

1672. G. Kallinich

Über Azomethinverbindungen des Oxymethylfurfurols mit aromatischen Aminen

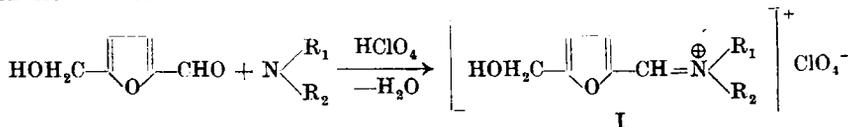
IV. Mitteilung über Farbreaktionen von Ketohexosen¹⁾

Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München

(Eingegangen am 9. Januar 1958)

Oxymethylfurfurol setzt sich in gleicher Weise wie Fructose und fructosehaltige Kohlenhydrate mit Diphenylamin und gewissen anderen aromatischen Aminen beim Erhitzen mit Mineralsäure unter Farbstoffbildung um und ist daher als ein wesentlicher Faktor dieser Farbreaktion anzusehen. Die hierbei entstehenden farbigen Produkte sind nicht kristallisierbare Substanzen höheren Polymerisationsgrades¹⁾.

Unter geeigneten Bedingungen lassen sich nun bei der Umsetzung von Oxymethylfurfurol mit aromatischen Aminen unter Verwendung von Perchlorsäure in der Kälte eindeutig definierte Zwischenprodukte gewinnen. Sie bilden sich aus je einem Mol Oxymethylfurfurol und Amin und entsprechen Azomethinverbindungen, wie sie bereits *W. König*²⁾ aus Furfurol und seinen Vinylen-Homologen erhalten hatte.



Das Verhalten des Oxymethylfurfurols zeigt allerdings bei der Azomethinbildung einen beträchtlichen Unterschied gegenüber der Reaktionsweise der Furfurol-derivate. Während diese sofort weiter unter Öffnung des Furanringes und Bildung von tiefgefärbten Polymethinfarbstoffen reagieren, wenn ein Mol Aldehyd mit zwei Mol Amin umgesetzt wird, findet beim Oxymethylfurfurol keine solche Farbstoffbildung unter Ringspaltung statt. Die Reaktionslösung färbt sich vielmehr nur hellbraun und bei längerem Stehen scheiden sich schwach gefärbte Kristalle ab, die Azomethinverbindungen des Oxymethylfurfurols I darstellen. Das unterschiedliche Verhalten ist offenbar darauf zurückzuführen, daß der Furanring des Oxymethylfurfurols beständiger und keiner aminolytischen Spaltung zugänglich ist. Die Eigenschaften der Azomethinverbindungen sind in der Tabelle wiedergegeben.

Die verschiedenen Amine verhalten sich bei der Azomethinbildung unterschiedlich. Anilin, p-Anisidin und vor allem die heterocyclischen gemischt aliphatisch-aromatischen Basen (Tetrahydrochinolin, 2-Methyl-2,3-dihydro-indol) setzen sich glatt mit Oxymethylfurfurol bei Zimmertemperatur um. Die Reaktionsprodukte aus Methylanilin und Diphenylamin scheiden sich nur in der Kälte unterhalb 0° C

¹⁾ III. Mitteilung: *G. Kallinich* und *H. Thies*, Chem. Ber. 87, 759 (1954).

²⁾ *W. König*, J. prakt. Chem. 88, 193 (1912); Ber. deutsch. chem. Ges. 67, 1274 (1934).

ab. Die Reaktionswärme der Azomethinbildung veranlaßt hier die Entstehung harzartiger Nebenprodukte, die die Kristallisation erschweren. Die Reinigung der Azomethinsalze gelingt durch Umkristallisieren aus nicht hydrolysierenden Lösungsmitteln wie Eisessig oder Essigsäureanhydrid.

Da die beschriebenen Azomethinverbindungen charakteristische konjugierte Doppelbindungssysteme enthalten, besitzen sie ausnahmslos ausgeprägte Absorptionsspektren. Diese sind in Abbildung 1 und 2 wiedergegeben. Die Kurven haben stets gleichartige Grundform mit einem kräftigen Absorptionsmaximum im Wellenbereich von 3400—3900 Å und fallen nach der langwelligen Seite des Spektrums steil, nach der kurzwelligen Seite dagegen weniger steil ab. Auch unterscheiden sie sich nicht grundsätzlich von der Absorptionskurve des freien Oxymethylfurfurols (Abb. 1), nur sind ihre Maxima je nach dem basischen Substituenten um 600 bis 1100 Å in den langwelligen Bereich des Spektrums verschoben (bathochrome Verschiebung). Die ionisierte Imoniumgruppe ($\text{>C}=\overset{\oplus}{\text{N}}\langle$) der Azomethine und die Carbonylgruppe des freien Aldehyds verhalten sich also spektralanalytisch weitgehend gleichartig, abgesehen davon, daß die Imoniumgruppe wesentlich geringere Anregungsenergie erfordert als die Carbonylgruppe und daher schon im längerwelligen Spektralbereich absorbiert.

Das Ausmaß der bathochromen Verschiebung hängt außer vom Ersatz der CO- durch die CN-Bindung auch noch von der Art der Substituenten am Stickstoff ab. Der Effekt

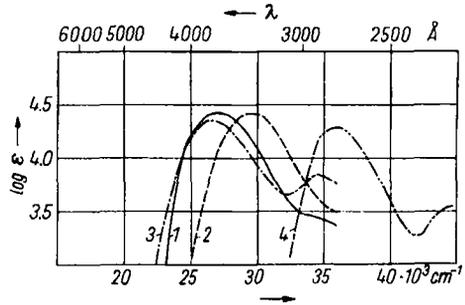


Abb. 1. Absorptionsspektren von Azomethin-perchloraten (AZM) des Oxymethylfurfurols mit verschiedenen Aminen im Vergleich mit dem Spektrum des Oxymethylfurfurols.

- Kurve 1: AZM des Anilins (— · — · — ·),
- Kurve 2: AZM des Methylanilins (— · — · — ·).
- Kurve 3: AZM des Diphenylamins (— · — · — ·).
- Kurve 4: Oxymethylfurfurol (— · — · — ·).

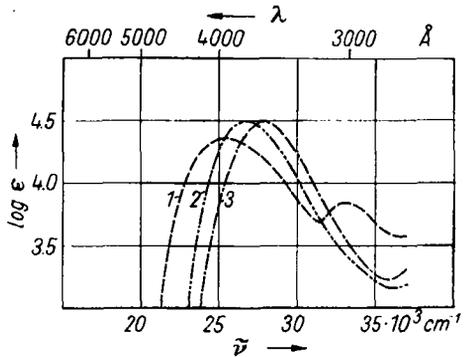
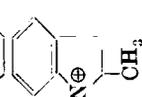


Abb. 2. Absorptionsspektren von Azomethin-perchloraten (AZM) des Oxymethylfurfurols mit verschiedenen Aminen.

- Kurve 1: AZM des p-Anisidins (— · — · — ·).
- Kurve 2: AZM des 2-Methyl-2,3-dihydroindols (— · — · — ·).
- Kurve 3: AZM des Tetrahydrochinolins (— · — · — ·).

Tabelle
Eigenschaften und Zusammensetzung der Azomethinperchlorate des Oxymethylfurfurols

| Amin | Formulierung: $\begin{array}{c} \oplus \\ \text{R}-\text{N} \\ \oplus \end{array} \begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{array}$ $\text{R: (HOH}_2\text{C}-\text{C}_5\text{H}_4\text{O}-\text{CH=)}$ | Aussehen und Beschaffenheit | Schmelzpunkt °C (Kofler-Block) | Zusammensetzung | | Maximum der Lichtabsorption (Essigsäureanhydrid) Å |
|---------------------------|--|-----------------------------|-----------------------------------|---|----------------|--|
| | | | | Bruttoformel Mol.-Gew. | Ber. N Gef. | |
| Anilin | $\begin{array}{c} \oplus \\ \text{H} \\ \text{R}=\text{N} \\ \oplus \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$ | gelbe Nadeln | 150—151 | $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{NCl}$ 301,7 | 4,64 4,59 | 3680 |
| p-Anisidin | $\begin{array}{c} \oplus \\ \text{H} \\ \text{R}=\text{N} \\ \oplus \end{array} \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ | braune Balken | 160—161 | $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{NCl}$ 331,7 | 4,22 4,18 | 3900 |
| Methylanilin | $\begin{array}{c} \oplus \\ \text{CH}_3 \\ \text{R}=\text{N} \\ \oplus \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$ | hellgelbe Prismen | 111—112 | $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{NCl}$ 315,7 | 4,42 4,50 | 3400 |
| Diphenylamin | $\begin{array}{c} \oplus \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{R}=\text{N} \\ \oplus \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$ | gelborange Prismen | 148—150 | $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{NCl}$ 377,8 | 3,71 3,86 | 3750 |
| Tetrahydrochinolin | $\begin{array}{c} \oplus \\ \text{R}=\text{N} \\ \oplus \end{array}$  | rotbraune Kristalle | 189—191 | $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{NCl}$ 341,8 | 4,10 4,08 | 3580 |
| 2-Methyl-2,3-Dihydroindol | $\begin{array}{c} \oplus \\ \text{R}=\text{N} \\ \oplus \end{array}$  | rotbraune Kristalle | 155—157 | $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{NCl}$ 341,8 | 4,10 4,05 | 3740 |



