

Ein violettes Produkt, anscheinend von der Zusammensetzung $C_{32}H_{14}O_2N_2$ und gleichfalls von isoviolanthron-artiger Struktur entsteht aus Indochinonanthren mit methylalkoholischem Methylamin bei $220-230^{\circ}$, konnte aber noch nicht in für die nähere Untersuchung hinreichender Menge erhalten werden.

Die Mikro-Elementaranalysen dieser Arbeit wurden in dankenswerter Weise von Dr. Max Boetius ausgeführt.

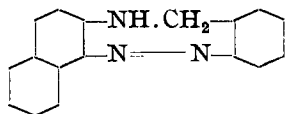
404. Arnold Reissert und Karl Crämer: Zur Kenntnis des *o*-Amino-benzylalkohols.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat. zu Marburg.]

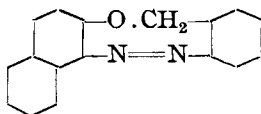
(Eingegangen am 5. November 1928.)

Zur Darstellung des *o*-Amino-benzylalkohols aus der entsprechenden Nitroverbindung sind alle gebräuchlichen Reduktions-Methoden verwendet worden¹⁾, ohne daß bisher befriedigende Resultate erzielt werden konnten. Auch die von Friedländer und Henriques angewandte Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure lieferte uns, entgegen der Angabe von Paal und Laudenheim, daß hierbei eine „sehr befriedigende“ Ausbeute erzielt werde, nicht ganz zufriedenstellende Resultate. Dagegen gelang es, den Amino-alkohol in einer Ausbeute von $91-92\%$ an Rohprodukt und 88% vollkommen reinen Produkts zu erhalten, als wir die Reduktion mit Natriumhydrosulfid ausführten, ein Verfahren, welches überdies den Vorzug großer Einfachheit besitzt. Unter den von uns gewählten Bedingungen verläuft die Reaktion mithin in anderer Weise, als in den Patenten der Höchster Farbwerke²⁾ beschrieben ist, wonach *o*- und *p*-Nitro-benzylalkohol, sowie ihnen nahestehende Verbindungen, wie die entsprechenden Äther und Ester und die Nitro-benzylchloride und -anilide durch Schwefelalkali in die entsprechenden Amino-aldehyde und deren Derivate umgewandelt werden sollen. Nur das *o*-Nitro-benzylchlorid lieferte uns den Amino-benzaldehyd.

Die Diazotierung des *o*-Amino-benzylalkohols wurde zuerst von Paal und Senninger³⁾ ausgeführt. Sie erhielten beim Erwärmen der in schwefelsaurer Lösung hergestellten Diazoverbindung das normalerweise zu erwartende Saligenin, $C_6H_4(OH).CH_2.OH$. Bei der von uns wiederholten Diazotierung zeigte sich, daß die Diazoniumsalze eine außerordentliche Labilität besitzen. Die salzsaure Diazo-Lösung zersetzt sich schon bei 0° mit solcher Geschwindigkeit, daß bereits nach 3-stdg. Stehen quantitative Zerlegung in Stickstoff und Saligenin eingetreten ist.



I. Aus β -Naphthylamin-azo-benzylalkohol



II. Aus β -Naphthol-azo-benzylalkohol

¹⁾ Friedländer und Henriques, B. **15**, 2109 [1882]. — Paal und Laudenheim, B. **25**, 2968 [1892]. — Gabriel und Posner, B. **27**, 3512 [1894]. — Auwers, B. **37**, 2260 [1904]. — v. Auwers und Frese, A. **450**, 281 [1926].

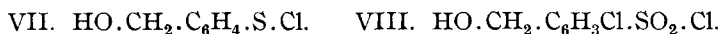
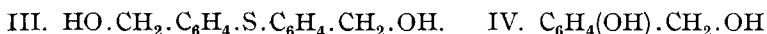
²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 99542, 106505.

³⁾ B. **27**, 3512 [1894].

Paal und Senninger haben bereits (l. c.) den diazotierten *o*-Aminobenzylalkohol mit Resorcin und den Naphtholen gekuppelt. Wir haben diese Versuche zum Teil wiederholt und ferner die Kupplung mit *p*-Toluidin, β -Naphthylamin und 2,3-Oxy-naphthoesäure durchführen können, während Phenol und Salicylsäure keine zu reinigenden Produkte ergaben. Diese Farbstoffe interessierten uns deshalb, weil die Möglichkeit vorlag, aus ihnen durch Wasser-Abspaltung zu Azokörpern zu gelangen, welche die Azogruppe in einem achtgliedrigen Ring gebunden enthalten, z. B. I und II.

Dabei zeigte sich, daß diese Anhydrierung, welche wir durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auszuführen versuchten, bei den nur Benzolringe enthaltenden Farbstoffen ausblieb, während sie bei dem Farbstoff aus β -Naphthylamin leicht durchführbar war. Die Farbstoffe aus β -Naphthol und aus Oxy-naphthoesäure ergaben beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure die Sulfonsäuren der anhydrierten Farbstoffe. Irgendwelche auffallenden und zu weiterem Studium einladenden Eigenschaften konnten indessen an diesen Anhydrokörpern nicht beobachtet werden.

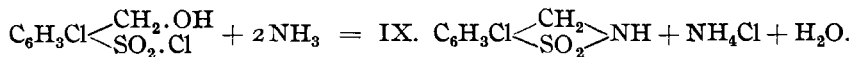
Wir richteten dann unser Augenmerk auf die aus dem Amino-alkohol über die Diazoverbindung herstellbaren *o*-Thio-Derivate des Benzylalkohols. Die Leuckartsche Xanthogenat-Methode ergab ein Gemisch des Xanthogensäure-esters mit Saligenin. Mit Natriumsulfid wurde ein Gemisch von 13% *o*-Benzylalkoholsulfid (III), 17% Saligenin (IV) und 60% *o*-Mercapto-benzylalkohol (V) erhalten:



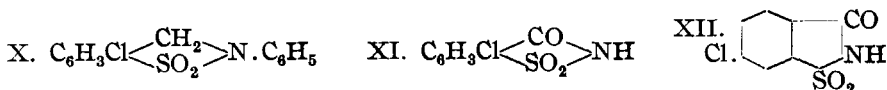
Als günstigstes Verfahren erwies sich die Zersetzung der Diazoniumverbindung mit Natriumdisulfid, die bei vorsichtigem Arbeiten glatt und in guter Ausbeute eine recht explosive Diazoverbindung liefert, welche beim Eintragen in siedendes Wasser das Disulfid VI entstehen läßt. Noch besser gestaltet sich der Verlauf der Reaktion, wenn man sie in Gegenwart von etwas Natronlauge ausführt, da alsdann die zuerst entstandene Diazoverbindung schon bei Zimmer-Temperatur unter gleichmäßiger Stickstoff-Entwicklung zersetzt wird. Das Disulfid lieferte dann bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge das Thio-phenol V.

Weiter wurde das Disulfid nach der Zinckeschen Methode mit Chlor behandelt. Hierbei gelang es jedoch, auch bei Anwendung nicht dissozierender Lösungsmittel, in keinem Fall, das Schwefelchlorid VII zu erhalten, sondern es entstand stets ein im Kern chloriertes *o*-Sulfochlorid des Benzylalkohols (VIII). Die verschiedene Wirkung der Lösungsmittel zeigte sich nur in der verschiedenen Ausbeute an Sulfochlorid. Während diese bei Anwendung von Eisessig fast quantitativ war, betrug sie bei Benutzung von Chloroform nur 30–35%. Offenbar wird hier ein Teil der Substanz zerstört und liefert den für die Sulfochlorid-Bildung erforderlichen Sauerstoff.

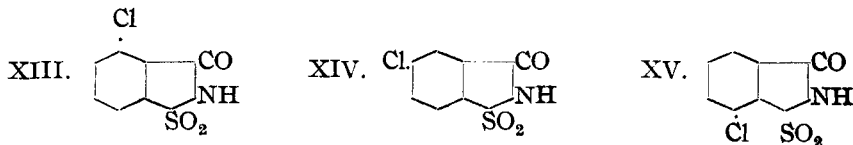
Läßt man auf dieses Sulfochlorid Ammoniak einwirken, so findet außer dem Ersatz des Chloratoms durch den Ammoniak-Rest spontane Wasser-Abspaltung statt, und man erhält an Stelle des zu erwartenden Sulfamids einen Ringkörper, welcher den Saccharinen analog konstituiert ist und daher von uns als Chlor-benzylalkohol-sulfinid bezeichnet wird:



Bei dieser Umsetzung des Chlorids mit Ammoniak gelang es uns einmal, in minimaler Menge einen anderen Körper in farblosen, bei 107° schmelzenden Nadelchen zu gewinnen, den wir als das nicht anhydrierte Sulfamid ansehen, doch konnte diese Verbindung nicht wieder erhalten werden. Mit Anilin dagegen erhält man aus dem Chlorid das normale Sulfanilid, welches beim Erwärmen mit Natronlauge Wasser abspaltet und das *N*-Phenyl-*Bz*-chlor-benzylalkohol-sulfinid (X) liefert. Die Oxydation des Chlor-benzylalkohol-sulfinids IX mit salpetriger Säure oder mit Chromsäure ergab das entsprechende Benzoesäure-sulfinid XI, welches sich durch seinen intensiv süßen Geschmack als Derivat des Saccharins zu erkennen gab.



Eine Identifizierung des von uns erhaltenen Chlor-saccharins mit einer Verbindung bekannter Konstitution war nicht möglich. Es sind in der Literatur zwei Chlor-saccharine beschrieben, die bei 218° und bei 210–212° schmelzen. Das erste⁴⁾ ist aus dem 4-Chlor-toluol-2-sulfamid gewonnen worden und entspricht daher einem 6-Chlor-saccharin (XII), das zweite⁵⁾ wurde aus dem 6-Chlor-toluol-2-sulfochlorid hergestellt und hat daher die Formel eines 4-Chlor-saccharins (XIII). Für die von uns erhaltene Verbindung, welche bei 153.5° schmilzt und daher von diesen beiden bekannten Chlor-saccharinen verschieden ist, kann also nur eine der beiden Formeln XIV oder XV in Frage kommen. Das 5-Chlor-saccharin (XIV) soll sich aus dem *m*-Chlor-toluol herstellen lassen⁶⁾, doch sind die Angaben über diese Verbindung zu ungenau, um eine Identifizierung zu ermöglichen.



Um die Stellung des Chloratoms zu ermitteln, wurde daher zunächst versucht, durch Oxydation des chlorierten Sulfochlorids oder durch Ringspaltung des Chlor-saccharins und darauffolgende Kohlensäure-Abspaltung zu einer Chlor-benzol-sulfonsäure bekannter Konstitution zu ge-

⁴⁾ Roode, Amer. chem. Journ. **13**, 229 [1891].

⁵⁾ Davies, Journ. chem. Soc. London **119**, 853; C. **1921**, III 1005.

⁶⁾ Gerver, Koninkl. Akad. van Wetensch, Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **30**, 236–237; C. **1922**, I 1229.

langen; doch ergaben sich hierbei nur zähe Öle, die einer weiteren Untersuchung widerstanden.

Wir mußten daher zur Kalischmelze des Sulfochlorids schreiten, obgleich dieser Weg keine absolute Gewißheit über die Stellung des Chloratoms bot. Wir erhielten beim vorsichtigen Verschmelzen des Sulfochlorids mit Kali farblose Krystalle vom Schmp. 116⁰, wodurch die Identität mit dem bei 93⁰ schmelzenden 5-Chlor-2-oxy-benzylalkohol ausgeschlossen ist. Demnach müßte das Chloratom in unserem Sulfochlorid die Stellung 3 einnehmen. Da jedoch dieses Chlor-saligenin nur in sehr geringer Ausbeute erhalten werden konnte, haben wir auch das von uns dargestellte Chlor-saccharin der Kalischmelze unterworfen und dabei eine Chlor-salicylsäure vom Schmp. 170⁰ erhalten, welche sich durch die Violettfärbung mit Eisenchlorid als Salicylsäure-Derivat zu erkennen gab. Die als Vergleichs-Substanzen in Frage kommenden Chlor-salicylsäuren mit dem Chlor in den Stellungen 3 und 5 sind bekannt, ihre Schmelzpunkte jedoch untereinander und von dem unserer Säure nur wenig verschieden (178⁰ und 172⁰). Wir haben daher die 5-Chlor-salicylsäure nach Hübner und Brenken⁷⁾ hergestellt und ihre Verschiedenheit von unserer Säure konstatiert. Somit bleibt für das Chloratom in unseren Verbindungen nur die *o*-Stellung zum Schwefel übrig, und diese Körper sind also zu bezeichnen als: 3-Chlor-benzylalkohol-2-sulfochlorid, 7-Chlor-benzylalkohol-sulfinid und 7-Chlor-benzoesäure-sulfinid. Mit dieser Beweisführung steht das Verhalten des Sulfochlorids insofern in Einklang, als es seiner Verseifung einen so großen Widerstand entgegengesetzt, daß es ohne Veränderung mit Wasserdampf destilliert werden kann, eine Erscheinung, welche sich leicht erklärt, wenn man annimmt, daß die Sulfochlorid-Gruppe von zwei *ortho*-ständigen Substituenten flankiert ist.

Endlich haben wir versucht, den *o*-Hydroxylamino-benzylalkohol nach der Bambergerschen Methode⁸⁾ herzustellen, erhielten aber dabei nicht die bei 104,2—104,7⁰ schmelzende Hydroxylamin-Verbindung, sondern ein schön krystallisierendes Produkt vom Schmp. 83—84⁰, dessen Analyse auf eine Molekularverbindung aus gleichen Molekülen Azoxy- und Hydroxylamino-alkohol hindeutet, und die beim Liegen an der Luft rasch in den Azoxybenzylalkohol übergeht. Die Verbindung läßt sich auch durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen von Hydroxylamino- und Azoxy-benzylalkohol gewinnen. Bemerkenswerterweise erhielten wir diese Verbindung in 8 verschiedenen Ansätzen. Als dann nach 3 Monaten die Reaktion nochmals in derselben Art wiederholt wurde, entstand jedoch an Stelle der Molekularverbindung der Bambergersche Hydroxylamino-benzylalkohol vom Schmp. 104,5⁰. Eine Erklärung für dieses merkwürdige Verhalten können wir nicht geben.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des *o*-Amino-benzylalkohols.

In eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von 12 g kryst. Natriumsulfid in 15 ccm Wasser trägt man allmählich 7,6 g *o*-Nitrobenzylalkohol ein, wobei Erwärmung stattfindet. Beim Erkalten krystal-

7) B. 6, 174 [1873].

8) B. 36, 836 [1903].

lisieren 4.9 g Amino-alkohol aus, während bei der Extraktion der Mutterlauge noch 0.9 g erhalten werden. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Benzol erhält man 5.4 g reinen Amino-alkohols, was einer Ausbeute von 88% der theoretischen entspricht.

Diazotierung des *o*-Amino-benzylalkohols.

5 g Amino-alkohol werden in 10 ccm konz. Salzsäure und 90 ccm Wasser gelöst und nach dem Abkühlen auf -3° bis zur Jodkalium-Stärke-Reaktion diazotiert. Läßt man diese Lösung ohne weitere Kühlung 3 Stdn. stehen, so ist sie vollkommen zersetzt, und man erhält beim Ausäthern in quantitativer Ausbeute Saligenin, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 86° gewonnen wird.

0.0744 g Subst.: 0.1851 g CO_2 , 0.0422 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$. Ber. C 67.75, H 6.45. Gef. C 67.8, H 6.29.

p-Toluoldiazo-*o*-amino-benzylalkohol, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$.

Eine diazotierte Lösung von 3 g *o*-Amino-benzylalkohol gibt man zu einer Lösung von 2.7 g *p*-Toluidin in Essigsäure unter Zusatz von 7 g festen Natriumacetats. Es fällt ein gelber Niederschlag, der, aus Benzol umkrystallisiert, ein reines Produkt vom Schmp. $108-109^{\circ}$ ergibt. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, verd. Säuren und Laugen, leicht löslich in konz. Säuren.

0.0719 g Subst.: 0.1832 g CO_2 , 0.0381 g H_2O . — 0.1063 g Subst.: 16.2 ccm N (10° , 740 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON}_3$. Ber. C 69.7, H 6.1, N 17.43. Gef. C 69.5, H 5.93, N 17.21.

p-Toluidin-*o*-azo-benzylalkohol, $\text{NH}_2\cdot(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$.

2.4 g Diazoamino-Verbindung werden mit 1.5 g *p*-Toluidin verrieben, 0.5 g salzsaures *p*-Toluidin und 50 ccm Wasser zugesetzt und unter häufigem Umschütteln 30 Min. erwärmt. Nach dem Erkalten macht man alkalisch und dann essigsauer, um das Toluidin zu entfernen. Die ausgeschiedene, knetbare Masse wird 3-mal aus Benzol umkrystallisiert; Schmp. $112-113^{\circ}$. Die Azoverbindung löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und verdünnten Säuren.

0.0993 g Subst.: 0.2534 g CO_2 , 0.0532 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 69.7, H 6.1. Gef. C 69.63, H 5.99.

Resorcin-*o*-azo-benzylalkohol, $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$.

Paal und Senninger (l. c.) erhielten diesen Farbstoff in rotbraunen, metallisch glänzenden, wasser-freien Nadeln vom Schmp. 170° , während wir nach derselben Arbeitsweise zu anderen Resultaten gelangten: Beim Eintragen einer Diazolösung aus *o*-Amino-alkohol in die berechnete Menge in Natronlauge gelösten Resorcins entsteht eine intensiv dunkelrote Lösung, aus welcher der Farbstoff beim Ansäuern ausfällt. Man krystallisiert aus Wasser um und erhält glänzende, tiefrote Kryställchen vom Schmp. $159-160^{\circ}$.

Die Analyse ergab, daß die Substanz 1 Mol. Wasser bindet. Dieses entweicht bei 2-stdg. Erhitzen auf 150° , und die so erhaltene wasser-freie Substanz schmilzt bei $180-181^{\circ}$.

0.0791 g Subst.: 0.0049 g H_2O . — 0.0798 g Subst.: 0.1747 g CO_2 , 0.0356 g H_2O . — 0.1203 g Subst.: 0.2637 g CO_2 , 0.0552 g H_2O . — 0.1131 g Subst.: 11.02 ccm N (16° , 740 mm). — 0.1329 g Subst.: 12.91 ccm N (18° , 742 mm).

$C_{13}H_{14}O_4N_2$. Ber. C 59.54, H 5.34, N 10.7, H₂O 6.87.
Gef. „ 59.7, 59.8, „ 5.0, 5.1, „ 11.0, 10.9, „ 6.20.

Die entwässerte Substanz ergab:

0.0913 g Sbst.: 0.2134 g CO₂, 0.0397 g H₂O.

$C_{13}H_{12}O_3N_2$. Ber. C 63.93, H 4.99. Gef. C 63.77, H 4.87.

Versuche, aus dieser Substanz gemäß der im theoretischen Teil dieser Arbeit angeführten Überlegung Wasser abzuspalten und zu einem ringförmig angeordneten Komplex zu gelangen, schlugen fehl.

β -Naphthol-*o*-azo-benzylalkohol, HO.C₁₀H₆.N:N.C₆H₄.CH₂.OH.

In eine natronalkalische Lösung von 4.8 g β -Naphthol gibt man langsam eine salzsaure Lösung von 4 g diazotiertem *o*-Amino-benzylalkohol. Es fällt sofort ein roter, flockiger Niederschlag in quantitativer Menge aus. Man krystallisiert ihn aus Alkohol um und erhält dunkelrote Nadeln, die bei 185° schmelzen. Der Farbstoff ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Wasser.

0.1074 g Sbst.: 0.2892 g CO₂, 0.0496 g H₂O.

$C_{17}H_{14}O_2N_2$. Ber. C 73.38, H 5.04. Gef. C 73.40, H 5.17.

Anhydro- β -naphthol-sulfonsäure-*o*-azo-benzylalkohol
(vgl. Formel II).

3 g des obigen Farbstoffs werden in 25 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen und die blaurote Lösung 30 Min. auf 70° erwärmt. Die durch Aufgießen auf Eis gefällte Substanz wird mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert und so eine oberhalb 300° schmelzende, in Wasser und Alkohol leicht, in Äther und Benzol kaum lösliche Krystallmasse erhalten.

0.1204 g Sbst.: 0.2634 g CO₂, 0.0432 g H₂O.

$C_{17}H_{12}O_4N_2S$. Ber. C 59.82, H 3.82. Gef. C 59.68, H 4.02.

β -Naphthylamin-*o*-azo-benzylalkohol,
NH₂.C₁₀H₆.N:N.C₆H₄.CH₂.OH.

In eine essigsäure Lösung von 2.6 g β -Naphthylamin, die mit 4 g kryst. Natriumacetat versetzt ist, gibt man langsam die Diazo-Lösung aus 2 g *o*-Amino-benzylalkohol. Der ausfallende Farbstoff ist orange-rot. Man preßt ab und krystallisiert aus verd. Alkohol um. Glänzende Kryställchen vom Schmp. 150–151°, unlöslich in verd. Säuren, löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, in Alkohol und Äther ziemlich leicht mit dunkelroter Farbe löslich.

0.0943 g Sbst.: 0.2523 g CO₂, 0.0452 g H₂O.

$C_{17}H_{15}ON_3$. Ber. C 73.2, H 5.4. Gef. C 73.0, H 5.4.

Anhydro- β -naphthylamin-*o*-azo-benzylalkohol (I).

3 g des obigen Farbstoffs werden in 18 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und die Lösung 2 Tage sich selbst überlassen, wobei keine Veränderung bemerkbar ist. Erhitzt man nun einige Minuten auf dem Wasserbade, so tritt ein Farbenumschlag von blau nach rotbraun ein. Beim Aufgießen auf Eis entsteht ein hellbrauner, amorpher Niederschlag. Man extrahiert

diesen mit Äther und krystallisiert den Äther-Rückstand mehrmals aus verd. Alkohol um. Der Schmp. liegt bei 161°.

0.0946 g Sbst.: 0.2726 g CO₂, 0.0420 g H₂O.

C₁₇H₁₃N₃. Ber. C 78.7, H 5.0. Gef. C 78.61, H 5.0.

2.3-Oxy-naphthoesäure-*o*-azo-benzylalkohol,

HO.(CO₂H)C₁₀H₅.N:N.C₆H₄.CH₂.OH.

10 g diazotierten *o*-Amino-benzylalkohol gibt man langsam zu einer gut gekühlten, sodaalkalischen Lösung von 15 g reiner β-Oxy-naphthoesäure und fällt den in quantitativer Ausbeute gebildeten Farbstoff mit Salzsäure aus. Er schmilzt bei 214–216°, löst sich leicht in Alkalien, Alkohol und Äther, schwer in Benzol und ist unlöslich in Säuren.

0.0982 g Sbst.: 0.2408 g CO₂, 0.0392 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₄N₂. Ber. C 67.08, H 4.35. Gef. C 66.9, H 4.46.

Anhydro-2.3-oxy-naphthoe-sulfonsäure-*o*-azo-benzylalkohol.

Eine Lösung von 3 g des obigen Farbstoffs in 20 ccm konz. Schwefelsäure wird 30 Min. auf dem siedenden Wasserbade gehalten und die Lösung auf Eis gegossen. Die Fällung wird mehrmals aus verd. Alkohol unkrystallisiert; ihr Schmelzpunkt liegt oberhalb 320°.

0.0514 g Sbst.: 0.1069 g CO₂, 0.0150 g H₂O. — 0.0720 g Sbst.: 0.1494 g CO₂, 0.0214 g H₂O. — 0.0800 g Sbst.: 5.04 ccm N (18°, 749 mm). — 0.1177 g Sbst.: 7.6 ccm N (18°, 749 mm).

C₁₈H₁₂O₆N₂S. Ber. C 56.7, H 3.17, N 7.29.

Gef. „ 56.73, 56.6, „ 3.27, 3.33, „ 7.14, 7.29.

[*o*-Oxymethyl-phenyl]-xanthogensäure-äthylester,

HO.CH₂.C₆H₄.S.CS.OC₂H₅.

6.1 g *o*-Amino-benzylalkohol werden diazotiert und in die Diazo-Lösung vorsichtig 8 g Kaliumxanthogenat, in Wasser gelöst, eingetragen. Bei Zugabe eines jeden Tropfens bildet sich eine milchige Ausscheidung, die an der Oberfläche zu gelblichen Krystallen erstarrt. Dieser Körper zerfällt schon bei +3° explosionsartig und stellt augenscheinlich die Diazo-Verbindung der Formel HO.CH₂.C₆H₄.N₂.S.CS.OC₂H₅ dar. Um die Zersetzung dieses Zwischenprodukts ungefährlich auszuführen, sorgt man für gutes Rühren während ihrer Herstellung und läßt dann die Temperatur langsam auf 15° ansteigen. Die Xanthogenverbindung setzt sich als schweres, rotbraunes Öl zu Boden. Man nimmt sie in Äther auf und schüttelt mit Natronlauge zur Entfernung des mitentstandenen Saligenins, dann mit verd. Salzsäure und mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert den Äther ab. Der flüssige Ester konnte nicht weiter gereinigt werden, da er sich bei der Destillation zersetzt.

0.0738 g Sbst.: 0.1664 g CO₂, 0.0421 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₂S₂. Ber. C 61.23, H 6.12. Gef. C 61.5, H 6.39.

o-Mercapto-benzylalkohol (V).

Zur Zersetzung des Xanthogenats löst man 10 g davon in 50 ccm Alkohol, setzt 8 g festes Kali zu und kocht etwa 1 Stde., bis das Produkt in Wasser klar löslich ist. Die wäßrige Lösung läßt auf Zusatz von Säure

das Mercaptan ausfallen, doch ist es zu unbeständig, um es zu reinigen. Man löst es daher sofort wieder in der berechneten Menge Natronlauge und versetzt die Lösung mit der theoretischen Menge Bleiacetat, um das Bleisalz des Mercaptans zu gewinnen. Auf Zusatz von Essigsäure fällt dieses in schönen, gelben bis orangeroten Kryställchen aus, die sich an der Luft etwas dunkler färben.

0.1274 g Sbst.: 0.0797 g PbSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2\text{Pb}$. Ber. Pb 42.68. Gef. Pb 42.74.

Benzoat des *o*-Mercapto-benzylalkohols: Eine mit überschüssiger Natronlauge versetzte wäßrige Lösung des Natriumsalzes wird mit der berechneten Menge Benzoylchlorid geschüttelt und die ausgefallene Benzoylverbindung aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Man erhält schöne, glänzende Blättchen vom Schmp. 125—126°. Ihre Unlöslichkeit in Alkalien und die Unfähigkeit, sich zum Disulfid zu oxydieren, beweist, daß die Benzoylgruppe am Schwefel und nicht an dem Sauerstoff der Oxymethylgruppe haftet.

0.0972 g Sbst.: 0.2451 g CO_2 , 0.0438 g H_2O . — 0.0082 g Sbst. (nach Rast) in 0.1212 g Campher: $\Delta = 10.8^\circ$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$. Ber. C 68.88, H 4.92, Mol.-Gew. 244. Gef. C 68.79, H 5.04, Mol.-Gew. 250.6.

o-Benzylalkohol-disulfid (Bis-[*o*-oxymethyl-phenyl]-disulfid) (VI).

Die Oxydation des Mercaptans zum Disulfid läßt sich am besten in der Weise ausführen, daß man das freie Thio-phenol mit Eisenchlorid-Lösung oder mit Wasserstoffsperoxyd schüttelt. Der gelbe Niederschlag wird mehrmals aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert und so farblose Krystalle vom Schmp. 144° erhalten. Die Ausbeute ist jedoch schlecht und daher seine Darstellung mittels Natriumdisulfids, wie weiter unten beschrieben, vorzuziehen. Das Disulfid ist schwerlöslich in heißem Wasser und Chloroform, leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

0.1718 g Sbst.: 0.2890 g BaSO_4 . — 0.0116 g Sbst. (nach Rast) in 0.1073 g Campher: $\Delta = 15.5^\circ$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$. Ber. S 23.1, Mol.-Gew. 278. Gef. S 23.0, Mol.-Gew. 279.

o-Benzylalkohol-sulfid (Bis-[*o*-oxymethyl-phenyl]-sulfid) (III).

Die Lösung von 5 g diazotierten *o*-Amino-benzylalkohols wird tropfenweise in eine auf 0° abgekühlte wäßrige Lösung von dem 1 $\frac{1}{2}$ -fachen der theoretischen Menge Natriumsulfid eingetragen. Bei Zugabe jeden Tropfens fällt dann ein roter Zwischenkörper aus, der sich sofort unter Stickstoff-Abgabe zersetzt, während sich ein gelber Niederschlag abscheidet, den man aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol werden Krystalle vom Schmp. 164° erhalten. Die Ausbeute erreicht nur 13%, da die aus Saligenin und *o*-Mercapto-benzylalkohol bestehende Hauptmenge des Reaktionsproduktes in Lösung bleibt.

0.1874 g Sbst.: 0.4683 g CO_2 , 0.0961 g H_2O . — 0.2107 g Sbst.: 0.2036 g BaSO_4 . — 0.0088 g Sbst. (nach Rast) in 0.118 g Campher: $\Delta = 12^\circ$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$. Ber. C 68.32, H 5.69, S 13.03, Mol.-Gew. 246.

Gef. „ 68.17, „ 5.74, „ 13.27, „ „ 251.

Einwirkung von Natriumdisulfid auf die Diazoverbindung.

Nur wenn genau nach der folgenden Vorschrift gearbeitet wird, erhält man das *o*-Benzylalkohol-disulfid in einigermaßen befriedigender Aus-

beute. Andernfalls entstehen heftige Detonationen, die bisweilen zu einer Zertrümmerung der Gefäße führten.

12 g *o*-Amino-benzylalkohol werden in 20 ccm konz. Salzsäure, die mit 180 ccm Wasser verdünnt ist, gelöst und abgekühlt. Die diazotierte Lösung läßt man sich auf + 2° erwärmen und gibt sie tropfenweise zu einer aus 12 g kryst. Natriumsulfid, 4 g Schwefel und 60 ccm Wasser hergestellten und auf Zimmer-Temperatur abgekühlten Lösung von Natriumdisulfid, nachdem man dieser zuvor etwas Natronlauge zugesetzt hat. Während der Reaktion ist für kräftiges Rühren zu sorgen. Die Zersetzung des äußerst explosiven Zwischenkörpers geht alsdann gleichmäßig und gefahrlos vor sich. Die ausgeschiedene Reaktionsmasse wird im Soxhlet-Apparat mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, da sie Schwefel beigemengt enthält, und darauf aus Benzol umkrystallisiert. Die Ausbeute an dem bei 144° schmelzenden Disulfid (s. o.) beträgt 73 %.

Beim kurzen Erwärmen der Verbindung mit verd. Natronlauge und Zinkstaub entsteht eine Lösung des Natriumsalzes des Thio-phenols. Die bekannte Disproportionierung des Disulfids in Mercaptan und Sulfensäure bzw. Sulfinsäure erreicht man durch Kochen mit Natronlauge allein, wobei die Substanz allmählich in Lösung geht. Das als Benzoat ausgefallene und bestimmte Thio-phenol wurde in einer Ausbeute von 70% erhalten.

1-Oxymethyl-3-chlor-benzol-2-sulfonsäure-chlorid (VIII).

Wenn man trocknes Chlor in eine Lösung des Disulfids in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff leitet, so entsteht selbst bei sorgfältigster Trocknung aller Reagenzien und peinlichster Fernhaltung der Luft-Feuchtigkeit unter verschiedenen modifizierten Bedingungen stets als einziges faßbares Produkt das Chlorid der im Kern chlorierten Sulfonsäure. Daneben bilden sich harzige Produkte. Auf folgende Weise gewinnt man diesen Körper in nahezu theoretischer Ausbeute: Das Disulfid wird in der 10-fachen Menge Eisessig suspendiert und trocknes Chlor in die Suspension geleitet, wobei unter Gelbfärbung und geringer Erwärmung Lösung eintritt. Nach 30 Min. ist die Reaktion beendet. Man verdampft den Eisessig und krystallisiert den farblosen Rückstand aus Benzol-Petroläther um. Das Chlorid schmilzt bei 62°, ist spielend leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und unlöslich in Wasser.

0.0589 g Sbst.: 0.0753 g CO₂, 0.0148 g H₂O. — 0.0791 g Sbst.: 0.1016 g CO₂, 0.0185 g H₂O. — 0.1021 g Sbst.: 0.0978 g BaSO₄.

C ₇ H ₆ O ₃ Cl ₂ .	Ber. C 34.86,	H 2.5,	S 13.27,	Mol.-Gew. (nach Rast) 241.
	Gef. „ 34.88, 35.0,	„ 2.8, 2.6,	„ 13.17,	„ „ 239.

Das Chlorid wird beim Kochen mit verd. Natronlauge leicht verseift, es ist dagegen gegen Säuren so beständig, daß es, selbst in 60-proz. Schwefelsäure suspendiert, mit Wasserdampf unzersetzt übergetrieben werden kann. Es erscheint alsdann in der Vorlage in feinen, farblosen Kryställchen.

7-Chlor-benzylalkohol-sulfimid (IX).

3 g Sulfochlorid werden in 30 ccm Äther gelöst und in die durch Eiswasser gekühlte Lösung während 1/2 Stde. trocknes Ammoniak geleitet. Die vom ausgeschiedenen Salmiak abfiltrierte Lösung hinterläßt nach dem Abdampfen eine farblose Krystallmasse, die, aus Wasser umkrystallisiert, in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 158° erhalten wird. Die

Verbindung löst sich leicht in heißem Wasser und Alkohol, sowie in Natronlauge und ist schwerlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther.

0.0893 g Sbst.: 0.1345 g CO₂, 0.0258 g H₂O. — 0.1134 g Sbst.: 7.2 ccm N (17°, 740 mm). — 0.0556 g Sbst.: 0.0636 g BaSO₄, 0.0386 g AgCl. — 0.0036 g Sbst. (nach Rast) in 0.0730 g Campher: Δ = 9.42°.

C₈H₈O₂NSCl. Ber. C 41.28, H 2.94, N 6.9, S 15.73, Cl 17.44, Mol.-Gew. 203.

Gef. „ 41.09, „ 3.2, „ 7.0, „ 15.71, „ 17.18, „ 209.4.

Dieselbe Verbindung kann auch durch Erwärmen des Chlorids mit wäbrigem Ammoniak, sowie durch trocknes Erhitzen mit Ammoniumcarbonat gewonnen werden, doch sind die Ausbeuten am besten nach dem zuerst beschriebenen Verfahren (83 % d. Th.).

2-Methyl-7-chlor-benzylalkohol-sulfinid: Die Natronlösung des Sulfinids ergibt beim Schütteln mit Dimethylsulfat in der Wärme einen krystallinischen Niederschlag, den man mehrmals aus mit etwas Petroläther versetztem Benzol umkrystallisiert. Die Methylverbindung schmilzt bei 127°.

0.1033 g Sbst.: 0.1677 g CO₂, 0.0352 g H₂O.

C₈H₈O₂NSCl. Ber. C 44.14, H 3.68. Gef. C 44.29, H 3.82.

1-Oxymethyl-3-chlor-benzol-2-sulfonsäure-anilid.

Gleiche Mengen Sulfochlorid und Anilin werden in Äther gelöst und die vereinigten Lösungen einige Stunden stehen gelassen. Zur Entfernung des freien und salzsauren Anilins schüttelt man mit verd. Salzsäure aus und krystallisiert den Äther-Rückstand aus Benzol-Petroläther um. Das Anilid schmilzt bei 94°; es löst sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther und Wasser. In Natronlauge löst es sich unter Übergang in das unten beschriebene Sulfinid.

0.0738 g Sbst.: 0.1417 g CO₂, 0.0266 g H₂O. — 0.0060 g Sbst. (nach Rast) in 0.0699 g Campher: Δ = 11.7°.

C₁₃H₁₂O₃NSCl. Ber. C 52.44, H 4.0, Mol.-Gew. 297.5.

Gef. „ 52.38, „ 4.0, „ 294.

2-Phenyl-7-chlor-benzylalkohol-sulfinid (X).

Man löst das Anilid in verd. Natronlauge und erwärmt einige Minuten auf dem Wasserbad, wobei ein schneeweißer Körper ausfällt, der, aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert, bei 151° schmilzt. Er löst sich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton und ist unlöslich in Alkalien. Durch Kochen mit Alkalien wird er nicht verändert.

0.0692 g Sbst.: 0.1414 g CO₂, 0.0232 g H₂O. — 0.0046 g Sbst. (nach Rast) in 0.0983 g Campher: Δ = 6.9°.

C₁₃H₁₀O₂NSCl. Ber. C 55.81, H 3.58, Mol.-Gew. 279.

Gef. „ 55.74, „ 3.75, „ 271.

7-Chlor-benzoesäure-sulfinid (XV).

a) Mit salpetriger Säure: Man löst das Benzylalkohol-sulfinid in heißem Wasser, versetzt mit der äquimolekularen Menge Nitrit und darauf mit Salzsäure. Nach dem Filtrieren der erkalteten Lösung wird sie ausgeäthert und so das Oxydationsprodukt gewonnen. — b) Mit Kaliumbichromat: Man löst 2 g Benzylalkohol-sulfinid in 50 ccm 2-n. Schwefelsäure in der Hitze, setzt die berechnete Menge Bichromat zu und kocht

10 Min. Die kalt filtrierte Lösung wird bis zur beginnenden Krystallisation eingengt. — Zur Reinigung wird das Produkt nochmals aus Wasser umkrystallisiert; es schmilzt bei 153,5° und besitzt einen intensiv süßen, jedoch etwas herben Geschmack. Es löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und heißem Wasser.

0.1437 g Subst.: 0.2042 g CO₂, 0.0254 g H₂O.

C₇H₄O₃NSCl. Ber. C 38.71, H 1.85. Gef. C 38.76, H 1.98.

2-Oxy-3-chlor-benzylalkohol (3-Chlor-saligenin).

3 g Sulfochlorid werden mit überschüssigem festem Ätznatron, dem etwas Wasser zugesetzt ist, im Nickeltiegel erhitzt. Bei 170° tritt lebhaftere Reaktion unter Aufblähen und Verflüssigung der Masse ein. Man erhöht die Temperatur langsam auf 240°, hält 10 Min. auf dieser Temperatur und löst die Schmelze in Wasser. Beim Ansäuern und Ausäthern erhält man eine geringe Krystallmasse, welche von schmierigen Anteilen durchsetzt ist. Durch wiederholtes Lösen in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure werden schließlich farblose Krystalle vom Schmp. 116° erhalten, die mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung geben. Die geringe Menge des Produkts gestattete keine nähere Untersuchung; es konnte lediglich festgestellt werden, daß bei der Reaktion schweflige Säure abgespalten war, und daß die Verbindung Chlor enthielt.

3-Chlor-salicylsäure.

3 g 7-Chlor-saccharin werden mit überschüssigem Ätznatron und etwas Wasser verschmolzen. Die Reaktion beginnt bei 150° und ist bei 240° vollständig. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, angesäuert und mit Äther extrahiert. Man gewinnt das Produkt nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Wasser in bei 170° schmelzenden Nadeln. Mit Eisenchlorid gibt es eine rotviolette Färbung und erweist sich als chlor-haltig.

0.0820 g Subst.: 0.1462 g CO₂, 0.0232 g H₂O.

C₇H₅O₃Cl. Ber. C 48.84, H 2.91. Gef. C 48.64, H 3.17.

Ein Gemisch dieser Säure mit der 5-Chlor-salicylsäure ergab eine erhebliche Schmelzpunkts-Erniedrigung.

Molekularverbindung aus *o*-Hydroxylamino- und *o*-Azoxy-benzylalkohol.

Als der *o*-Nitro-benzylalkohol genau nach der Bambergerschen Vorschrift (l. c.) reduziert wurde, erhielten wir statt des erwarteten Hydroxylamino-alkohols ein bei 82° schmelzendes Produkt, welches nach dem Umkrystallisieren aus Benzol in schönen, bei 84° schmelzenden Nadeln oder Blättchen gewonnen wurde. Die Verbindung löst sich in verd. Salzsäure, beim Fällen mit Natronlauge entsteht jedoch ein Niederschlag, welcher sich nicht mehr in Säuren löst und nach dem Umkrystallisieren bei 123° schmilzt. Diese Verbindung erwies sich als der bekannte *o*-Azoxy-benzylalkohol. Auch bei 2-tägigem Stehen an der Luft findet der Übergang der ersten Substanz in die Azoxyverbindung statt.

0.0798 g Sbst.: 0.1852 g CO₂, 0.0399 g H₂O. — 0.0756 g Sbst.: 0.1755 g CO₂, 0.0386 g H₂O.

C₂₁H₂₃O₅N₃. Ber. C 63.48, H 5.79. Gef. C 63.30, 63.32, H 5.6, 5.71.

Bei allen späteren Versuchen, die genau in derselben Weise ausgeführt wurden, gewannen wir stets den Bambergerschen Hydroxylaminoalkohol.

405. K. A. Hofmann und Ulrich Hofmann: Die Oxydation von Silber unter verdünnten Ammoniak-Lösungen.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 12. November 1928.)

Über die Löslichkeit von Silber in verdünnten Säuren und in verdünntem Ammoniakwasser finden sich in der Literatur¹⁾ kurze Angaben, aus denen hervorgeht, daß fein verteiltes Silber bei Zimmer-Temperatur durch den Sauerstoff der Luft sehr langsam oxydiert wird, was bei der geringen Bildungswärme von etwa 6 Cal. pro Mol. Ag₂O erklärbar erscheint.

Im Hinblick auf das Rosten der Metalle ist das Verhalten des Silbers wichtig, weil die hier langsam verlaufende Reaktion sich zeitlich gut verfolgen läßt, und weil das Silber in so reiner Form zu haben ist, daß Störungen durch Beimengungen fortfallen.

Die Vorversuche ergaben, daß Silber unter wäßrigen Lösungen nicht oxydierend wirkender Substanzen bei Zimmer-Temperatur vom Luft-Sauerstoff doch viel schneller oxydiert wird, als man nach der Literatur glauben möchte.

Z. B. gibt reines Silberblech von 78 qcm bei Luft-Zutritt unter 300 ccm 20-proz. Salzsäure gelöstes Ag=0.32 g AgCl in 20 Tagen, dasselbe unter 300 ccm 3.5-proz. Ammoniak + 12 g Ammoniumnitrat 0.053 g AgCl in 125 Tagen, dasselbe mit 11 g Ammoniumsulfat statt Ammoniumnitrat 0.058 g AgCl in 125 Tagen.

Silberpulver von 0.01 mm Teilchengröße wird naturgemäß viel schneller angegriffen.

Z. B. geben 3 g Silberpulver unter 200 ccm 6-proz. Ammoniakwasser bei Zimmer-Temperatur in 4 Monaten 0.46 g Silber als Ammino-silberhydroxyd, Ag(NH₃)₂.OH, in die Lösung, d. h. 1/6 des Silbers wird wegxydiert.

Unter reinem, mit Sauerstoff gesättigtem Wasser in 1.5 Monaten ist dagegen die Oxydation des Silbers verschwindend klein, und zwar nicht etwa wegen der geringen Löslichkeit von Silberoxyd; denn unter verd. Essigsäure ist das Silber auch nicht merklich oxydierbar.

Z. B. geben 3 g reines Silberpulver unter 50 ccm 10-proz. Essigsäure in 70 Tagen keine wägbare Auflösung, unter 50 ccm 15-proz. Schwefelsäure gelöstes Silber entsprechend 0.0133 g AgCl, unter 50 ccm 6-proz. Ammoniak-Wasser aber 0.215 g AgCl.

Die Oxydierbarkeit des Silbers unter Ammoniakwasser ist mithin von anderer Größenordnung als unter verdünnten Sauerstoffsäuren, und dies läßt verstehen, warum das kolloide Silber in den amin-, amid- und imidhaltigen Flüssigkeiten und Geweben des Organismus kräftig wirken kann.

¹⁾ z. B. Carey Lea, Sill. [3] 44, 444.