

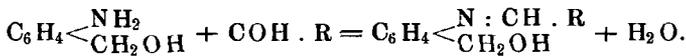
442. C. Paal und E. Laudenheimer: Ueber Derivate des *o*-Amidobenzylalkohols.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der *o*-Amidobenzylalkohol entsteht, wie Friedländer und Henriques¹⁾ gezeigt haben, durch Reduction des *o*-Nitrobenzylalkohols. Obwohl das Studium jener Verbindung als Orthoderivat nach verschiedener Richtung hin, speciell aber für die Synthese ringförmig constituirter Körper, einladend erscheinen musste, so ist doch über den *o*-Amidobenzylalkohol verhältnissmässig wenig gearbeitet worden. Die Versuche dürften in der bis vor kurzem schwierigen Beschaffbarkeit grösserer Mengen dieser Substanz gelegen haben. Eingehender sind zur Zeit nur die Harnstoff- und Thioharnstoffderivate dieses Alkohols untersucht worden, welche Söderbaum und Widman²⁾ zu einer eleganten Synthese von Keto- und Thiochinazolinen geführt haben.

In der vorstehenden Mittheilung A. Bodewig's und des Einen von uns ist gezeigt worden, dass sich nach dem von Eugen Fischer aufgefundenen Verfahren der *o*-Nitrobenzylalkohol ohne Schwierigkeit in grösserer Menge darstellen lässt. Damit ist aber auch der *o*-Amidobenzylalkohol ein leicht zugänglicher Körper geworden. Nachstehend berichten wir über das Verhalten des *o*-Amidobenzylalkohols gegen eine Reihe von Aldehyden und Ketonen.

Mit den Aldehyden reagirt derselbe in den meisten Fällen glatt nach der Gleichung:



Folgende Aldehyde wurden auf ihr Verhalten gegen den Alkohol g-prüft: Formaldehyd, Acetaldehyd, Chloral, Acrolein, Furfurol, Benzaldehyd, *m*-Nitrobenzaldehyd, Salicylaldehyd, *p*-Oxybenzaldehyd, Piperonal, Vanillin, Cuminol und Zimmtaldehyd.

Mit wenigen Ausnahmen sind die so erhaltenen Condensationsproducte gut krystallisirende Verbindungen, die sich gegen Alkalien beständig erwiesen, durch Mineralsäuren aber leicht in die Componenten gespalten werden.

Zu diesen Ausnahmen gehören die durch Einwirkung von Formaldehyd und Methylal erhaltenen Substanzen, welche amorph sind und vorläufig nicht weiter untersucht wurden. Auch Furfurol giebt mit *o*-Amidobenzaldehyd ein öliges, rasch verharzendes Condensations-

¹⁾ Diese Berichte XV, 2109.

²⁾ Diese Berichte XXII, 1665, 2933; XXIII, 2183.

product; Zimmtaldehyd liefert zwar eine beständige Anhydroverbindung, die aber nur in Form eines dicken Oels erhalten wurde, das auch bei langem Verweilen in der Winterkälte nicht erstarrte. Eine auffallende Widerstandsfähigkeit zeigte der *o*-Amidobenzylalkohol gegen Ketone, von denen folgende in Anwendung kamen: Aceton, Chloraceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, Acetessigäther, Acetophenon, Benzophenon, Benzoin und Benzil.

Von den angeführten Ketonen reagirt einzig und allein das Aceton in glatter Weise. Das Chloraceton giebt schmierige Producte; auch der Acetessigäther wirkt auf den Amidoalkohol ein, aber die Einwirkung verläuft ziemlich complicirt. Unter Abspaltung von Wasser und Alkohol bilden sich ölige Substanzen, aus denen es bisher nicht gelungen ist, ein wohldefinirtes Reactionsproduct zu isoliren. Die übrigen Ketone wirken gar nicht ein, obwohl sie mit und ohne Zusatz von absolutem Alkohol mit der Base bei gewöhnlichem Druck und im Einschmelzrohr bis zu 200° erhitzt wurden. Auch bei Zusatz von wasserentziehenden Mitteln, wie Chlorzink etc. gelang die Condensation nicht.

Besonders auffallend ist das negative Verhalten der beiden Homologen des Acetons im Gegensatz zu letzterem.

o-Amidobenzylalkohol.

Wir stellten denselben nach den Angaben von Friedländer und Henriques (loc. cit.) durch Reduction der alkoholischen Lösung des *o*-Nitrobenzylalkohols mit Zinkstaub und Salzsäure dar. Die genannten Forscher empfehlen Chloroform zum Ausschütteln der vom Zinkstaub abfiltrirten, alkalisch gemachten Flüssigkeit. Wir haben an Stelle desselben reinen Aether angewendet, der die Base ebenfalls mit Leichtigkeit aufnimmt. Die Ausbeute ist sehr befriedigend. Durch Einwirkung von alkoholischem Schwefelammon lässt sich der *o*-Nitrobenzylalkohol ebenfalls ziemlich glatt reduciren.

Entgegen den Angaben von Friedländer und Henriques (loc. cit.) fanden wir, dass sich der reine, umkrystallisirte *o*-Amidobenzylalkohol bei Atmosphärendruck zum grössten Theil unzersetzt destilliren lässt. Der Siedepunkt liegt bei 270—280°. Bei vermindertem Druck (5—10 mm) siedet der Alkohol unzersetzt bei 160°, wie die Analyse des aus Benzol umkrystallisirten Destillats zeigt:

| | Gefunden | Ber. für C ₇ H ₉ NO |
|---|----------|---|
| C | 68.13 | 68.29 pCt. |
| H | 7.25 | 7.32 » |

Die Fähigkeit zu destilliren scheint nur dem ganz reinen Alkohol eigen zu sein.

Auch wir haben öfters Präparate erhalten, von denen sich eine Probe beim Erhitzen vollkommen zersetzte und die erst nach dem Umkrystallisiren destillirbar wurden.

Methyl- und Aethyljodid wirken nur träge auf den *o*-Amidobenzylalkohol ein.

Lässt man das Gemisch bei Zimmertemperatur im Dunkeln längere Zeit stehen, so scheiden sich die betreffenden Jodhydrate krystallinisch ab; sie sind aber durch gefärbte, harzige Producte verunreinigt. Die Ausbeute ist gering. Bei höherer Temperatur geht die Reaction rascher vor sich, es treten aber auch die gefärbten Zersetzungsproducte in grösserer Menge auf.

Das Chlorhydrat, $C_7H_9NO \cdot HCl$, wird aus der ätherischen Lösung der Base durch alkoholische Salzsäure krystallinisch gefällt und am besten aus Alkohol-Aether umkrystallisirt.

Weisse, bei 108° schmelzende Tafeln, die sich leicht in Alkohol und Wasser lösen.

Durch Eindampfen einer Lösung des Alkohols in wässriger Salzsäure lässt sich das Salz nicht gewinnen. Es wird hierbei zersetzt.

| | Gefunden | Ber. für $C_7H_9NO \cdot HCl$ |
|-----|----------|-------------------------------|
| HCl | 22.84 | 22.87 pCt. |

Das Sulfat, $(C_7H_9NO)_2 \cdot H_2SO_4$, fällt auf Zusatz von Aether zu der mit concentrirter Schwefelsäure schwach sauer gemachten alkoholischen Lösung des Amidoalkohols als krystallinisches Pulver aus, das sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol löst und bei 114° schmilzt.

| | Gefunden | Ber. für $(C_7H_9NO)_2 \cdot H_2SO_4$ |
|-----------|----------|---------------------------------------|
| H_2SO_4 | 28.81 | 28.49 pCt. |

Aethyliden-*o*-Amidobenzylalkohol, $CH_3 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH$.

o-Amidobenzylalkohol wurde in frisch bereitetem Acetaldehyd gelöst, wobei die Mischung ins Sieden gerieth. Die Reaction wurde durch Kühlung mit Eis gemässigt.

Nach dem Verdunsten des überschüssigen Aldehyds hinterbleibt das Condensationsproduct als gelbliches Oel, das man zur Reinigung in vacuo destillirt. Bei 5 mm Druck ging alles von $135-137^\circ$ über. Das nahezu farblose, ölige Destillat ist beständig gegen Alkali, von Mineralsäuren wird es angegriffen. Es ist schwer löslich in Wasser, dagegen mit den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältniss mischbar. Die Substanz bleibt auch bei längerem Stehen in der Kälte flüssig. Die Ausbeute ist quantitativ.

| | Gefunden | Ber. für $C_9H_{11}NO$ |
|---|----------|------------------------|
| C | 72.42 | 72.48 pCt. |
| H | 7.41 | 7.38 > |

Trichloräthyliden-*o*Amidobenzylalkohol,
 $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{OH}.$

Aequimoleculare Mengen von Chloral und der Base wirken aufeinander unter Erwärmung ein. Die Reaction wurde durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Das in der Kälte krystallinisch erstarrte Condensationsproduct reinigt man durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Weisse, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 92° , die sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen und sich, längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, roth färben. Die Reaction verläuft quantitativ.

| | Gefunden | Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_3\text{NO}$ |
|----|----------|---|
| Cl | 41.99 | 42.18 pCt. |
| N | 5.54 | 5.61 < |

Amidobenzylalkohol und Acrolein

wirken in unverdünntem Zustande mit explosionsartiger Heftigkeit auf einander ein. Die Componenten wurden daher in alkoholischer Lösung zusammengebracht, wobei das Reactionsproduct als schwach röthlich gefärbter, amorpher Niederschlag ausfällt, der sich nicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Aether, etwas leichter in Benzol und Chloroform löst. Er wurde durch Lösen in letzterem und Fällen mit Aether oder Alkohol zu reinigen versucht. Wir erhielten die Substanz als amorphes, röthlich gefärbtes, hochschmelzendes Pulver. Die Analyse ergab Zahlen, welche der Zusammensetzung eines Allyliden-bis-*o*-amidobenzylalkohols, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{OH})_2$, entsprechen. Wir geben diese Formel jedoch nur mit Reserve, zumal durch die kürzlich von v. Miller und Plöchl¹⁾ veröffentlichten Untersuchungen die Bildung von Condensationsproducten vom Typus $\text{R} \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{R})_2$ wenig Wahrscheinlichkeit besitzt.

| | Gefunden | Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ |
|---|----------|---|
| C | 72.09 | 71.83 pCt. |
| H | 6.76 | 7.04 » |

Benzyliden-*o*-Amidobenzylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{OH}.$

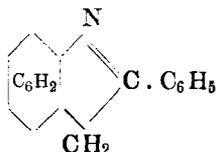
Man erhält die neue Verbindung am besten durch Erhitzen äquimolecularer Mengen der Componenten auf dem Wasserbade. Das krystallinisch erstarrte Reactionsproduct wurde aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Weisse Blättchen, unlöslich in Wasser, sehr schwer in Ligroin, leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig. Schmelzpunkt 115° . Der Körper wird durch

¹⁾ Diese Berichte XXV, 2020.

Mineralsäuren in Benzaldehyd und *o*-Amidobenzylalkohol gespalten.
Die Ausbeute ist quantitativ.

| | Gefunden | Ber. für $C_{14}H_{13}NO$ |
|---|----------|---------------------------|
| C | 79.82 | 79.62 pCt. |
| H | 6.04 | 6.16 " |

Es gelang nicht, die Substanz durch Erhitzen oder Einwirkung wasserentziehender Mittel in eine Verbindung von folgender Constitution



überzuführen. Stets trat tieferegreifende Zersetzung ein.

m-Nitrobenzyliden-*o*-Amidobenzylalkohol,
 $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH$,

wurden wie die vorhergehende Verbindung aus *m*-Nitrobenzaldehyd und dem Amidoalkohol dargestellt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, erhielten wir sie in feinen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 93° , schwer löslich in Ligroin, leicht in Aether, Alkohol, Eisessig und Benzol.

| | Gefunden | Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_3$ |
|---|----------|-------------------------------|
| C | 65.78 | 65.63 pCt. |
| H | 4.75 | 4.68 » |

o-Oxybenzyliden-*o*-Amidobenzylalkohol,
 $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH$,

erhielten wir durch Erhitzen des Alkohols mit Salicylaldehyd auf dem Wasserbade.

Hellgelbe Nadeln, welche bei 117° schmelzen und sich leicht in verdünnter Natronlauge und den üblichen organischen Lösungsmitteln, Ligroin ausgenommen, lösen.

| | Gefunden | Ber. für $C_{14}H_{13}NO_2$ |
|---|----------|-----------------------------|
| C | 73.97 | 74.01 pCt. |
| H | 5.72 | 5.72 » |

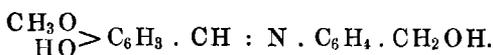
p-Oxybenzyliden-*o*-Amidobenzylalkohol,
 $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH$,

entsteht aus den Componenten durch Erhitzen auf 100° . Das Reactionsproduct wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroin gereinigt.

Gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 137° , die sich in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Wärme leicht lösen.

| | Gefunden | Ber. für C ₁₄ H ₁₃ NO ₃ |
|---|----------|--|
| C | 73.98 | 74.01 pCt. |
| H | 5.65 | 5.72 » |

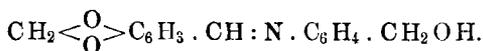
p-Oxy-*m*-methoxybenzyliden-*o*-Amidobenzylalkohol.
(Vanilliden-*o*-amidobenzylalkohol.)



Vanillin vereinigt sich mit der äquimolecularen Menge des Amidoalkohols in concentrirter alkoholischer Lösung unter Wasserabspaltung schon in der Kälte. Die Mischung wurde in Einschmelzröhren einige Zeit auf 50—60° erwärmt. Beim Erkalten krystallisirt das Reactionsproduct in grossen, halbkugelig gruppirtten, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 119° aus, die sich leicht in Aether, Alkohol, Eisessig, Essigäther und Benzol, fast gar nicht in Ligroin lösen. Die Substanz ist äusserst empfindlich gegen Mineralsäuren, welche sie in die Componenten zerlegen. Schon durch Spuren von Säuren wird der Körper gelb gefärbt. Die reine Verbindung ist geruchlos.

| | Gefunden | Ber. für C ₁₅ H ₁₅ NO ₃ |
|---|----------|--|
| C | 70.18 | 70.04 pCt. |
| H | 5.92 | 5.83 » |

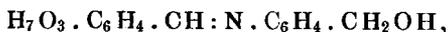
Methylen-*m-p*-dioxybenzyliden-*o*-Amidobenzylalkohol.
(Piperoniden-*o*-amidobenzylalkohol.)



Aequimoleculare Mengen von Piperonal und Base wurden einige Zeit auf 100° erwärmt, die krystallinische Schmelze in Aether gelöst, mit Chlorcalcium getrocknet und der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand mehrmals aus Ligroin umkrystallisirt. Die Substanz ist darin in der Wärme mässig löslich und krystallisirt in sternförmig gruppirtten, weissen Nadeln, welche bei 78° schmelzen und sich leicht in Alkohol, Essigäther und Benzol lösen. In reinem Zustande ist der Körper geruchlos. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

| | Gefunden | Ber. für C ₁₅ H ₁₃ NO ₃ |
|---|----------|--|
| C | 70.74 | 70.59 pCt. |
| H | 5.06 | 5.10 » |

p-Isopropylbenzyliden-*o*-Amidobenzylalkohol,



bildet sich unter Wasserabspaltung aus Cuminol und dem Alkohol wie die vorstehende Verbindung. Die krystallinische Schmelze kry-

stallisirt man aus verdünntem Alkohol um und erhält so das Condensationsproduct in weissen, bei 103° schmelzenden Blättern, die sich leicht in Aether, Alkohol, Essigäther und Benzol lösen.

| | Gefunden | Ber. für C ₁₇ H ₁₉ NO |
|---|----------|---|
| C | 80.67 | 80.63 pCt. |
| H | 7.71 | 7.51 » |

Isopropylen-*o*-Amidobenzylalkohol,
(CH₃)₂C : N . C₆H₄ . CH₂OH.

o-Amidobenzylalkohol vereinigt sich mit Aceton unter Wasserabspaltung ausserordentlich leicht. Man braucht ersteren nur in wenig Aceton zu lösen, so beginnt nach einiger Zeit die Ausscheidung des neuen Körpers in grossen, wohlausgebildeten, durchsichtigen, dicken Tafeln. Durch kurzes Erwärmen wird die Reaction beschleunigt. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Acetons wird der feste Rückstand zweckmässig aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Das Condensationsproduct ist schwer löslich in heissem Wasser und Ligroïn, leichter in Alkohol, Aether, Essigäther, Aceton und Benzol. Bei langsamer Verdunstung krystallisirt die Substanz in grossen Tafeln, bei raschem Abkühlen heisser, gesättigter Lösungen in flachen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 120°. Die Verbindung destillirt in kleinen Mengen unzersetzt bei hoher Temperatur.

Die Ausbeute ist quantitativ.

| | Gefunden | Ber. für C ₁₀ H ₁₃ NO |
|---|----------|---|
| C | 73.65 | 73.62 pCt. |
| H | 7.90 | 7.97 » |

Der Körper wird von Mineralsäuren zersetzt, von Alkalien dagegen nicht angegriffen. Als wir in einem Proberöhrchen die Substanz mit 50procentiger Kalilauge erhitzten, verflüchtigte sie sich unzersetzt und setzte sich als krystallinisches Sublimat an den kälteren Theilen des Rohres ab. Chlorzink greift den Körper je nach der Temperatur entweder gar nicht an oder verwandelt ihn in harzige Zersetzungsproducte.