 2 Moleculen Base zu einem Molecul Furfurol. Das angewandte Diphenylamin war durch fractionirte Ausfällung aus der Lösung in concentrirter Salzsäure durch viel Wasser von Anilin und Toluidin befreit worden. Werden gleiche Molecule Base und Furfurol auf etwa 150° erhitzt, so bleibt ein großer Theil des Furfurols unangegriffen. Bei zwei Moleculen Diphenylamin entsteht eine braune ölige Flüssigkeit, welche bei 0° zu einer Krystallmasse erstarrt. Diese letztere giebt mit Salzsäure eine prachtvoll bronzefarbene, in Weingeist mit tief rother Farbe lösliche Verbindung. Man kann dieselbe auch direct erhalten, wenn man 2 Molecule salzsauren Diphenylamins mit 1 Mol. Furfurol  $\frac{1}{4}$  Stunde lang auf 50 bis 60° erwärmt. Beim Versuch, das Chlorhydrat durch Umkrystallisiren aus Weingeist zu reinigen, zersetzt es sich theilweise und die Krystallisation enthält viel salzsaures Diphenylamin. Nicht einmal das Chloroplatinat konnte unverändert erhalten werden. Wird die frisch bereitete Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit grün und das Platinchlorid scheint eine Oxydation zu bewirken. Auch das krystallinische Product der Einwirkung

von Furfurol auf Diphenylamin färbt sich beim Aufbewahren allmählig grün.

*Nitranilin* (meta-) vereinigt sich dagegen mit Furfurol zu gleichen Moleculen, aber auch in diesem Falle direct und ohne Wasserelimination. — Man löst 10 g Nitranilin in 100 cc Weingeist, fügt der kalten Lösung 6 cc Furfurol zu und läßt in mittlerer Wärme stehen. Die orangefarbene Flüssigkeit setzt chromgelbe Krystallkrusten ab und die Flüssigkeit krystallisirt bis zum letzten Tropfen. Die Krusten können unverändert aus Weingeist umkrystallisirt werden, setzen sich aber immer wieder in gleicher Form ab. Die Krystalle entsprechen der Zusammensetzung :



wie sich aus folgenden Werthen ergibt :

	erste Krystallisation	zweite Krystallisation	berechnet
Kohlenstoff	56,78	56,51	56,41
Wasserstoff	4,43	4,35	4,28.

Bei 100 bis 120° verliert die Verbindung allmählig Wasser und schmilzt zu einer braunen glasigen Masse, welche sich nur noch wenig in Weingeist löst. Der Verlust ist kein constanter und die Verbindung erleidet dabei eine tiefer gehende Zersetzung.

Wird der weingeistigen Lösung des Nitrofurfuranilins allmählig verdünnte Salzsäure zugesetzt, so erhält man ein in kleinen kupferglänzenden Blättchen krystallisirendes Chlorhydrat, dessen weingeistige Lösung eine tief karmesinrothe Farbe besitzt. Auf Zusatz von überschüssiger und concentrirter Salzsäure erfolgt leicht Entfärbung.

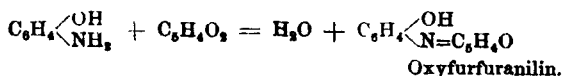
In diesem Chlorhydrat wurde 13,05 bis 13,2 pC. Chlor gefunden, während sich für die Formel :



13,12 pC. Chlor berechnet.

Auch die Salze mit anderen Säuren lösen sich in Weingeist mit derselben tiefrothen Farbe \*).

Beim *Amidophenol* (1, 4) findet sich endlich die normale Reaction der Aldehyde wieder. Es vereinigt sich mit Furfurol zu gleichen Moleculen und unter Elimination eines Wassermoleculs nach der Gleichung :



	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$	Gefunden
Kohlenstoff	70,60	70,75
Wasserstoff	4,80	4,90.

Werden verdünnte wässerige Lösungen von Amidophenol und Furfurol gemischt, so setzt sich die Verbindung im Verlauf einiger Stunden in kleinen hellgelben, bei 180 bis 182° unter Zersetzung schmelzenden Prismen ab, welche sich leicht in Alkohol lösen. Die Lösung färbt sich an der Luft allmählig tiefer gelb. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ; 4 g Amidophenol gaben 6,7 g Rohproduct, statt der berechneten 6,9 g. — An der Luft und im Lichte färbt sich die Verbindung grünlich. Wird die Lösung der Base mit Salzsäure versetzt, so entsteht, auch bei Anwendung von sehr verdünnter Säure, stets nur eine tiefgelbe Lösung, aus welcher kein krystallisiertes Chlorhydrat erhalten werden kann. Verdunstet man dagegen die weingeistige Lösung der Base unter Zusatz von wenig weingeistiger Salmiaklösung bei 50 bis 60°, so entweicht Ammoniak, die Lösung färbt sich prachtvoll fuchsinroth und hinterläßt das Chlorhydrat als cantharidenglänzende krystallinische Masse, welche leicht in Weingeist, aber nur wenig

---

\*) Die zahlreichen Chlorbestimmungen in den in dieser Mittheilung erwähnten Chlorhydraten sind nach dem in diesen Annalen 1895, 298 beschriebenen Verfahren und unter Anwendung der Volhard'schen Titrimethode ausgeführt worden.

in Wasser löslich ist; letzteres kann also angewandt werden, um den überschüssig zugesetzten Salmiak auszuziehen. Die weingeistige Lösung des Chlorhydrats giebt mit Platinchlorid ein gelbes Chloroplatinat, welchem sich sehr bald reducirtes Platin beimengt.

Paraamidophenol ist schwierig zu reinigen, da es sich im feuchten Zustand ziemlich rasch verändert. Hängen der Base von der Darstellung her noch Spuren von Salmiak an, so erhält man beim Erwärmen mit einigen Tropfen Weingeist und einer Spur Furfurol die prachtvolle Färbung des Chlorhydrats des Oxyfurfuranilins. Es war gerade das gegen Furfurol verschiedenartige Verhalten zweier Präparate von Amidophenol, welches auf obige Darstellungsweise des Chlorhydrats der Furfurolbase führte. Ein mit Ammoniak ausgefälltes Präparat zeigte das besprochene Verhalten, während die Reaction mit einem durch Natriumdicarbonat ausgefällten Präparat direct nicht zu erhalten war und erst nach Zusatz von etwas Salmiak eintrat \*).

---

\*) Die Thatsache, daß Salmiak unter relativ starker Ammoniakentwicklung durch eine so schwache Base wie das Oxyfurfuranilin zersetzt wird, führte zu Controlversuchen mit alkoholischen Lösungen von Salmiak, welcher theils durch Krystallisation, theils durch Sublimation gereinigt war. Es zeigte sich hierbei, daß Salmiak, in starkem Weingeist gelöst, bereits bei der niedrigen Temperatur von 70 bis 75° dissociirt wird. Es entweicht Ammoniak, welches durch Lackmuspapier ohne Weiteres nachgewiesen werden kann, und zwar auch dann, wenn die Lösung selbst stark saure Reaction besitzt. Wenn dann in Folge der Verdampfung die Lösungen concentrirter werden, so entweicht auch Salzsäuregas, oder vielleicht mehr Salzsäure als Ammoniakgas. Wurde zu einer derart concentrirten Lösung wieder Alkohol gefügt, so konnte in einigen Fällen aufs neue Auftreten von Ammoniak nachgewiesen werden. Die Beobachtung hat einiges Interesse wegen der niedrigen Temperatur, bei welcher die Dissociation erfolgt. Aehnliche Beobachtungen, welche sich auf längere Zeit im Kochen erhaltene wässrige Salmiaklösungen beziehen, sind bereits früher von anderen Forschern mitgetheilt worden.

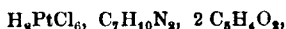
Das Furfurolderivat des *Metatoluylendiamins* ist nur schwierig rein zu erhalten. Man löst 10 g Base in 100 cc Weingeist und fügt zur warmen Lösung allmählig 15 cc Furfurol. Die Lösung färbt sich tief dunkelbraun und setzt im Laufe mehrerer Tage kugelige Aggregate von kleinen harten Krystallen ab, welche bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist sich nur langsam entfärben und schliesslich sehr kleine orangefarbene Nadeln bilden. Es wurde eine in Weingeist ungelöst gebliebene (I) und eine aus der weingeistigen Lösung abgeschiedene Verbindung (II) analysirt und folgende Resultate erhalten :

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff	73,38	73,27	73,57
Wasserstoff	5,63	5,09	5,39.

Die Berechnung entspricht der Formel eines *Difurfuroluylendiamins*  $C_7H_6N_2(C_5H_4O)_2$ . Die Base zersetzt sich ohne Schmelzung schon bei 120 bis 125°, aber sie erleidet bei 100° keine Veränderung. Mit Salzsäure entsteht direct ein tief karmesinroth gefärbtes Chlorhydrat, welches sich leicht in Weingeist und auch in Wasser löst; gröfsere Wassermengen bewirken indessen Zersetzung und Entfärbung. Aus der Lösung des Chlorhydrats wird durch Platinchlorid ein zimtfarbiges krystallinisches Chloroplatinat gefällt, in welchem :

27,28 und 27,22 pC. Platin

gefunden wurde, entsprechend der Formel :



welche 27,23 pC. Platin verlangt.

Das Furfurolderivat des *Metatoluylendiamins* ist wesentlich verschieden von dem von A. Ladenburg (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 595) beschriebenen Furfurolderivat der Orthobase. Die Salze der letzteren sind sehr viel stabiler als diejenigen der ersteren, und Ladenburg erwähnt nichts davon, dafs etwa auch die Salze des Ortho-

derivats prachtvoll rothe Lösungen bilden. Die Salze des Orthoderivats können direct mittelst der Salze des Orthotoluylendiamins erhalten werden. Fügt man zu einer mäfsig concentrirten wässerigen Lösung von salzsaurem Metatoluylendiamin unter Umschütteln Furfurol, so entsteht eine tiefbraune Lösung, aus welcher keine reine Verbindung mehr erhalten werden konnte.

Auch andere Aldehydderivate des Metatoluylendiamins bilden sehr intensiv färbende braune Farbstoffe, so z. B. auch das Glyoxalderivat (vgl. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft III, 830). Die färbenden Eigenschaften können nicht etwa einer dritten Base zugeschrieben werden. Das angewandte Metatoluylendiamin war aus der käuflichen Base durch zweimaliges Umkrystallisiren erhalten worden und ergab bei der Analyse :

68,96 pC. C und 8,35 pC. H.

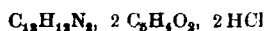
$C_7H_{10}N_2$  verlangt : 68,85 pC. C und 8,20 pC. H.

Das Furfurolderivat des *Benzidins* setzt sich aus der nicht zu verdünnten weingeistigen Lösung im Verlauf von 12 Stunden fast vollständig ab. Je ein Theil Benzidin wird in 50 Th. Weingeist gelöst und ein Theil Furfurol zugefügt. Man erhält 5 Th. Furfurobenzidin aus je 3 Th. Benzidin, während man der Berechnung nach 5,6 Th. erhalten sollte. Das Furfurobenzidin ist nicht in Wasser, wenig in kaltem, leichter in kochendem Alkohol und reichlich in Benzol löslich; es krystallisirt in kleinen hellgelben Nadeln von der Zusammensetzung :

	$\left. \begin{array}{c} C_6H_4-N \\   \\ C_6H_4-N \end{array} \right\} (C_6H_4O)_2$	
	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	77,64	77,41    77,85
Wasserstoff	4,71	4,95    5,02.

Versetzt man die weingeistige Lösung des Furfurobenzidins mit nicht überschüssiger verdünnter Säure, so erhält man

tief karmesinrothe Lösungen der entsprechenden Salze. Dieselben zersetzen sich sehr leicht und sind namentlich außerordentlich lichtempfindlich. In dünnen Schichten dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, entfärben sie sich in wenigen Minuten unter Bildung von Benzidinsalz und von schwarzen amorphen Substanzen. Das Chlorhydrat scheidet sich aus der mit Salzsäure versetzten weingeistigen Lösung der Base in kupferglänzenden Blättchen ab, welche sich bereits während des Filtrirens und Auswaschens zersetzen. Bei mehreren Präparaten wurde in dieser Weise der Chlorgehalt viel zu niedrig gefunden und eine annähernd reine Verbindung konnte nur erhalten werden, als das Chlorhydrat im verdunkelten Zimmer abfiltrirt und rasch unter der Luftpumpe getrocknet wurde. Es ergab 15,40 bis 15,16 pC. Chlor, also immer noch ein ziemliches Deficit, da die Formel



15,8 pC. Chlor verlangt. Auch im trockenen Zustand erleidet das Furfurobenzidinchlorhydrat allmählig Zersetzung unter Schwärzung und es zeigt sich dann nur noch theilweise in Alkohol löslich.

Noch rascher als das Chlorhydrat zersetzt sich das Sulfat, indem sich sehr schwer lösliches Benzidinsulfat abscheidet. Dagegen löst sich das Furfurobenzidin in concentrirter Schwefelsäure zu einer wenig gefärbten Flüssigkeit, welche sich mit den geringsten Spuren von Salpetersäure tief kaffeebraun färbt und als Reagens auf Salpetersäure Anwendung finden könnte.

Aus den vielen Präparaten von Chlorhydrat wurden viele Präparate des Chloroplatinats dargestellt. Dasselbe bildet ein gelbes Krystallpulver, welches in Weingeist etwas löslich ist. Die Präparate ergaben ziemlich übereinstimmende Platingehalte. In 100 Theilen wurden gefunden :

25,9, 26,29, 26,32, 26,27, 27,80, 28,05 pC.



Die zwei letzten hochhaltigen Chloroplatinate wurden aus den Mutterlaugen des Salzes mit 26,27 pC. erhalten. Obige Werthe stimmen leidlich gut mit der Formel  $C_{13}H_{16}N_2O_2$ ,  $H_2PtCl_6$ , welche 26,30 pC. Pt verlangt, und diese Formel stimmt auch mit derjenigen der freien Base, nicht aber mit der Formel des Chlorhydrats, welches  $2H_2O$  mehr enthält. Es ist mir daher trotz der gut stimmenden Werthe noch zweifelhaft, ob nicht etwa durch Beimengung von Benzidinchloroplatinat, welches 33 pC. Platin enthält, regelmäsig zu hohe Werthe erhalten werden. Die leichte Zersetzbarkeit des Chlorhydrats und die bedeutend höheren Platingehalte der aus den Mutterlaugen erhaltenen Chloroplatinate sprächen zu Gunsten einer solchen Annahme.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dafs bei der Einwirkung von Furfurol auf aromatische Monamine und Diamine basische Verbindungen entstehen, deren Salze, namentlich die Chlorhydrate, mehr oder weniger leicht zersetzbar, sehr intensive rothe Farbstoffe darstellen. Diese Farbstoffbasen sind aber von sehr verschiedener Zusammensetzung :

Anilin und Toluidin (Stenhouse) sowie Diphenylamin vereinigen sich direct zu zwei Moleculen mit einem Molecul Furfurol.

Metanitrilanilin verbindet sich mit Furfurol zu gleichen Moleculen, aber ohne Wasseraustritt.

Paraamidphenol, Metatoluyldiamin und Benzidin nehmen auf je ein  $NH_2$  ein Molecul Furfurol unter Wasserelimination auf, aber die entstehenden Basen zeigen das Eigenthümliche, dafs sie bei der Verbindung mit Säuren die ausgetretenen Wassermoleculc wieder aufnehmen, ohne dafs man annehmen könnte, dieselbe seien in den Salzen und in den Chloroplatinaten als Krystallwasser vorhanden.

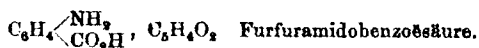
Versuche endlich, welche mit Methylamin und mit Aethylamin in ziemlich concentrirten wässerigen Lösungen, sowie

mit Amylamin und Diamylamin in Substanz angestellt wurden, liefsen mich zur Erfahrung gelangen, dafs die gewöhnlichen Alkoholbasen in ganz anderer Weise auf Furfurol einwirken und dafs hierbei jedenfalls keine farbstoffgebenden Basen erzeugt werden. Die Producte dieser Reaction haben mehr den Charakter der Ammoniumbasen und ich werde bei anderer Gelegenheit auf dieselben zurückkommen.

Azobenzol giebt mit Furfurol kein dem Anilinderivat analoges Product. Wohl aber mag in diese Reihe die Verbindung gehören, welche ich früher mit Harnstoff oder Allantoïn, Furfurol und Salzsäure als tief violette, sehr leicht zersetzbare Flüssigkeit erhielt, ein Verhalten, welches ich damals als Reaction auf Harnstoff beschrieb. Vgl. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 773. — Diphenylharnstoff giebt nichts Aehnliches.

Zu den merkwürdigsten Farbstoffderivaten des Furfurols gehören wohl aber die eigenthümlichen Verbindungen, welche es direct mit aromatischen Aminsäuren zu bilden vermag. Wird Amidobenzoësäure (1, 3) mit wenig Furfurol zerrieben, so vereinigen sich beide Körper zu einer tiefrothen Masse. Man erhält die Verbindung in kleinen dichroitischen Nadeln, wenn man eine verdünnte wässrige Lösung von Amidobenzoësäure mit Furfurol versetzt. Die Lösung färbt sich sogleich tief roth und setzt allmählig die neue Verbindung ab. In diesem Zustande auf dem Filter mit Wasser gewaschen, löst sie sich theilweise und wird erst durch Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Salzsäure nahezu vollständig abgeschieden. Größere Mengen von Salzsäure sind zu vermeiden, da sie rasche Zersetzung bewirken. Im trockenen Zustand ist die Verbindung entweder ein lebhaft rothes sammtartiges Pulver, oder bei sehr feiner Vertheilung tief blauschwarz. Sie löst sich mit prachtvoll fuchsinrother Farbe in Weingeist, und diese Farbe wird noch lebhafter, wenn man eine sehr geringe

Menge von Salzsäure zusetzt. Es gelingt nicht, aus der weingeistigen Lösung größere Krystalle zu erhalten. Auch bei langsamem Verdunsten bei 20 bis 25° zersetzt sie sich und läßt nur eine braune amorphe Substanz, woraus die ursprüngliche Verbindung in keiner Weise mehr erhalten werden konnte. Die Verbindung besteht aus gleichen Moleculen der Componenten ohne Wasseraustritt und sie hat die Formel :



	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	61,8	62,4
Wasserstoff	4,7	4,7
Stickstoff	6,0	5,9.

Die Lösung hat keine saure Reaction; die Verbindung löst sich leicht in Alkalien und ihren Carbonaten, aber ohne Entwicklung von Kohlensäure. Die alkalische Lösung zersetzt sich bereits bei mittlerer Temperatur und nach 24 Stunden kann durch Neutralisation die ursprüngliche Verbindung nicht mehr abgeschieden werden. Andererseits ist es mir nicht gelungen, ein Chlorhydrat oder ein Chlorplatinat darzustellen. Die Verbindung hat weder saure noch basische Eigenschaften, sie haben sich gegenseitig neutralisirt. Amidobenzoësäure bildet *direct* mit Furfurol, *ohne Säurezusatz*, die rothe Verbindung, wie solche bei den wirklichen Basen nur auf Zusatz von Säure entstehen. Die die Säurefunction vermittelnde Carboxylgruppe bewirkt hier für den in derselben Verbindung befindlichen basischen Antheil dasselbe, was bei den Furfurolderivaten aromatischer Basen erst durch Säurezusatz bewirkt werden muß. Wird die Carboxylgruppe in anderer Weise gesättigt, so vermag sie diese Function nicht mehr zu übernehmen und es entstehen dann ungefärbte Derivate. Eine Reihe in dieser Richtung angestellter Versuche beweisen dies auf's deutlichste.

Amidobenzoësaures Ammoniak giebt mit Furfurol keine

gefärbte Verbindung. Wird die Lösung dieses Ammoniaksalzes verdampft, so verliert sie allmählig einen Theil des Ammoniaks und bei nun frei gewordener Carboxylgruppe erzeugt Furfurol sofort die rothe Verbindung. Wird das Ammoniaksalz auf dem Wasserbad bis zur Trockene verdunstet, so entweicht der größte Theil des Ammoniaks.

Das Baryumsalz giebt ebenfalls mit Furfurol keine rothe Verbindung; dieselbe entsteht aber, wenn man etwas verdünnte Salzsäure zusetzt, auch selbst dann, wenn die Salzsäure nicht genügend ist, das Baryumsalz vollständig zu zersetzen und also keine freie Salzsäure vorhanden ist.

Diese Versuche beweisen, daß zur Bildung der Furfuramidobenzoësäure die Carboxylgruppe in nicht neutralisirtem Zustand vorhanden sein muß. Daß bei Neutralisation derselben aber eine andere Säure deren Function ersetzen kann, geht aus dem folgenden Versuch hervor.

Amidobenzoësäureäther \*) erzeugt mit Furfurol eine hell-

---

\*) Die Aether der Aminsäuren sind in der aromatischen Reihe meist durch Reduction der Aether der entsprechenden Nitrosäuren, in der Fettsäurereihe durch Behandlung der Silber Salze mit Alkoholjodüren dargestellt worden. Die klassische Methode mittelst Alkohol und Salzsäure ist auf Aminsäuren nicht angewandt worden, wohl weil man die Bildung von Chlorhydraten der Aminsäuren als für die Aetherification hinderlich betrachtete. Ich habe bei der Amidobenzoësäure gefunden, daß die besagte Methode dennoch Anwendung finden kann. Das Chlorhydrat ist als solches nach der Aetherification zugänglich. Wird eine weingeistige Lösung von Amidobenzoësäure am Rückflußkühler und im Salzsäuregasstrom zum Kochen erhitzt, so scheidet sich zunächst das Chlorhydrat aus und löst sich dann allmählig wieder auf, indem sich das Chlorhydrat des Amidobenzoësäureäthers bildet. Man destillirt dann den Weingeist auf dem Wasserbade ab, löst das Chlorhydrat in Wasser, fügt einen geringen Ueberschuß von Natriumdicarbonat zu und schüttelt die gebildete Verbindung durch Aether aus. Aus 15 g Amidobenzoësäure wurden nach dieser Methode indessen nur 5 bis 6 g Aether erhalten. Für die Darstellung im Großen ist also die Reduction des Nitrobenzoëäthers jedenfalls vortheilhafter.

gelb gefärbte Verbindung, etwa wenn man eine ätherische Lösung des Aethers, mit einer sehr geringen Menge Furfurol versetzt, bei mittlerer Temperatur verdunsten läßt. Die Verbindung erhält sich unverändert auch nach 24 Stunden, und in der Wärme färbt sie sich höchstens etwas tiefer gelb. Bringt man aber einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab in die Nähe, so tritt sogleich eine prachtvoll violettrothe Färbung auf, welche bei Gegenwart von Ammoniak verschwindet und durch Säure wieder hervorgerufen werden kann. In diesem Falle bleibt die Carboxylgruppe durch das Alkoholradical neutralisirt und es muß sich ein gefärbtes Chlorhydrat des Furfuramidobenzoësäureäthers bilden. Ich habe weder diesen Aether, noch sein Chlorhydrat im reinen Zustande dargestellt, da es mir hauptsächlich nur um die vorstehende qualitative Reaction zu thun war.

Amidocuminsäure giebt ebenfalls direct mit Furfurol eine aus kleinen rothen Krystallen bestehende Verbindung.

In Bezug auf die Bildung von farbstoffgebenden Furfurol-derivaten verhält sich Amidosalicylsäure zu Amidophenol in derselben Weise, wie die Amidobenzoësäure zum Anilin. Während die Amidophenole mit Furfurol wenig gefärbte Basen liefern, welche erst nach Säurezusatz tiefrothe Salze entstehen lassen, geben die beiden Amidosalicylsäuren (1, 2, 3 und 1, 2, 5) direct und ohne Säurezusatz kleine rothe Nadeln, welche beim Reiben Metallglanz annehmen und sich mit ins Bläuliche ziehender prachtvoll rother Farbe in Weingeist lösen, namentlich wenn man eine sehr geringe Menge Essigsäure zusetzt. Mit salzsaurer Amidosalicylsäure kann die Furfuramidosalicylsäure nicht direct erhalten werden. Setzt man einer weingeistigen Lösung der Furfuramidosalicylsäure etwas Salzsäure zu, so nimmt die Lösung eine noch weit intensivere Farbe an, aber es erfolgt dann sehr bald Zersetzung, unter Bildung einer braunen, nicht krystallisirbaren Substanz. Die-

selbe Zersetzung erfolgt rasch mit kochendem Wasser und auch bei mittlerer Temperatur nach 12 bis 24 Stunden, wenn die noch feuchte Verbindung der Luft ausgesetzt bleibt. Im trockenen Zustand bildet die sehr fein zertheilte Verbindung ein bläulichrothes krystallinisches Pulver, welches unverändert aufbewahrt werden kann.

Die der Fettsäurereihe angehörigen Amidosäuren, Glycocoll, Leucin und Asparagin, geben mit Furfurol eben so wenig gefärbte Derivate, wie die dieser Reihe angehörigen basischen Amine.

Der Umstand, daß auch Tyrosin die Furfurolreaction nicht giebt, spricht zu Gunsten derjenigen Formel des Tyrosins, welche die Amidgruppe in der Seitenkette (im Propionsäurerest) annimmt.

Von Amidosulfosäuren hatte ich nur Taurin (Amidoisäthionsäure) und Naphthionsäure (wohl Naphtylaminsulfosäure) zu untersuchen Gelegenheit, und beide gaben kein gefärbtes Furfurolderivat, während Naphtylamin ein solches entstehen läßt.

An die Furfuramidobenzoësäure und Furfuramidosalicylsäure schließt sich eine Reihe eigenthümlicher Verbindungen, welche Amidobenzoësäure und Amidosalicylsäure mit Aldehyden bilden. Diese Verbindungen sind ungefärbt und stabiler als die Furfurolderivate. Analoge und ihrer Zusammensetzung nach noch interessantere Derivate habe ich ferner mit Körpern erhalten, welche noch aldehydische Functionen besitzen, wie z. B. Helicin und Isatin. Auch Phtalsäureanhydrid verhält sich in ähnlicher Weise. Eine weitere Reihe höchst eigenthümlicher Aldehydderivate entstehen durch Vereinigung der Aldehyde mit den den Amidosäuren entsprechenden Disulfiten und Derivate von derartiger Zusammensetzung können auch mit den Aminosäuren der Fettsäurereihe erhalten werden.

Einzelne dieser Verbindungen habe ich bereits in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft **12**, 2032 kurz skizzirt und ich werde später ausführlicher auf diese und andere analoge Verbindungen zurückkommen.

Florenz, Istituto superiore.

---

Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium zu Halle a. S.

---

107) Guanidin, ein Oxydationsproduct des Eiweißes;  
Beitrag zur Frage der Harnstoffbildung;

von *F. Lossen*.

(Eingelaufen den 23. Januar 1880.)

---

Nachdem Béchamp\*) Mitte der fünfziger Jahre unter den Producten der Einwirkung einer Lösung von übermangansaurem Kali auf Eiweiß und andere Proteinsubstanzen Harnstoff nachgewiesen haben wollte und Städeler\*\*) auf Grund einer Prüfung der Béchamp'schen Arbeit dessen Beobachtung als Täuschung darzustellen suchte, ist diese Frage eine offene geblieben.

Es haben später Andere diese Versuche ebenfalls wiederholt, so Sobbotin\*\*\*) und O. Loew†), doch mit gleich negativem Erfolge. Aber auch diesen Arbeiten gegenüber hielt Béchamp††) seine Beobachtung aufrecht. Nach Städeler soll derselbe Benzoësäure, nach O. Loew salpetersauren Baryt für salpetersauren Harnstoff angesehen haben.

---

\*) Journ. de pharm. [3] **31**, 32.

\*\*) Journal für praktische Chemie **72**, 251.

\*\*\*) Chem. Centralbl. 1865, S. 593.

†) Journal für praktische Chemie [2] **2**, 289.

††) Compt. rend. **70**, 866.