

haltene Phenylglyoxylsäure ihre Entstehung nicht diesem eigenthümlichen Körper, sondern dem ihm beigemengten und gleichzeitig entstandenen Phenylglyoxylsäureamide verdankt. Nachdem ich nun aber durch die Untersuchungen über das Verhalten des Acetophenons gegen eine alkalische Ferricyankaliumlösung zu dem Schlusse geführt war, dass die dort erhaltene Verbindung ihre Entstehung einer eigenthümlichen Vereinigung von Benzaldehyd und Acetophenon bei Gegenwart von Blausäure verdankt, hat der hier erwähnte Körper  $C_{16}H_{12}N_2O_3$  für mich ein erneutes Interesse gewonnen, und ich habe daher gleichzeitig die Untersuchung auch dieser Verbindung wieder aufgenommen, die ich allerdings ihrer grossen Beständigkeit halber nicht wie Claisen als ein einfaches Additionsproduct von Benzoylcyanid und Phenylglyoxylsäureamid ansehen kann.<sup>1)</sup> Ich hoffe demnächst weiteres über diese Verbindung berichten zu können.

Jedenfalls ergibt sich aus diesen Versuchen, dass das Benzoylcyanid auch beim Erhitzen mit Eisessig und Salzsäure wenigstens zum Theil in Phenylglyoxylsäure und deren Amid übergeführt wird, dass diese Reaction aber, wenn sie auch in wenigen Stunden schon beendet ist, doch nicht der schönen Claisen'schen Methode zur Gewinnung von Ketonsäuren vorzuziehen sein dürfte.

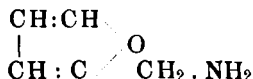
Göttingen, den 13. Februar 1887.

### 87. Julius Tafel: Darstellung von Furfurylamin.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.)

(Eingegangen am 17. Februar.)

Das Furfurylamin



ist vor ca. 6 Jahren von Ciamician und Dennstedt<sup>2)</sup> durch Reduction des Furfuronitrils erhalten worden. Die ziemlich schwierige Beschaffung des Ausgangsmaterials, sowie der langwierige Verlauf der Reduction treten der Herstellung grösserer Mengen des Amins auf diesem Wege hindernd entgegen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 847.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1058 und 1475.

Um so verlockender war die Aussicht, direct aus dem leicht zugänglichen Furfurol das in mehrfacher Beziehung interessante Amin zu gewinnen. Es gelingt dies, wenn man das Phenylfurfurazid, welches C. Fischer<sup>1)</sup> aus Phenylhydrazin und Furfurol erhalten hat, in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam und Essigsäure reducirt. Das Phenylhydrazinderivat wird unter Wasserstoffaufnahme in Furfurylamin und Anilin gespalten. Daneben treten beträchtliche Mengen Harz und Ammoniak auf, die Entstehung anderer flüchtiger Basen wurde jedoch nicht beobachtet, so dass das Furfurylamin leicht und in zufriedenstellender Ausbeute rein erhalten wird.

Furfurylamin: 45 g Phenylfurfurazid wurden in 600 g Alkohol gelöst und unter stetiger Kühlung auf 0 bis 3° mit 1350 g 2½ procentigem Natriumamalgam in kleinen Portionen geschüttelt. Durch Eisessigzusatz wurde die Flüssigkeit stets sauer gehalten. Das braun gefärbte Reactionsproduct wurde mit Alkali übersättigt und nach dem Abtreiben des Alkohols mit Wasserdämpfen destillirt. Sowohl im Alkohol, als in dem farblosen wässerigen Destillat sind neben Furfurylamin Anilin und Ammoniak enthalten. Beim Eindampfen der mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung scheidet sich in reichlicher Menge ein rothes Harz aus. Von diesem wurde die ziemlich concentrirte Flüssigkeit abfiltrirt, dann mit Natron schwach alkalisch gemacht und zur Entfernung von Anilin wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die jetzt fast farblose Lösung wurde mit Salzsäure wieder angesäuert und weiter abgedampft, bis eine Krystallisation begann. Nun wurde mit einem grossen Ueberschuss von gepulvertem Kali versetzt und direct destillirt. Zuerst entwichen bedeutende Mengen Ammoniak, dann destillirt ein vollkommen farbloses Oel. Dasselbe wurde über Kali getrocknet, dann über Baryt destillirt. Es ging vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 145° über. Die Ausbeute an diesem Product betrug 6.5 g entsprechend 30 pCt. der Theorie. Zur Analyse wurde die Substanz mit Natrium behandelt, um etwa vorhandene Spuren von Alkohol zu entfernen, und nochmals destillirt.

	Ber. für C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> NO	Gefunden	
C	61.86	61.90	61.66 pCt.
H	7.22	7.22	7.41 „
N	14.43	—	14.60 „

Das Furfurylamin siedet unter einem Druck von 754 mm bei 145° (Faden ganz im Dampf). Ciamician und Dennstedt fanden 145° bis 146° bei 761 mm Druck. Bei 84 mm beobachtete ich den Siedepunkt 80°. Die Angaben von Ciamician und Dennstedt über die Eigenschaften der Verbindung kann ich vollauf bestätigen, mit Aus-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 137.

nahme derer über die Empfindlichkeit der Base gegen concentrirte Salzsäure.

Wird die wässerige Lösung der Base mit Salzsäure angesäuert, auf dem Wasserbade abgedampft und schliesslich im Vacuum über Kali getrocknet, so bleibt ein weisses Hydrochlorat, das sich in Wasser und Alkohol leicht löst.

Ber. für $C_5H_7NO, HCl$	Gefunden
Cl 26.53	26.43 pCt.

Das reine Salz löst sich in rauchender Salzsäure völlig farblos auf. Bei längerem Kochen über freier Flamme tritt allerdings gelinde Gelbfärbung ein; die von Ciamician und Dennstedt beschriebene Grünfärbung habe ich jedoch nicht beobachtet. Es scheint demnach letztere von einer geringen Verunreinigung herzurühren.

Von den Salzen des Furfurylamins haben seine Entdecker nur das charakteristische, schwerlösliche Platindoppelsalz genauer beschrieben.

Ein Sulfat der Verbindung fällt als weisse Krystallmasse aus, wenn die alkoholische Lösung mit nicht überschüssiger alkoholischer Schwefelsäure versetzt wird. Das Salz löst sich in viel heissem Alkohol auf und krystallisirt daraus in feinen, flachen Nadelchen. Ein Ueberschuss von alkoholischer Schwefelsäure nimmt es leicht auf.

Sehr leicht zu erhalten und zu einer eventuellen Identificirung der Base wohl geeignet ist das saure Oxalat derselben, welches ausfällt, wenn man die alkoholische Lösung mit überschüssiger alkoholischer Oxalsäure mischt. Es ist in Wasser leicht, in heissem Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus mit  $\frac{1}{2}$  Molekül Wasser in glänzenden, schmalen Blättern. Bei  $110^\circ$  verlieren dieselben Wasser, gegen  $145^\circ$  tritt Zersetzung ein.

Berechnet für $C_5H_7NO, C_2H_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
Verlust bei $110^\circ$ 4.59	4.63 pCt.

In der bei  $110^\circ$  getrockneten Substanz wurde der Stickstoff bestimmt:

Berechnet für $C_5H_7NO, C_2H_2O_4$	Gefunden
N 7.49	7.44 pCt.

Ebenfalls sehr charakteristisch für das Furfurylamin ist sein Pikrat, das beim Vermischen der ätherischen Lösungen von Base und Pikrinsäure direct in kleinen, aber wohlausgebildeten goldgelben Prismen ausfällt. Dieselben zersetzen sich beim Erhitzen über  $150^\circ$  ohne zu schmelzen.

Das Furfurylamin zieht an der Luft Kohlensäure an und liefert eine vollkommen trockene Krystallmasse, welche bei  $75^\circ$  schmilzt und bei wenig höherem Erhitzen unter Kohlensäureentwicklung zersetzt wird.