

202. C. Paal und H. Senninger: Ueber einige Derivate
des *o*-Amidobenzylalkohols.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen].

(Eingegangen am 16. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit E. Laudenheimer ¹⁾ das Verhalten des *o*-Amidobenzylalkohols gegen eine Reihe von Aldehyden und Ketonen untersucht und die leichte Condensationsfähigkeit dieses Alkohols mit Aldehyden nachgewiesen, während von den in Anwendung gebrachten Ketonen nur das Aceton in Reaction trat.

Nachstehend berichten wir über einige weitere Erfahrungen, welche wir beim Studium des *o*-Amidobenzylalkohols gemacht haben.

Saures *o*-Amidobenzylalkoholoxalat, $C_7H_9NO \cdot C_2H_2O_4$, wurde durch Vermischen äquimolecularer Mengen der Componenten in concentrirter, alkoholischer Lösung dargestellt. Es krystallisirt in weissen Nadeln, welche sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, schwer in Aether lösen und bei 130° schmelzen. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NO_5$.

Procente: N 6.57.

Gef. » » 6.65.

Das Pikrat, $C_7H_9NO \cdot C_6H_3N_3O_7$, wurde wie das vorhergehende Salz dargestellt. Beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung erhält man feine, gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 110° , die sich in Alkohol und Aether, weniger in Wasser lösen. Bei rascher Abscheidung fällt die Verbindung aus ihren Lösungen meist als gelbes Oel aus.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_4O_8$.

Procente: N 15.91.

Gef. » » 15.73.

Reduction des o-Amidobenzylalkohols.

Dieselbe geschah in bekannter Weise durch Einwirkung metallischen Natriums auf die alkoholische Lösung der Base. Als ausschliessliches Reductionsproduct wurde ein bei $190-192^{\circ}$ siedendes, basisches Oel erhalten, welches sich als *o*-Toluidin erwies.

Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amidobenzylalkohol.

o-Oxybenzylalkohol (Saligenin), $C_6H_4 \cdot \overset{1}{OH} \cdot \overset{2}{CH_2}OH$.

o-Amidobenzylalkohol (1 Mol.) wurde in verdünnter Schwefelsäure ($1\frac{1}{2}$ Mol.) gelöst und eine concentrirte wässrige Lösung von

¹⁾ Diese Berichte 25, 2967. An dieser Stelle möchte ich einen störenden Druckfehler berichtigen, welcher sich in die citirte Mittheilung eingeschlichen hat. Auf S. 2967, Zeile 11 von oben muss es statt »Die Versuche dürften —« heissen: »Die Ursache dürfte —«.

Natriumnitrit hinzugegeben. Nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Gasentwicklung erwärmt, nach dem Erkalten von geringen, harzigen Beimengungen abfiltrirt und mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung befreit man durch Schütteln mit Thierkohle von färbenden Producten.

Das Saligenin hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Aethers als krystallinische Masse, welche, aus wenig Wasser umkrystallisirt, in weissen, bei 82° schmelzenden Blättchen erhalten wurde.

Analyse: Ber. für $C_7H_8O_2$.

Procente: C 67.74, H 6.45.
Gef. » » 67.56, » 6.66.

Saures *o*-Diazobenzylalkoholsulfat,



Zur Darstellung der festen Diazoverbindung wurde nach dem Verfahren von E. Knoevenagel¹⁾ die Base in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols gelöst und die berechnete Quantität concentrirter Schwefelsäure zugegeben, wobei sich anfänglich das Sulfat als Krystallbrei abschied, welcher nach weiterem Schwefelsäurezusatz wieder in Lösung ging.

In die mit Eis gekühlte Mischung wurde nun Amylnitrit (etwas mehr als 1 Mol.) eingetragen und die Lösung eine Stunde sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit fällt Aether das Diazosalz in Nadeln aus. Von den zuerst auskrystallisirenden, dunkelgrünen Antheilen giesst man die Lösung zweckmässig ab und erhält dann auf weiteren Aetherzusatz schwach grünlich gefärbte, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Nadeln der Diazoverbindung, welche bei ungefähr 50° verpuffen, wobei sie sich in eine voluminöse, hellbraune Masse verwandeln. In ganz farblosem Zustande haben wir das Salz nie erhalten.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2SO_5$.

Procente: H_2SO_4 41.81.
Gef. » » 41.31, 41.06.

Resorcin-*o*-azobenzylalkohol, $C_6H_3(OH)_2.N:N.C_6H_4.CH_2^2OH$.

o-Amidobenzylalkohol wurde in verdünnter, salzsaurer Lösung bei 0° mit salpetrigsaurem Natron diazotirt und in die berechnete Menge Resorcin, in verdünnter Natronlauge gelöst, eingetragen, wobei intensive Rothfärbung auftritt. Durch Aussalzen erhält man das Natriumsalz des Farbstoffs in schön rothen, mikrokrystallinischen Flocken. Die freie Azoverbindung schied sich auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure zur ursprünglichen Lösung ebenfalls in rothen Flocken

¹⁾ Diese Berichte 23, 2994.

ab, welche von den meisten der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel leicht aufgenommen werden. Aus Alkohol krystallisirt der Farbstoff in rothbraunen, metallisch glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 170°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O_3$.

Procente: C 63.93, H 4.92.

Gef. » » 63.89, » 4.99.

α -Naphthol-*o*-azobenzylalkohol, $C_{10}H_6(OH).N:N.C_6H_4.CH_2OH$, wurde wie die vorstehend beschriebene Substanz aus der diazotirten Base und α -Naphthol dargestellt. Der durch Ansäuern aus der alkalischen Lösung gefällte Azofarbstoff krystallisirt aus Alkohol in bronceglänzenden Blättchen, welche bei 182° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}N_2O_2$.

Procente: C 73.38, H 5.04.

Gef. » » 73.42, » 5.59.

β -Naphthol-*o*-azobenzylalkohol, $C_{10}H_6(OH).N_2.C_6H_4.CH_2OH$.

Der Farbstoff zeigt mit der vorhergehenden Azoverbindung grosse Aehnlichkeit und wurde auch wie diese dargestellt. Er krystallisirt aus Alkohol in schönen, dunkelrothbraunen, bei 185° schmelzenden Nadeln mit metallischem Oberflächenglanz.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}N_2O_2$.

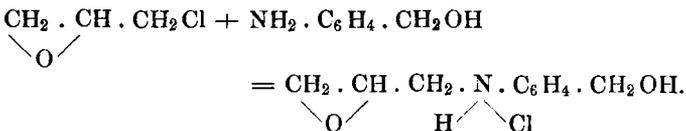
Procente: C 73.38, H 5.04.

Gef. » » 73.45, » 5.12.

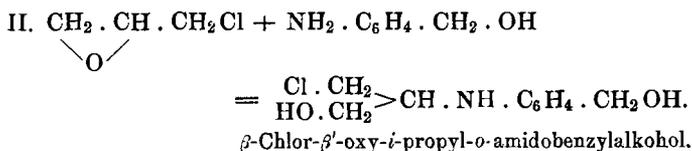
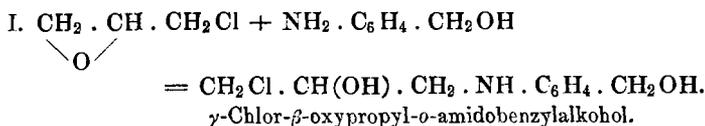
Bei Versuchen, den diazotirten Amidoalkohol mit Phenol und Dimethylanilin zu combiniren, wurden ebenfalls rothe Azokörper erhalten, welche aber nicht in reinem Zustande isolirt werden konnten. Auch die Einwirkung von Diazobenzolchlorid in alkalischer und essigsaurer Lösung auf den Alkohol ergab kein befriedigendes Resultat, da hierbei nur rasch verharzende Producte gewonnen wurden.

Epichlorhydrin und *o*-Amidobenzylalkohol.

Von den Reactionsproducten zwischen *o*-Amidobenzylalkohol einerseits und Methylal, Chlorkohlensäureäther, Chloraceton, Monochlorhydrin und Epichlorhydrin andererseits konnte bis jetzt nur die aus letzterem und dem Amidoalkohol entstehende Verbindung in wohlcharakterisirter Form dargestellt werden. Sie entsteht durch einfache Addition der Componenten. Wird erwarteten bei dieser Reaction die Bildung des salzsauren *o*-Glycidamidobenzylalkohols:



Die neue Substanz ist jedoch kein Chlorhydrat, da sie durch Behandlung mit Alkalien in der Kälte nicht verändert wird. Das Chlor ist vielmehr ziemlich fest gebunden und kann nur durch Behandlung mit Natriumamalgam oder Natriumalkoholat eliminiert werden. Die Reaction muss somit zwischen dem Aminrest der Base und der Aethylenoxydgruppe des Epichlorhydrins nach einer der beiden folgenden Gleichungen stattgefunden haben:



Zur Darstellung der Verbindung wird *o*-Amidobenzylalkohol mit der 2—3fachen Menge Epichlorhydrin ganz kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisirt das Additionsproduct langsam in aus Nadeln bestehenden, kleinen Kugeln oder Warzen aus, welche schliesslich die ganze Flüssigkeit erfüllen. Erhitzt man längere Zeit, so resultiren syrupöse Producte, die nicht zum Krystallisiren zu bringen sind. Die Krystalle werden durch Waschen mit Lignoïn vom unangegriffenen Epichlorhydrin befreit und aus Benzol-Lignoïn umkrystallisirt. Es wurden so weisse, flache, bei 95° schmelzende Nadeln erhalten, welche nicht unzersetzt verflüchtigt werden können und sich ziemlich schwer in Wasser, leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln lösen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ClNO}_2$.

Procente: C 55.68, H 6.49, Cl 16.47.

Gef. » » 55.63, » 6.72, » 16.24.

203. M. Apel und B. Tollens: Ueber mittels Formaldehyd aus Aldehyden und Ketonen synthetisch gewonnene mehrwerthige Alkohole.

(Eingegangen am 14. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor längerer Zeit hat der Eine von uns (T.) in Gemeinschaft mit Wigand¹⁾ über einen bei Gegenwart von Kalk und viel Wasser aus Acetaldehyd mit Formaldehyd entstehenden vier-

¹⁾ Tollens u. Wigand, Ann. d. Chem. 265, 316; s. a. Rave, ebendas. 276, 58.