

Mittheilungen.

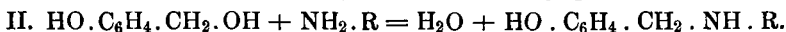
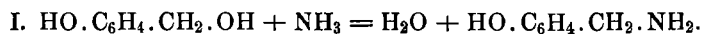
340. C. Paal und H. Senninger: Ueber die Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen auf *o*-Oxybenzylalkohol (Saligenin).

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

(Eingegangen am 28. Mai.)

Die Darstellung des *o*-Oxybenzylamins, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{C}}\text{H}_2 \cdot \overset{2}{\text{C}}\text{H}_2 \cdot \text{NH}_2$, ist nach den Untersuchungen H. Goldschmidt's und H. W. Ernst's¹⁾ nur auf einem ziemlich umständlichen Wege aus *o*-Anisaldehyd gelungen. Weniger complicirt gestaltet sich die Darstellung seiner Homologen vom Typus $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{C}}\text{H}_2 \cdot \overset{2}{\text{C}}\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{R}$, welche, wie O. Fischer und O. Emmerich²⁾ gezeigt haben, durch Reduction der aus Salicylaldehyd und primären Aminen entstehenden Condensationsproducte erhalten werden können.

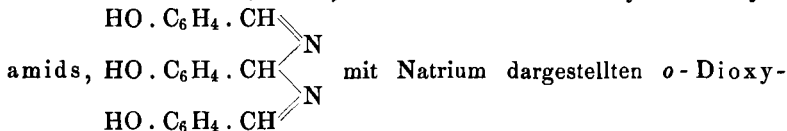
In der Absicht, auf einem möglichst einfachen Wege zu den genannten Basen zu gelangen, haben wir alkoholisches Ammoniak und primäre aromatische Amine auf *o*-Oxybenzylalkohol einwirken lassen, indem wir erwarteten, dass sich die Reaction nach folgenden Gleichungen vollziehen würde:



Unsere Erwartungen haben sich auch bezüglich der nach der II. Gleichung verlaufenden Reaction vollkommen erfüllt. Man braucht nur *o*-Oxybenzylalkohol mit primären, aromatischen Aminen kurze Zeit zu erhitzen, um in quantitativer Ausbeute die secundären Oxybasen zu gewinnen.

Die Einwirkung des Ammoniaks auf das Saligenin nimmt dagegen nicht den gehofften einfachen Verlauf. Erhitzt man die Componenten auf ungefähr 140°, so entsteht in reichlicher Menge eine gut kristallisirende Substanz von der empirischen Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_2$.

Diese Substanz erwies sich identisch mit dem von O. Fischer und O. Emmerich (loc. cit.) durch Reduction des Hydrosalicyl-

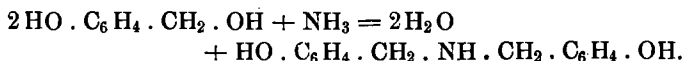


benzylamin. Die Bildungsweise derselben nach unserer Methode

¹⁾ Diese Berichte 23, 2740.

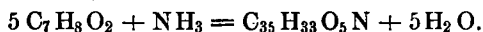
²⁾ Ann. d. Chem. 241, 343.

aus *o*-Oxybenzylalkohol und alkoholischem Ammoniak wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Ein zweites, durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Saligenin entstehendes, basisches Condensationsproduct wird erhalten, wenn man die Componenten unter Druck einige Zeit auf 180 bis 200° erhitzt.

Es bildet sich eine amorphe, gelb gefärbte Substanz, welche durch ihre Unlöslichkeit in Säuren, Alkalien und sämmtlichen organischen Lösungsmitteln gekennzeichnet ist. Die Analysen stimmen annähernd auf die Formel $\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{N}$. Die Bildungsweise der Substanz aus *o*-Oxybenzylalkohol und Ammoniak würde unter Zugrundelegung obiger Formel in folgender Gleichung Ausdruck finden:



Bekanntlich liefert der *o*-Oxybenzylalkohol unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel amorphe Condensationsproducte von complicirter Zusammensetzung, wie solche unter dem Namen »Saliretin« von Gerhardt¹⁾ und von Beilstein und Seelheim²⁾ beschrieben wurden. Unsere Substanz dürfte wohl in naher chemischer Beziehung zu diesen Körpern stehen und als ein stickstoffhaltiges Substitutionsproduct derselben aufzufassen sein. Wir nennen daher die neue Base »Saliretazin«.

o-Dioxybenzylamin, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$.

Behufs Darstellung desselben wird *o*-Oxybenzylalkohol (1 Theil) mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak (3 Theile) drei Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 140—145° erhitzt. Beim Erkalten hat sich der grösste Theil der Oxybase in schönen, weissen Nadeln abgeschieden, welche durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol in analysenreiner Form erhalten werden. Die Mutterlauge, welche neben harzigen Producten und unverändertem Saligenin auch geringe Mengen der Base gelöst enthält, wurde nach dem Verdunsten des alkoholischen Ammoniaks mit warmem Wasser behandelt, welches allein das unangegriffene Saligenin auflöst. Den unlöslichen Rückstand behandelt man mit verdünnter Natronlauge, filtrirt wenn nöthig, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, bis sich der zuerst entstandene Niederschlag der Hauptsache nach wieder gelöst hat, und filtrirt von

¹⁾ Ann. de chim. et de phys. (III) 7, 228.

²⁾ Ann. d. Chem. 117, 83. Beilstein und Seelheim haben bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Saligenin ein Product erhalten, welches der Hauptsache nach aus unverändertem Ausgangsmaterial neben geringen Mengen einer nicht isolirten stickstoffhaltigen Substanz bestand.

in der Säure unlöslichen, harzigen Producten ab. Aus dem sauren Filtrat wird das Dioxybenzylamin neben amorphen, basischen Substanzen mit Soda gefällt und von den Verunreinigungen durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol befreit.

Man erhält ungefähr 40—50 pCt. der theoretischen Menge; doch stellt sich die Totalausbeute an *o*-Dioxybenzylamin erheblich höher, weil das unangegriffene Saligenin leicht zurückgewonnen und wieder in den Process eingeführt werden kann.

Die Base ist leicht löslich unter Salzbildung in ätzenden Alkalien, Mineralsäuren und Essigsäure. Zusatz von Wasser bewirkt keine Dissociation der Salzlösungen. Von Wasser, kohlensauren Alkalien und Ligoïn wird sie nur spurenweise aufgenommen.

Behufs Identificirung haben wir das Dioxybenzylamin nach dem Verfahren von O. Fischer und Emmerich (loc. cit.) aus Hydrosalicylamid¹⁾ bereitet. Die Substanz war von der aus Saligenin dargestellten nicht zu unterscheiden. Beide Präparate schmolzen an demselben Thermometer übereinstimmend bei 168°. (Emmerich giebt den Schmelzpunkt 170° an.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}NO_2$.

Procente: C	73.36,	H	6.55,	N	6.12.
Gef. » »	72.98, 73.10, 72.72, 72.82,	»	6.91, 6.86, 6.60,	»	6.49.

Eine Lösung des *o*-Dioxybenzylamins in verdünnter Schwefel- oder Salzsäure färbt sich auf Zusatz von Natriumnitrit unter Gasentwicklung rothbraun, wobei sich einige ebenso gefärbte, harzige Flocken abscheiden. Dasselbe Verhalten zeigt die Oxybase aus Hydrosalicylamid. Durch Extraction mit Aether erhält man braune, amorphe, phenolartig riechende Zersetzungsproducte.

Dioxybenzylaminchlorhydrat, $C_{14}H_{15}NO_2 \cdot HCl$, wurde durch Auflösen der Base in alkoholischer Salzsäure und vorsichtigen Zusatz von Aether in kleinen, weissen, seideglänzenden, flachen Nadelchen erhalten. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aus wässriger Lösung krystallisirt es nur langsam. Das Salz giebt mit Eisenchlorid eine schön violette Farbenreaction. (Die des Saligenins ist blau.)

Der Schmelzpunkt des salzsauren Salzes liegt scharf bei 190°. Emmerich fand denselben bei 144°. Wir haben daher zum Vergleich das Chlorhydrat auch aus der nach dem Fischer-Emmerich'schen Verfahren gewonnenen Oxybase dargestellt. Es zeigte genau dasselbe Aussehen wie das vorstehend beschriebene Salz und schmilzt ebenfalls scharf bei 190°. An einer Identität der beiden Chlorhydrate ist daher nicht zu zweifeln.

¹⁾ Der Schmelzpunkt des Hydrosalicylamids liegt nach Herzfeld bei 145° (diese Berichte 10, 1271). Wir fanden ihn bei Präparaten von verschiedenen Darstellungen stets zu 156°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}NO_2 \cdot HCl$.

Procente: HCl 13.75.

Gef. » » 13.68.

Durch Erhitzen des Dioxybenzylamins mit Essigsäureanhydrid wurde nach dem Zerstören des überschüssigen Anhydrids eine dickflüssige, in Wasser unlösliche Acetylverbindung erhalten. Da es nicht gelang, die Substanz in einer die Reinheit verbürgenden Form zu erhalten, so wurde von einer Analyse Abstand genommen. Schliesslich sei erwähnt, dass es uns nicht möglich war, durch Erhitzen des Saligenins mit wässrigem Ammoniak Dioxybenzylamin zu erhalten.

Saliretazin $C_{35}H_{33}O_5N$.

Während, wie vorstehend gezeigt wurde, aus Saligenin und alkoholischem Ammoniak bei 140° Dioxybenzylamin entsteht, bildet sich die in der Ueberschrift genannte Base und zwar ausschliesslich, wenn man bei höherer Temperatur — $180-200^{\circ}$ — unter sonst gleichen Versuchsbedingungen operirt. Der Röhreninhalt stellt nach dem Erkalten eine intensiv gelbe, von alkoholischem Ammoniak durchtränkte, aus kleinen Körnchen und Kügelchen bestehende Masse dar, deren bemerkenswertheste Eigenschaften ihre grosse Schwerlöslichkeit und Widerstandsfähigkeit gegen chemische Eingriffe bilden. Die Substanz, welche durch Auskochen mit Wasser von unangegriffenem alkoholischem Ammoniak befreit wurde, löst sich weder in Alkalien noch in Säuren. Aether, Alkohol, Amylalkohol, Chloroform, Aceton, Eisessig, Essigäther, Ligroin, Benzol, Benzoësäureäthyläther, Phenol, Nitrobenzol und Anilin nehmen den Körper in der Kälte und bei Siedetemperatur entweder gar nicht oder nur spurenweise auf. An eine Reinigung desselben durch Umkrystallisiren war daher nicht zu denken.

Die Substanz zeigt keinen Schmelzpunkt und zersetzt sich erst weit über 300° .

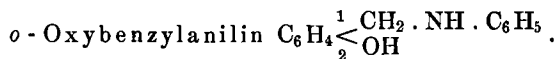
Analyse: Ber. für $C_{35}H_{33}O_5N$.

Procente: C 76.78, H 6.03, N 2.56.

Gef. » » 76.59, 76.45, » 6.81, 6.90, » 2.77.

Das Saliretazin ist eine schwache Base. Uebergiesst man es mit concentrirter Salzsäure, so färbt es sich weiss unter Bildung eines unlöslichen, wenig beständigen Chlorhydrates, welches auf Zusatz von Wasser unter Gelbfärbung in seine Componenten zerfällt.

Auch beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure, concentrirter Schwefelsäure oder rauchender Salpetersäure wird die Base nicht merklich angegriffen oder gelöst.



Diese von O. Fischer und O. Emmerich (l. c.) durch Reduction des *o*-Oxybenzylidenanilins dargestellte Base entsteht mit

quantitativer Ausbeute, wenn 1 Th. *o*-Oxybenzylalkohol mit ungefähr 5 Th. Anilin zehn Minuten gekocht wird. Das im überschüssigen Anilin gelöste *o*-Oxybenzylanilin wird von ersterem durch Destillation im Wasserdampfstrom getrennt. Die Oxybase bleibt als krystallinische Masse im Destillationsrückstand und wird durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt. Man kann die Base auch vom überschüssigen Anilin durch Zusatz verdünnter Essigsäure, welche nur dieses löst, befreien.

Den Schmelzpunkt der gereinigten, in Blättchen krystallisirenden Substanz, welche sich schwer in Wasser und Ligroin, leicht in den anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst, fanden wir constant bei 108° .

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9NO$.

Procente: C 78.39, H 6.53, N 7.03.

Gef. » » 77.93, » 6.49, » 6.99.

Das *o*-Oxybenzylanilin zeigt neben seinen basischen Eigenschaften auch die einer schwachen Säure. Es löst sich in verdünnter Natronlauge und wird daraus durch Kohlensäure wieder gefällt. Aus concentrirter Natronlauge scheidet sich ein in concentrisch gruppirten, seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Natriumsalz $NaO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ ab, welches ziemlich unbeständig ist und sowohl durch Wasser als auch bei längerem Liegen an der Luft dissociirt wird.

Das Chlorhydrat, $C_{13}H_{13}NO \cdot HCl$, von O. Fischer und Emmerich zuerst dargestellt, erhielten wir durch Verdunsten einer Lösung der Base in alkoholischer Salzsäure.

Aus Wasser kann es nicht umkrystallisirt werden, da bei längerem Stehen der wässrigen Lösung Dissociation eintritt und die freie Base auskrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{13}NO \cdot HCl$.

Procente: HCl 15.49.

Gef. » » 15.60.

Das Nitrosamin $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N \begin{smallmatrix} NO \\ \diagdown \\ C_6H_5 \end{smallmatrix}$ erhielten wir auf Zusatz von Natriumnitrit zur Lösung der Base in überschüssiger Salzsäure als dickes, rothgelbes Oel, der Analyse zufolge in annähernd reinem Zustande. Beim Aufbewahren tritt langsam Zersetzung ein.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O_2$.

Procente: N 12.28,

Gef. » » 12.60.

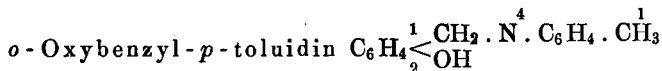
Das *o*-Acetoxybenzylanilin, $CH_3CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2NH \cdot C_6H_5$, wurde durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid nach Zerstörung des letzteren mit Sodalösung als krystallinische Masse erhalten,

welche durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünnten Alkohol in Gestalt weisser, länglicher Blätter vom Schmp. 96° abgeschieden wird. Die Verbindung ist unlöslich in verdünntem Aetzkali, was nur der Fall sein kann, wenn das Phenolhydroxyl acetylirt worden ist, schwer in Ligroin, leicht in Essigäther, Alkohol und Benzol löslich und destillirt unzersetzt bei hoher Temperatur.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}NO_2$.

Procente: C 74.68, H 6.22, N 5.81.

Gef. » » 74.31, » 6.29, » 5.86.



entsteht bei kurzem Kochen von 1 Th. Saligenin mit 3—4 Th. *p*-Toluidin. Zur Trennung vom Ueberschuss des letzteren wurde die Masse mit verdünnter Natronlauge, welche die Oxybase aufnimmt, zweimal ausgekocht und die Lösung von dem in der Kälte wieder erstarrten *p*-Toluidin abgossen. Die freie Base fällt beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit mit verdünnter Essigsäure in Form feiner, weisser Nadelchen aus. Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte und so in schönen, weissen, flachen Nadeln erhaltene Substanz zeigte den von O. Fischer und Emmerich angegebenen Schmp. 116°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}NO$.

Procente: C 78.87, H 7.04, N 6.57.

Gef. » » 78.63, » 7.29, » 6.87.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

341. C. Eberhardt und Ad. Welter: Ueber einige Condensationsproducte aromatischer Amine mit Formaldehyd in alkalischer Lösung.

(Eingegangen am 6. Juli.)

Seitdem durch die Fortschritte in der technischen Herstellung des Formaldehyds dieser reactionsfähige Körper auf das Leichteste zugänglich geworden ist, sind eine grosse Reihe Condensationen mit denselben ausgeführt worden und haben zu werthvollen Fortschritten in der Akridin- sowie Diphenyl- und Triphenylmethangruppe geführt.

Für die Farbstoffe der letzteren Gruppe waren insbesondere die von Tollens dargestellten Anhydroformaldehydverbindungen¹⁾ von grosser Tragweite. Derselbe erhielt sie durch Einwirkung von 1 Mol.

¹⁾ Tollens, diese Berichte 17, 657; 18, 3298 u. ff.