

Über Condensationen von Amidobenzyl- alkoholen

von

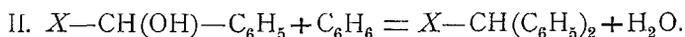
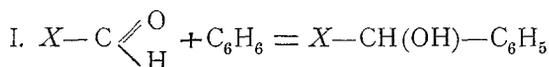
P. Friedländer.

Aus dem chemischen Laboratorium des k. k. Technologischen Gewerbemuseums
zu Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juni 1902.)

Die große Reactionsfähigkeit fetter und aromatischer Aldehyde ist seit längerer Zeit bekannt und eingehend studiert. Die Resultate dieser Untersuchungen sind nicht nur der Wissenschaft, sondern auch in hervorragendem Maße der Industrie zugute gekommen, welche namentlich das Verhalten der Aldehyde gegen aromatische Verbindungen in verschiedenster Richtung fructificiert hat.

Bei den bekanntesten dieser Condensationsvorgänge tritt durchgängig ein Molecül eines aromatischen oder aliphatischen Aldehyds mit zwei Molecülen einer aromatischen Verbindung zu einem Tri-, respective Diphenylmethanderivat zusammen; indessen verläuft dabei die Reaction wohl in allen Fällen so, dass sich zunächst gleiche Molecüle Aldehyd und aromatische Verbindung aldolartig vereinigen und dann in einer zweiten Phase der entstehende Alkohol unter Wasseraustritt mit einem zweiten Molecüle zusammentritt.



Ein derartiger Verlauf der Condensation wurde von dem Entdecker dieser Reactionen, A. Baeyer, bereits in einer der ersten seiner classischen Arbeiten¹ vermuthet, aber der experimentelle Nachweis gelang erst später und nur in einzelnen Fällen,² denn im allgemeinen verläuft die Reaction II schneller als I und es bedarf besonderer Versuchsbedingungen, um die erste Phase zu fixieren.

Man konnte somit a priori erwarten, dass die aromatischen Alkohole sehr condensationsfähige Verbindungen sein würden, und es muss überraschen, dass hiefür im Vergleiche zu den Aldehydcondensationen nur spärliche Experimentalbelege vorliegen.

Im Anschlusse an die Baeyer'schen Formaldehydcondensationen gelang kurz darauf V. Meyer und C. Wurster³ die Darstellung von Diphenylmethan durch Einwirkung von Benzylalkohol auf Benzol; die analogen Condensationen von *m*- und *p*-Nitrobenzylalkohol mit Benzol sind von P. Becker⁴ und A. Basler⁵ beschrieben, die Bildung von Dinitrodiphenylmethan aus Nitrobenzylalkoholen und Nitrobenzol, respective Nitrotoluol von L. Gattermann und Rüd. ⁶ O. Fischer condensierte Benzylalkohol mit Dimethylanilin zu Dimethylamidodiphenylmethan, Paterno und Fileti⁷ Benzylalkohol mit Phenol zu Oxydiphenylmethan (mit schlechter Ausbeute).

Die hier benützten Benzylalkohole sind durchgängig stabile, nicht auffallend reactionsfähige Verbindungen, und die Condensationen erfolgen nur bei Anwesenheit eines energischen Condensationsmittels, wie concentrirte Schwefelsäure (in Mischung mit Eisessig). Wesentlich anders verhalten sich jedoch die Amido- und Oxybenzylalkohole. Von diesen sind Saligenin und *o*-Amidobenzylalkohol schon länger bekannt

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., V.

² Z. B.: D. R. P. 45.806, 73.147, Kalle & Co.; Frdl., II, S. 26; III, S. 85.

³ Ber. der Deutschen chem. Ges., VI, 964.

⁴ Ibid., XV, 2091.

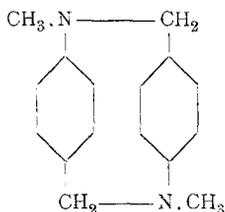
⁵ Ibid., XVI, 2717.

⁶ Ibid., XXVII, 2293.

⁷ Ibid., IX, 81.

und eingehender untersucht worden. Für *p*-Oxy- und *p*-Amidobenzylalkohole ist aber erst in neuester Zeit eine interessante Bildungsweise beobachtet worden, durch welche sie (wenigstens die Amidoderivate) bequemer zugänglich geworden sind. Nach den Beobachtungen von Manasse¹ und Lederer² entsteht beim Stehenlassen einer alkalischen wässerigen Lösung von Phenol mit Formaldehyd in der Kälte Saligenin und daneben, in sehr viel geringerer Quantität allerdings, *p*-Oxybenzylalkohol. In analoger Weise resultiert aus salzsaurem Anilin und Formaldehyd *p*-Amidobenzylalkohol, aus salzsaurem Monomethylanilin und Formaldehyd Monomethyl-*p*-amidobenzylalkohol.³ Allerdings gelingt es kaum, diese *p*-Verbindungen als solche zu isolieren; sie sind so außerordentlich reactionsfähig, dass sie sich bei den Versuchsbedingungen gleich unter Wasser- austritt zu complicierteren Condensationsproducten mehrerer Moleküle vereinigen, weshalb namentlich die *p*-Oxyderivate vorläufig noch sehr wenig studiert werden konnten.

Bei den *p*-Monoalkyl-*p*-amidobenzylalkoholen sind allerdings krystallisierte Substanzen beobachtet worden, die in dem Patent 97.710⁴ von Kalle & Co. für die freien Alkohole angesprochen wurden. Die Untersuchung ergab jedoch für die Monomethylverbindung beispielsweise die Zusammensetzung eines sauerstofffreien Anhydroderivates von der Formel C_8H_9N , welche aber nach einer Moleculargewichtsbestimmung zu verdoppeln ist, so dass für diese Substanz eigentlich nur die folgende Structurformel zulässig erscheint:



¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., XXVII, 2411.

² Journ. prakt. Chem., (2), 50.

³ Kalle & Co., D.R.P. 95.184, 95.600, 96.851; Frdl., IV, 52; Frdl., V, 91.

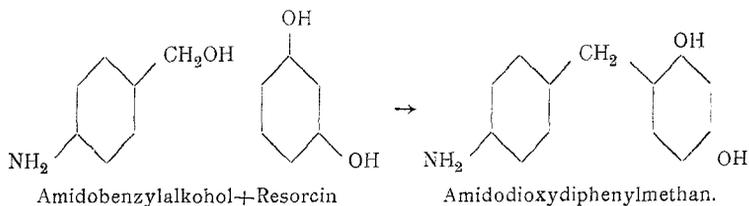
⁴ Frdl., V, 94.

Außer in dieser dimolecularen treten aber diese Anhydroderivate auch noch in schwer löslichen, amorphen, polymolecularen Formen auf, die zum Theil durch Einwirkung von Säuren, respective Alkalien ineinander überführbar sind.

Die Anhydroderivate der *p*-Oxybenzylalkohole scheinen durchgängig amorph, harzig und zum Theile gefärbt aufzutreten.

Merkwürdigerweise zeigen aber die Anhydroamidobenzylalkohole bei den meisten Reactionen das Verhalten der freien Amidoalkohole. Sie nehmen also wieder Wasser auf und besitzen nun, gewissermaßen im statu nascendi, eine außerordentliche Neigung, sich mit anderen Verbindungen unter Wasserabspaltung zu vereinigen. Die Condensationsfähigkeit aromatischen Basen gegenüber wurde bereits von technischer Seite beobachtet,¹ und ich bin deshalb nicht näher darauf eingegangen.

Noch größer ist aber ihre Fähigkeit, sich mit Phenolen zu verbinden. Es genügt hier schon längeres Stehen der verdünnten wässerigen Lösungen in der Kälte. Beim Erwärmen mit einer äußerst geringen Menge Mineralsäure erfolgt die Vereinigung fast momentan und quantitativ. Die entstehenden Verbindungen sind wohl mit großer Wahrscheinlichkeit als Amidooxydiphenylmethanderivate aufzufassen, da sie sowohl schwach saure, wie basische Eigenschaften zeigen, z. B.:



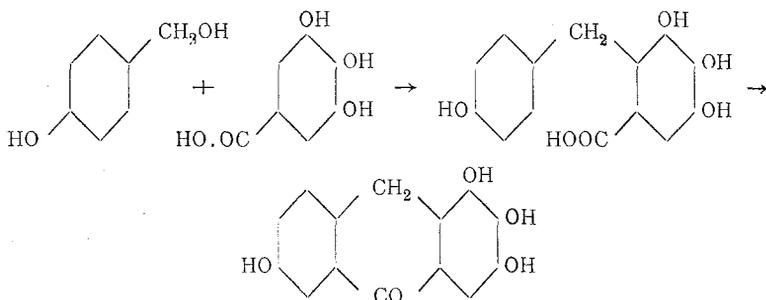
In analoger Weise vereinigen sich auch verschiedene Phenolcarbonsäuren mit Amidobenzylalkoholen. Von diesen Verbindungen ist eine größere Anzahl in den nachstehenden Experimentalarbeiten beschrieben und in verschiedenen Derivaten etc. näher charakterisiert.

¹ Kalle & Co., D. R. P.

Im Anschlusse hieran wurden auch die isomeren Condensationsproducte von *o*-Amidobenzylalkohol und Phenolen dargestellt und beschrieben.

Die Leichtigkeit, mit welcher sämtliche Condensationsvorgänge verlaufen, lässt es nicht unmöglich erscheinen, dass derartige Reactionen auch im Pflanzenkörper vor sich gehen, umso mehr als die wenn auch nur vorübergehende Entstehung von Formaldehyd in den grünen Zellen große Wahrscheinlichkeit für sich hat. Allerdings sind meines Wissens einfache Diphenylmethanderivate im Pflanzenorganismus bisher nicht beobachtet, dafür aber Xanthonderivate und namentlich zahlreiche Oxyanthrachinone und deren Reductionsproducte.

Die Bildung der letzteren etwa aus einem Condensationsproducte eines Oxybenzylalkohols und beispielsweise Gallussäure



hätte nichts auffallendes, wenn man sich der Leichtigkeit erinnert, mit der Oxy-*o*-benzoyl-, wie -benzylbenzoesäuren durch Wasserabspaltung in Anthracenderivate übergeführt werden können.

Condensationen mit *p*-Amidobenzylalkohol.

(Gemeinsam mit B. v. Horváth bearbeitet.)

Der zu den nachstehend beschriebenen Condensationen verwandte *p*-Amidobenzylalkohol ist in reiner Form zuerst von der Farbenfabrik Kalle & Co.,¹ von G. und O. Fischer²

¹ D. R. P. 83.544, Frdl., IV, 50.
Ber., XXVIII, 879.

und von O. Dimroth und J. Thiele¹ durch alkalische Reduction des *p*-Nitrobenzylalkohols erhalten worden. Die Verbindung ist durch die Leichtigkeit ausgezeichnet, mit welcher sie schon bei Gegenwart einer kleinen Menge einer Säure Wasser verliert und in mehr oder weniger complicierte, amorphe, schwerlösliche Anhydroderivate übergeht, die sich nicht mehr in die monomoleculare Verbindung zurückverwandeln lassen, trotzdem aber bei verschiedenen Reactionen das Verhalten des uncondensierten Amidobenzylalkohols zeigen.

Nach einer interessanten Beobachtung von Kalle & Co.² werden diese Anhydroderivate erhalten, wenn man gleiche Molecüle Formaldehyd und salzsaures Anilin in wässriger Lösung aufeinander einwirken lässt. Wir haben jedoch zur Beschaffung unseres Ausgangsmaterials von dieser Reaction zunächst keinen Gebrauch gemacht, sondern uns *p*-Amidobenzylalkohol aus *p*-Nitrobenzylalkohol im wesentlichen nach den Angaben des D. R. P. 83.544 in folgender Weise dargestellt:

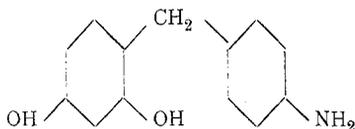
Eine heiße Lösung von 2 g Chlorcalcium in $\frac{1}{2}$ l Wasser wird mit 50 g Zinkstaub versetzt und unter sehr kräftigem Rühren mit einem Intensivührer allmählich 20 g Nitrobenzylalkohol zugegeben, wobei die Beendigung der beim Eintragen eintretenden, von Aufwallen begleiteten heftigen Reaction jedesmal erst abgewartet wird. Man kocht hierauf noch circa $\frac{1}{2}$ Stunde, filtriert heiß und fällt aus dem farblosen Filtrate den Kalk mit etwas Soda aus.

Die Lösung, welche nahezu die theoretische Menge *p*-Amidobenzylalkohol enthält, wurde entweder als solche zu den Condensationen benützt, da dieselben sämmtlich auch in verdünnter wässriger Lösung vor sich gehen, oder wir schieden aus dem Filtrate (vor dem Ausfällen des Kalkes) den *p*-Amidobenzylalkohol in Form eines in Wasser unlöslichen, fast weißen, amorphen Anhydroderivates durch Ansäuern mit Essigsäure und Erwärmen ab und benützten den abgesaugten Niederschlag in noch feuchtem Zustande mit dem gleichen Erfolge.

¹ Ber., XXVIII, 914.

² D. R. P. 95.184, Frdl., IV, 52.

Für die folgenden Condensationen ist es gleichgiltig, ob man die wässrige Lösung des uncondensierten Alkohols oder sein Anhydroderivat benützt. Die Reactionsproducte sind in beiden Fällen die gleichen.



o-p-Dioxy-*p'*-amidodiphenylmethan.

Die Verbindung ist das Hauptproduct der Reaction zwischen Resorcin und *p*-Amidobenzylalkohol bei Gegenwart von etwas Säure. Daneben bildet sich aber stets, selbst bei Anwendung äquimolecularer Mengen, eine Verbindung durch Vereinigung zweier Molecüle Amidobenzylalkohol und einem Molecül Resorcin, die durch ihre geringere Löslichkeit leicht von der ersten getrennt werden kann. Der äußere Verlauf der Reaction ist folgender:

In einer Lösung des uncondensierten *p*-Amidobenzylalkohols (siehe oben) wird die äquimoleculare Menge Resorcin gelöst und in der Hitze allmählich verdünnte Schwefelsäure zugegeben, bis der zuerst entstehende Niederschlag (von Anhydrobenzylalkohol) wieder in Lösung gegangen ist. Die Flüssigkeit erfüllt sich in kurzer Zeit mit glänzenden weißen Nadelchen, deren Menge beim Abkühlen nur unbedeutend zunimmt, falls kein Überschuss von Schwefelsäure zugesetzt ist, in dem sie leichter löslich sind. In diesem Falle stumpft man zweckmäßig mit Soda vorsichtig ab. Die Nadelchen bestehen aus dem Sulfat des weiter unten beschriebenen Condensationsproductes. Aus dem Filtrate desselben fällt durch Zusatz von überschüssigem Bicarbonat das Hauptproduct der Condensation in Form eines kaum gefärbten, dicken Öls aus, das nur langsam krystallinisch erstarrt. Die Substanz zeigt kein großes Krystallisationsvermögen; am besten erhält man sie krystallisiert durch langsames Abkühlen der lauwarm gesättigten wässrigen Lösung oder durch langsames Verdunsten einer Lösung in Essigäther. Sie bildet dann farblose

glänzende Täfelchen, die bei 160 bis 161° schmelzen. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

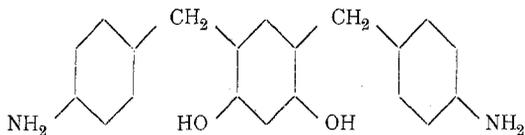
0·2595 g Substanz gaben 0·6870 g CO₂ und 0·1504 g H₂O.
 0·2185 g Substanz gaben 0·6152 g CO₂ und 0·1284 g H₂O.
 0·3697 g Substanz gaben 21·4 cm³ N bei 16° und 758·5 mm.
 0·3085 g Substanz gaben 17·4 cm³ N bei 15° und 736 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für C ₁₃ H ₁₃ NO ₂
C	72·20	71·96	—	—	72·51
H.....	6·43	6·53	—	—	6·10
N.....	—	—	6·94	6·58	6·53

Dioxyamidodiphenylmethan ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigäther und Eisessig, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in kaltem, in Benzol und Ligroin. Die Verbindung besitzt sowohl basische, wie schwach saure Eigenschaften. Sie löst sich in Natronlauge und fällt daraus durch Kohlensäure wieder aus. Die Salze mit Säuren sind durchgängig sehr leicht löslich, nur das oxalsaure Salz bildet einen schwer löslichen Niederschlag. Platinchlorid wird von der salzsauren Lösung allmählich reduziert.

Mit Diazobenzolsulfosäure erhält man in alkalischer Lösung momentan einen gelbrothen, leicht löslichen Azofarbstoff.



Diamidodibenzylresorcin.

Die Entstehung des schwerlöslichen Sulfats dieser Verbindung ist vorstehend beschrieben; man erhält daraus die freie Base durch Lösen des Sulfats in viel heißem, mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser und Fällen mit essigsauerm Natron in der Hitze in Form glitzernder weißer Nadelchen, die auch in heißem Wasser schwer löslich sind, dagegen von heißem

Alkohol und von Eisessig leicht aufgenommen werden. Fast unlöslich in Benzol, Ligroin und Chloroform.

Schmelzpunkt 212 bis 213°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·2798 g Substanz gaben 0·7689 g CO₂ und 0·1799 g H₂O.

0·1250 g Substanz gaben 0·3428 g CO₂ und 0·0726 g H₂O.

0·2810 g Substanz gaben 22·2 cm³ N bei 20° und 758 mm.

0·2416 g Substanz gaben 18·2 cm³ N bei 14° und 758 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für
					$C_{20}H_{20}N_2O_2$
C	74·94	74·80	—	—	75·00
H	7·14	6·45	—	—	6·25
N	—	—	9·04	8·84	8·75

In Übereinstimmung hiemit steht die Zusammensetzung der Salze. Das Sulfat $C_{20}H_{20}N_2O_2 \cdot H_2SO_4$ ist in Wasser sehr schwer löslich, wesentlich leichter das salzsaure Salz, aus dessen warmer Lösung sich auf Zusatz von Platinchlorid ein Platindoppelsalz von der Zusammensetzung $C_{20}H_{20}N_2O_2 \cdot H_2PtCl_6$ in glänzenden bräunlichgelben Prismen abscheidet.

0·1820 g Substanz gaben 0·2146 g AgCl.

0·1672 g Substanz gaben 0·1954 g AgCl.

0·1589 g Substanz gaben 0·0445 g Pt.

0·2466 g Substanz gaben 0·0657 g Pt.

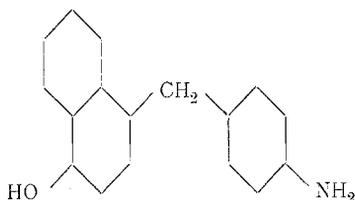
In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
Cl	29·16	28·98	29·17
Pt	26·70	26·66	26·71

Die Anwesenheit von Hydroxylgruppen in der Verbindung ergibt sich aus ihrer Löslichkeit in Natronlauge.

Sie ist danach entstanden durch Vereinigung von 2 Moleculen Amidobenzylalkohol mit 1 Molecul Resorcin unter Austritt von 2 Moleculen H₂O, welcher Vorgang durch mehrere Strukturformeln ausgedrückt werden kann. Die obige scheint

die wahrscheinlichste, weil die Verbindung sich in alkalischer Lösung mit Diazoverbindungen nicht vereinigt, daher wohl beide combinationsfähige Wasserstoffatome des Resorcins substituiert enthält. Allmählich tritt allerdings beim Stehen eine gelbrothe Färbung ein, doch dürfte dies auf eine ähnliche Spaltung des Molecüls zurückzuführen sein, wie sie, nur sehr viel schneller, auch Dioxydinaphtylmethan durch Diazoverbindungen erleidet.



p-Amidophenyl- α -oxynaphtylmethan.

Beim Kochen einer verdünnten, mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung von *p*-Amidobenzylalkohol mit der äquivalenten Menge α -Naphthol geht letzteres schnell in Lösung, und beim Erkalten scheidet sich, noch vollständiger auf Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure, ein schwer lösliches, salzsaures Salz ab, das abgesaugt und in wässriger Lösung durch Bicarbonat zersetzt wird. Die freie Base wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzpunkte 174 bis 175° rein erhalten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1156 g Substanz gaben 0·3490 g CO₂ und 0·120 g H₂O.

0·1166 g Substanz gaben 0·3535 g CO₂.

0·1455 g Substanz gaben 7·6 cm³ N bei 20° und 756 mm.

0·1295 g Substanz gaben 7·2 cm³ N bei 28° und 752 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für
					C ₁₇ H ₁₅ NO
C	82·35	81·84	—	—	81·93
H	6·46	6·21	—	—	6·02
N	—	—	5·94	6·03	5·62

Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzolkohlenwasserstoffen und Ligroin, leicht in Essigäther, Alkohol, Äther und Eisessig.

Die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe folgt aus der Löslichkeit in Natronlauge, die der Amidogruppe aus der Diazotierbarkeit der Verbindung in saurer Lösung.

Das salzsaure Salz besitzt die Zusammensetzung $C_{17}H_{15}NO \cdot HCl$; weiße Nadeln, die in Wasser ziemlich leicht, in Salzsäure schwer löslich sind.

0.1414 g Substanz gaben 0.0720 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
HCl	12.94	12.63

Platinchlorid erzeugt in der Lösung einen gelben amorphen Niederschlag, der sich beim Erwärmen dunkel färbt.

Acetylderivat, $C_{10}H_6OH-CH_2-C_6H_4NH \cdot COCH_3$. Bildet sich bei kurzem Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 124 bis 126°. Unlöslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und heißem Benzol, sowie in Natronlauge.

0.1815 g Substanz gaben 0.5202 g CO_2 und 0.1021 g H_2O .

0.1930 g Substanz gaben 8.95 cm^3 N bei 23° und 753 mm.

0.2910 g Substanz gaben 8.85 cm^3 N bei 22° und 754 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
C	78.16	—	78.35
H	6.25	—	5.84
N	—	5.17	4.81

Condensationen von o-Amidobenzylalkohol.

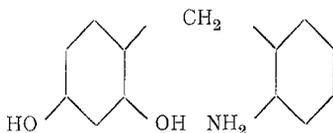
o-Amidobenzylalkohol wurde zuerst von P. Friedländer und R. Henriques¹ durch Reduction von o-Nitrobenzylalkohol

¹ Ber., XV, 2109.

erhalten. J. Gabriel und Th. Posner¹ schlagen eine kleine Modification der Reductionsmethode vor, die darin besteht, statt die salzsaure alkoholische Lösung allmählich mit Zinkstaub zu versetzen, in die alkoholische Lösung des Nitrobenzylalkohols Zinkstreifen zu geben und allmählich anzusäuern. Man verfährt zweckmäßig in folgender Weise:

o-Nitrobenzylalkohol wird in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, die auf 0° abgekühlte Lösung mit zwei Theilen Zinkstaub versetzt und nun unter Rühren und starker äußerer Kühlung, so dass die Temperatur nicht über 10° steigt, tropfenweise concentrirte Salzsäure zugegeben, bis eine lebhafte Wasserstoffentwicklung und die nicht mehr steigende Temperatur die Beendigung der Reaction anzeigt. Man übersättigt hierauf die vom Zinkstaube filtrirte Lösung mit starker Natronlauge, äthert aus und krystallisiert den Ätherrückstand einmal aus Benzol um. Der so in weißen Krystallen vom Schmelzpunkte 83° erhaltene Amidobenzylalkohol ist entgegen früheren Angaben licht- und luftbeständig und färbt sich nicht bräunlich.

Entsprechend der im Vergleiche zum *p*-Amidobenzylalkohol bedeutend größeren Beständigkeit der *o*-Verbindung, die durch Säuren erst bei höherer Temperatur anhydrisirt wird,¹ ist auch die Neigung derselben, sich mit Phenolen unter Wasseraustritt zu vereinigen, eine wesentlich geringere. Trotzdem gehen auch hier die Condensationen in wässriger Lösung bei Gegenwart von wenig verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure meist glatt vor sich.



o-p-Dioxy-*o'*-amidodiphenylmethan.

Gleiche Theile *o*-Amidobenzylalkohol und Resorcin werden heiß in wenig Wasser gelöst und mit wenig verdünnter Schwefelsäure so lange gekocht, bis in einer Probe der

¹ Ber., XXVII, 3512.

durch Natronlauge zunächst ausfallende Niederschlag sich bei weiterem Zusatz wieder völlig löst. Aus der roth gefärbten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten Nadeln aus, die abgesaugt und mit Bicarbonat zersetzt werden. Die so erhaltene freie Base wird aus Wasser, eventuell unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisiert und bildet dann schwach gelblich gefärbte, büschelförmig angeordnete Nadeln, die bei 158 bis 159° schmelzen.

0·1051 g Substanz gaben 0·2786 g CO₂ und 0·0581 g H₂O.

0·2131 g Substanz gaben 0·5658 g CO₂ und 0·1201 g H₂O.

0·1312 g Substanz gaben 7·75 cm³ N bei 18° und 742 mm.

0·1401 g Substanz gaben 8·3 cm³ N bei 20° und 752 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für C ₁₃ H ₁₃ NO ₂
C	72·29	72·44	—	—	72·55
H	6·14	6·26	—	—	6·05
N	—	—	6·65	6·70	6·51

Die Verbindung ist schwer löslich in Benzol, Ligroin, Chloroform und kaltem Wasser, leicht in heißem, in Alkohol, Äther und Eisessig.

Sulfat (C₁₃H₁₃NO₂)₂H₂SO₄. In kaltem Wasser schwer lösliche, schwach röthlich gefärbte Nadeln.

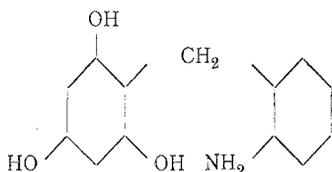
0·1008 g Substanz gaben 0·438 g BaSO₄.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ SO ₄	18·25	18·56

Das salzsaure Salz krystallisiert aus heißem Wasser gleichfalls in röthlichen Nadeln, die in kaltem Wasser und Salzsäure schwer, in Alkohol leicht löslich sind. Platinchlorid wird von der Lösung reduciert.

Beim Erwärmen der Verbindung mit Essigsäureanhydrid bildet sich eine alkalilösliche Acetylverbindung, die jedoch nicht fest erhalten werden konnte.

*o-o'*-Trioxy-*o'*-amidodiphenylmethan.

Die Darstellung dieser Verbindung aus Phloroglucin und Amidobenzylalkohol erfolgt wie die des Dioxyderivats. Man arbeitet zweckmäßig in möglichst concentrirter Lösung und rasch, um eine mit Rothfärbung verbundene Oxydation zu vermeiden. Feine weiße Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser.

0·2312 g Substanz gaben 0·5698 g CO₂ und 0·1217 g H₂O.

0·1985 g Substanz gaben 0·4896 g CO₂ und 0·1070 g H₂O.

0·2125 g Substanz gaben 11·7 cm³ N bei 20° und 744 mm.

0·2010 g Substanz gaben 11·3 cm³ N bei 21° und 744 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für C ₁₃ H ₁₃ NO ₃
C	67·22	67·30	—	—	67·53
H	5·85	5·98	—	—	5·62
N	—	—	6·18	6·27	6·06

Das schwefelsaure Salz bildet farblose Nadeln, das salzsaure krystallisiert aus Wasser in ziemlich schwer löslichen, röthlichen Prismen.

0·1538 g Substanz gaben 0·0984 g AgCl.

0·1244 g Substanz gaben 0·0789 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₃ H ₁₃ NO ₃ ·HCl
HCl	16·24	16·00	16·62

Die alkalische Lösung oxydiert sich an der Luft schnell unter Rothfärbung.

Condensationen mit Monoalkyl-*p*-amidobenzylalkohol.

Käufliches Monomethylanilin wurde durch sein Nitrosamin in bekannter Weise gereinigt und mit verdünnter Salzsäure bis zum ganz geringen Vorwalten derselben (Bläue von Congopapier) gelöst. Zu der abgekühlten Lösung setzt man die berechnete Menge einer 40procentigen wässerigen Formaldehydlösung unter Umrühren zu und lässt stehen. Schon nach einigen Stunden beginnt die Abscheidung feiner weißer Nadeln, deren Menge nach 12 bis 24 Stunden nicht mehr zunimmt. (Beschleunigt wird die Abscheidung, wenn man die Lösung des salzsauren Monomethylanilins vor Zugabe des Formaldehyds mit circa dem doppelten Volum Alkohol versetzt.) Die Substanz wird hierauf abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ.

Die Verbindung ist in Wasser und verdünnten Säuren auch in der Kälte ziemlich leicht löslich, schwerer in concentrirter Salzsäure, aus der sie bei schnellem Operieren ohne Zersetzung umkrystallisiert werden kann. Bei längerem Kochen (auch mit Wasser) tritt allmählich eine Abspaltung von Formaldehyd ein. In Alkohol, Äther, Benzol etc. ist sie unlöslich. In reinem Zustande beständig, nimmt sie beim Liegen an der Luft und am Lichte allmählich eine gelblichgrüne Färbung an, die auf Bildung schwerer löslicher Condensationsproducte zurückzuführen ist. Beim Zersetzen mit Natronlauge entstehen dann Verbindungen, die in Benzol nicht mehr vollständig löslich sind. In verschlossenem Gefäße und im Dunkeln lässt sie sich anscheinend beliebig lange unverändert aufheben.

Die Analyse ergab, dass hier das salzsaure Salz einer Base von der empirischen Zusammensetzung $C_8H_9N.HCl$ vorliegt. Das gesammte Chlor ist durch Silbernitrat aus wässriger, mit Salpetersäure angesäuerter Lösung sofort fällbar.

0.6014 g Substanz gaben 0.5531 g AgCl.

0.3516 g Substanz gaben 0.3231 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_9N.HCl$
Cl	22.75 22.73	22.83

Die Darstellung der diesem salzsauren Salze zugrunde liegenden Base erfordert ihrer leichten Veränderlichkeit wegen besondere Vorsichtsmaßregeln. Man verfährt zweckmäßig in folgender Weise:

Circa 10 g des salzsauren Salzes werden mit etwas Wasser in einem Scheidetrichter aufgeschlämmt, in der Kälte mit überschüssiger Natronlauge versetzt und die sich zunächst amorph abscheidende Base sofort mit Äther, besser Benzol ausgeschüttelt. Bei Verwendung von reinem unzersetzten Salz geht hiebei alles in Lösung; anderenfalls bleibt mehr oder weniger eines pulverigen Niederschlags ungelöst.

Die Äther- oder Benzollösung wird hierauf filtriert, mit entwässertem Sulfat getrocknet und hinterlässt dann beim Verdunsten durchsichtige glänzende Krystalle, die bei ungestörter Krystallisation leicht mehrere Millimeter Durchmesser erreichen. Dieselben lösen sich sehr leicht in Benzol und Chloroform, leicht in Äther, etwas schwieriger in kaltem Ligroin, aus dem sie sich gut umkrystallisieren lassen, und sind in Wasser unlöslich.

Zur Analyse wurde die Base über Ätzkali getrocknet, da sie schon durch die geringsten Spuren Säure im Schwefelsäure-exsiccator gelb gefärbt wird und dann ihre Löslichkeit verliert.

0·1659 g Substanz gaben 0·4894 g CO₂ und 0·1139 g H₂O.

0·1410 g Substanz gaben 0·4165 g CO₂ und 0·0969 g H₂O.

0·1749 g Substanz gaben 17·6 cm³ N bei 14° und 758 mm.

0·1733 g Substanz gaben 18·0 cm³ N bei 17° und 750 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₈ H ₉ N
C	80·44	80·56	80·67
H	7·63	7·64	7·56
N	11·81	11·90	11·76

Trocken erhitzt, schmilzt die Base bei 205 bis 210°, doch tritt schon vorher unter Gelbfärbung eine Zersetzung ein. Eine ähnliche erleidet sie auch beim Kochen mit Alkohol, wobei sie zum Theil in einen weißen, pulverigen, unlöslichen Körper über-

geht, den man auch erhält, wenn man das salzsaure Salz mit Ammoniak statt mit überschüssiger Natronlauge zersetzt. In verdünnter Salzsäure sind diese Substanzen, die nicht krystallisiert erhalten wurden, löslich und wandeln sich damit allmählich in das ursprüngliche salzsaure Salz um. Vermuthlich liegen hier compliciertere Condensations-, respective Polymerisationsproducte vor.

Aufschluss über die Constitution der Verbindung gab ihr Verhalten gegen Reductionsmittel. Kocht man die wässerige, mit Salzsäure angesäuerte Lösung des salzsauren Salzes einige Zeit mit Zinkstaub, übersättigt mit Natronlauge in der Kälte und destilliert mit Wasserdampf, so geht ein leicht flüchtiges Öl von charakteristischem, an Kampfer erinnerndem Geruch über, das, aus dem Destillat ausgeäthert, den Siedepunkt des Monomethyl-*p*-toluidins zeigte (208°). Da dasselbe, wie auch sein Acetylderivat flüssig ist, wurde zur weiteren Identifizierung das Nitrosamins durch Zusatz von Nitrit zur Lösung der Base in der ausreichenden Menge Salzsäure dargestellt. Der in gelblichen Blättchen ausfallende Niederschlag krystallisiert aus Ligroin in schönen honiggelben Prismen von sehr charakteristischem, anhaftendem Geruche und zeigte den Schmelzpunkt 51 bis 52° und die Zusammensetzung des Nitrosomethyl-*p*-Toluidins.¹

0.1656 g Substanz gaben 27.1 cm^3 N bei 16° und 746 mm.

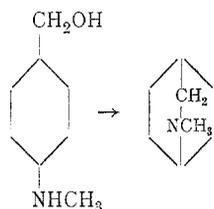
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4CH_3N.(NO)CH_3$
N	18.72	18.66

Es folgt hieraus, dass bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Monomethylanilin ersterer ein *p*-Wasserstoffatom des Monomethylanilins substituiert hat, aller Wahrscheinlichkeit nach zunächst unter Bildung von Monomethyl-*p*-amidobenzylalkohol, respective dessen Anhydroderivats, das dann durch Zinkstaub zu Monomethyl-*p*-toluidin reducirt wird. In analoger Weise erhielt O. Fischer aus *p*-Amidobenzylalkohol *p*-Toluidin.

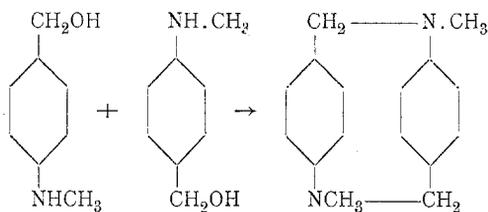
¹ Thomsen, Ber., X, S. 1582.

Wir vermutheten anfänglich in der sauerstofffreien Base C_8H_9N wegen ihrer leichten Löslichkeit einen Körper vor uns zu haben, der sich vom Methyl-*p*-amidobenzylalkohol in folgender Weise durch Wasserabspaltung ableitet:



Eine Molekulargewichtsbestimmung ergab jedoch das doppelte Molekulargewicht.

Der Erstarrungspunkt von $10\cdot813\text{ g}$ Benzol wurde durch $0\cdot1822\text{ g}$ Substanz um $0\cdot375^\circ$ erniedrigt, woraus sich unter Zugrundelegung der bekannten Constanten ein Molekulargewicht von 224 berechnet. $C_8H_9N = 119$, $C_{16}H_{18}N_2 = 238$. Die freie Base hat demnach die Formel $C_{16}H_{18}N_2$ und ist aller Wahrscheinlichkeit nach durch Vereinigung von zwei Molekülen des nicht isolierbaren Monomethyl-*p*-amidobenzylalkohols unter Austritt von zwei Molekülen H_2O in folgender Weise entstanden:



Anhydro-Monoäthyl-*p*-amidobenzylalkohol.

Die Einwirkung von Formaldehyd auf die äquimolekulare Menge salzsauren Monoäthylanilins in wässriger Lösung verläuft so analog wie beim Monomethylanilin, dass von einer ausführlichen Beschreibung Abstand genommen werden kann. Das in weißen Nadeln ausfallende Salz des Anhydroäthylamidobenzylalkohols ist in Wasser etwas schwerer löslich und

zeigt im übrigen die gleichen Zersetzungserscheinungen. Es besitzt die Zusammensetzung $(C_9H_{11}N.HCl)_2$.

0·4901 g Substanz gaben 0·4104 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl.....	20·72	20·95

Die daraus dargestellte Base zeigt etwa die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das niedere Homologe, ist aber etwas weniger leicht polymerisierbar. Sie löst sich in Alkohol, dem einige Tropfen Natronlauge zugesetzt sind, unverändert und krystallisiert daraus in langen farblosen Nadeln, die bei 79 bis 80° schmelzen. Die über Ätzkali getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

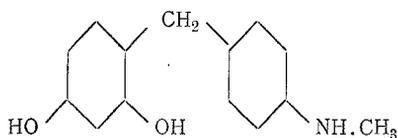
0·1598 g Substanz gaben 0·4748 g CO₂ und 0·1219 g H₂O.

0·1661 g Substanz gaben 15·1 cm³ N bei 14° und 755 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₁₁ N
C	81·08	81·20
H	8·48	8·27
N	10·62	10·53

Zu den nachfolgend beschriebenen Condensationen wurden die salzsauren Anhydrobenzylalkohole verwendet, wie sie bei directer Einwirkung von Formaldehyd auf die salzsauren Basen entstehen. Die Vereinigung derselben mit den verschiedenen Phenolen wurde durch Erwärmen der verdünnten wässerigen Lösung beider Componenten unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure herbeigeführt. Sie erfolgt aber auch ohne Zusatz von Säure und langsam auch beim Stehenlassen in der Kälte, endlich auch beim Zusammenschmelzen ohne Lösungsmittel. Die Reactionen verlaufen quantitativ und einheitlich, nur bei der Einwirkung auf Resorcin bilden sich stets zwei Producte.



o-p-Dioxymethyl-*p'*-amidodiphenylmethan.

22 g Resorcin werden in circa 200 cm^3 Wasser unter Zusatz von circa 20 cm^3 verdünnter Schwefelsäure (1:10) gelöst und in der Hitze allmählich 30 g salzsaurer Anhydromethylamidobenzylalkohol eingetragen. Man kocht kurze Zeit, bis eine Probe sich vollständig klar in überschüssiger Natronlauge löst, stumpft die überschüssige Säure ab und filtriert von den beim Erkalten abgeschiedenen Krystallen eines schwer löslichen Sulfats ab. Aus dem Filtrate scheiden sich auf Zusatz von Bicarbonat schnell krystallinisch werdende Flocken des Diphenylmethanderivats ab, das zur völligen Reinigung nur einmal aus Wasser umkrystallisiert zu werden braucht. Man erhält es so in schwach rosa gefärbten, glänzenden Krystallen, die bei 111 bis 112° schmelzen. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0·1425 g Substanz gaben 0·3843 g CO_2 und 0·0859 g H_2O .
 0·1397 g Substanz gaben 7·9 cm^3 N bei 21° und 744 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{15}NO_2$
C.....	73·55	—	73·36
H.....	6·71	—	6·55
N.....	—	6·29	6·11

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther, Eisessig und Essigäther, schwer in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Sie löst sich sowohl in verdünnter Natronlauge, wie in verdünnten Mineralsäuren.

Das Sulfat ist ölig, das salzsaure Salz ist in überschüssiger concentrirter Salzsäure ziemlich schwer löslich und scheidet sich in glänzenden röthlichen Kryställchen aus, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

0·4007 g Substanz gaben 0·2136 g AgCl.

In 100 Theilen:

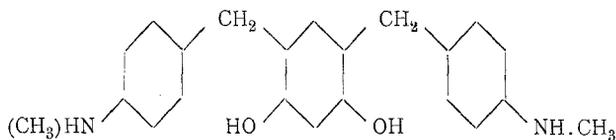
	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{15}NO_2 \cdot HCl$
C	13·18	13·37

Das Platindoppelsalz ist leicht löslich und zersetzt sich beim Erwärmen, das Nitrat krystallisiert aus wenig Wasser in glänzenden weißen Blättern.

Die Base färbt sich in alkalischer Lösung an der Luft roth und wird, wie zu erwarten, von Oxydationsmitteln leicht angegriffen. Sie reduciert beim Erwärmen ammoniakalische Silberlösung und wird durch wenig Bleisuperoxyd in Eisessig in einen rothvioletten Farbstoff übergeführt.

Mit salpetriger Säure bildet sich ein festes alkalilösliches Nitrosoderivat, mit Diazobenzolsulfosäure ein gelbstichig rother Azofarbstoff. Eine alkalilösliche Acetylverbindung wurde nur als dickes Öl erhalten und nicht näher untersucht.

Die neben obiger Verbindung bei der Condensation von Resorcin mit Anhydrobenzylalkohol sich bildende schwer lösliche, deren Sulfat sich fast vollständig in reinem Zustande ausscheidet, besitzt vermuthlich die Formel:



In größerer Menge erhält man ihr Sulfat, wenn man auf Resorcin zwei Molecüle Anhydrobenzylalkohol einwirken lässt oder letzteren auf fertiges Diphenylmethanderivat. Aus dem Sulfat wird die Verbindung durch Bicarbonat in Freiheit gesetzt und aus Alkohol umkrystallisiert, wobei sie in schwach rosa gefärbten Blättern vom Schmelzpunkte 174 bis 175° resultiert. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·1502 g Substanz gaben 0·4169 g CO_2 und 0·0945 g H_2O .

0·1712 g Substanz gaben 12·5 cm^3 N bei 21° und 755 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2O_2$
C	75·70	—	75·86
H	6·99	—	6·89
N	—	8·26	8·05

Kaum löslich in Ligroin und in kaltem Wasser, schwer in heißem, in Äther, Benzol, Chloroform, leicht in Alkohol, Essigäther und Eisessig. Von Salzen wurden dargestellt:

Sulfat $C_{22}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4$. Schwer löslich in heißem Wasser, etwas leichter in verdünnter Schwefelsäure.

0·3802 g Substanz gaben 0·1926 g $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
S	6·96	7·15

Hydrochlorat $C_{22}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl$, weiße Blättchen, leicht löslich in heißem Wasser, schwer in concentrirter Salzsäure.

0·1820 g Substanz gaben 0·1229 g $AgCl$.

In 100 Theilen:

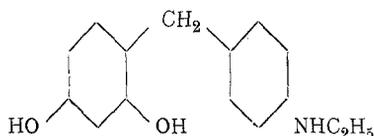
	Gefunden	Berechnet
Cl	16·71	16·85

Nitrat. Große farblose Blätter, die bei 174° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in heißem Wasser.

Platindoppelsalz. Kleine gelbe Nadeln, die sich unter Zersetzung schnell grün färben.

Gegen Oxydationsmittel verhält sich die Verbindung wie das Diphenylmethanderivat. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft roth, und mit Bleisuperoxyd entsteht eine rothviolette Färbung in Eisessig.

Die Einwirkung von Anhydromonoäthyl-*p*-amidobenzylalkohol auf Resorcin verläuft so völlig analog der oben geschilderten, dass ich mich auf die Beschreibung der entstehenden Verbindungen beschränke. Auch hier bilden sich gleichzeitig zwei Reactionsproducte.



o-p-Dioxy-*p'*-äthylamidodiphenylmethan.

Wegen der größeren Löslichkeit des Sulfats der schwerer löslichen Verbindung ist es zweckmäßig, dieselben zusammen aus schwefelsaurer Lösung durch Bicarbonat zu fällen und dann mit Wasser auszukochen, wobei obiges Diphenylmethanderivat in Lösung geht und sich beim Erkalten des Filtrats in rosa gefärbten, glänzenden Nadeln wieder ausscheidet.

Leicht löslich in heißem Wasser, heißem Xylol, in Alkohol, Äther, Eisessig, Essigäther, schwer in Benzol und Chloroform. Schmelzpunkt 154 bis 155°.

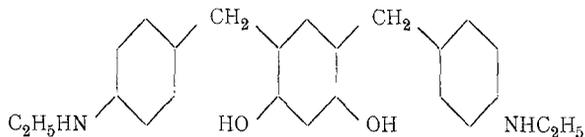
0·1614 g Substanz gaben 0·4371 g CO₂ und 0·1032 g H₂O.

0·1847 g Substanz gaben 9·9 cm³ N bei 23° und 755 mm.

	Gefunden		Berechnet für C ₁₅ H ₁₇ NO ₂
C.....	73·86	—	74·07
H.....	7·10	—	7·00
N.....	—	6·00	5·76

Die Salze sind ölig und sehr leicht löslich.

Das schwerer lösliche Condensationsproduct von der Formel:



bleibt beim Auskochen mit Wasser zunächst ölig zurück, wird durch Lösen in wenig heißer, verdünnter Schwefelsäure in sein gut krystallisierendes Sulfat umgewandelt und nach Umkrystallisieren desselben wieder durch Bicarbonat regeneriert. Aus warmem Xylol erhält man es in rosafarbenen Krystallen vom Schmelzpunkte 101°.

0·1611 g Substanz gaben 0·4508 g CO₂ und 0·1109 g H₂O.

0·1723 g Substanz gaben 11·2 cm³ N bei 20° und 746 mm.

In 100 Theilen:

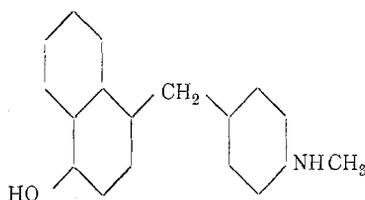
	Gefunden		Berechnet für C ₂₄ H ₂₈ N ₂ O ₂
C	76·32	—	76·59
H	7·65	—	7·45
N	—	7·30	7·45

In Lösungsmitteln wesentlich leichter löslich als das Methylderivat. Das salzsaure Salz bildet glänzende, leicht lösliche Blättchen, das Sulfat C₂₄H₂₈N₂O₂H₂SO₄ in kaltem Wasser schwer lösliche, weiße Prismen.

0·4545 g Substanz gaben 0·2187 g BaSO₄.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
S	6·61	6·75



Monomethylamidophenyl- α -oxynaphtylmethan.

10 g α -Naphthol werden mit circa 200 cm³ Wasser unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure erwärmt, 10 g salzsaurer Anhydromethylamidobenzylalkohol zugegeben und so lange unter Umrühren bis nahe zum Kochen erhitzt, bis alles Naphthol zu einer klaren gelblichen Flüssigkeit gelöst und eine Probe in überschüssiger Natronlauge völlig löslich ist. Verwendet man Essigsäure zum Lösen des α -Naphthols, so wird dieser Punkt etwas früher erreicht. Man stumpft hierauf die Schwefelsäure mit Natronlauge ab und fällt die entstandene Base durch Soda oder Bicarbonat in fast farblosen Krystallen aus, die zur völligen Reinigung aus Benzol umkrystallisiert

werden. Kleine farblose Prismen vom Schmelzpunkte 141 bis 142°, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, ziemlich in heißem Benzol und Toluol, aus denen sie sich beim Erkalten fast vollständig abscheiden, fast unlöslich in Wasser und Ligroin.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1502 g Substanz gaben 0·4513 g CO₂ und 0·0897 g H₂O.
 0·1862 g Substanz gaben 9·2 cm³ N bei 23° und 749 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₈ H ₁₇ NO
C	81·95	82·13
H	6·64	6·46
N	5·48	5·32

Die Verbindung löst sich sowohl in verdünnten Mineralsäuren unter Bildung gut charakterisierter Salze, wie in Natronlauge, dagegen nicht in Soda.

Das Sulfat (C₁₈H₁₇NO)H₂SO₄ ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in schönen weißen Prismen.

0·5996 g gaben 0·2188 g BaSO₄.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
S	5·01	5·14

Das Hydrochlorat C₁₈H₁₇NOHCl bildet in Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht lösliche Nadeln.

0·3114 g gaben 0·1482 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl.....	11·76	11·85

Die alkalische Lösung der Base oxydiert sich an der Luft nur langsam. Ammoniakalische Silberlösung wird von ihr reduciert. In der eisessigsäuren Lösung erzeugt Bleisuperoxyd eine intensiv rothviolette Färbung.

Die Condensation von α -Naphtol mit Anhydromonoäthylamidobenzylalkohol verläuft durchaus analog.

Monoäthylamido- α -oxyphenylnaphtylmethan krystallisiert aus Benzol in weißen Prismen und zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das Methylderivat. Schmelzpunkt 169° .

0·1426 g Substanz gaben 0·4294 g CO_2 und 0·0900 g H_2O .

0·1523 g Substanz gaben $6\cdot8 \text{ cm}^3$ N bei 19° und 757 mm .

In 100 Theilen:

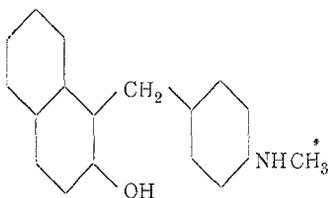
	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}$
C	82·12	82·31
H	7·02	6·86
N	5·08	5·05

Die Salze dieses höheren Homologen sind in Wasser etwas leichter löslich. Das Sulfat $(\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ scheidet sich aus heißem Wasser in weißen Kryställchen aus.

0·4366 g Substanz gaben 0·1624 g BaSO_4 .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
S	5·12	4·90



Monomethyl-*p*-amidophenyl- β -oxynaphtylmethan.

Die Darstellung der Verbindung aus β -Naphtol (zweckmäßig in verdünnter Essigsäure gelöst), Anhydromonomethylamidobenzylalkohol und wenig verdünnter Schwefelsäure erfolgt wie beim α -Naphtol. Sie scheidet sich auf Zusatz von Soda zur heißen schwefelsauren Lösung zuerst ölig ab, erstarrt aber schnell krystallinisch. Schön ausgebildete weiße Prismen (aus Benzol) vom Schmelzpunkte 142° , leicht löslich in Alkohol,

Äther, Eisessig und Essigäther, schwerer in Schwefelkohlenstoff und heißem Benzol, fast unlöslich in Wasser und Ligroin.

0·1308 g Substanz gaben 0·3933 g CO₂ und 0·0771 g H₂O.

0·2243 g Substanz gaben 10·8 cm³ N bei 17° und 747 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₈ H ₁₇ NO
C	82·01	82·13
H	6·55	6·46
N	5·49	5·32

Die gut krystallisierenden Salze unterscheiden sich von denen des α -Derivats durch sehr viel größere Löslichkeit.

Das Sulfat (C₁₈H₁₇NO)₂H₂SO₄ krystallisiert aus Wasser in feinen, weißen, wolligen Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Äther.

0·4096 g Substanz gaben 0·1568 g BaSO₄.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
S	5·26	5·13

Das Hydrochlorat C₁₈H₁₇NO·HCl bildet schwach rosa gefärbte, in Alkohol zerfließende Blättchen.

0·2135 g Substanz gaben 0·1027 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl.....	11·90	11·85

Das Nitrat scheidet sich aus heißem Wasser fast vollständig in großen glänzenden Blättern ab. Bleisuperoxyd oxydiert zu einem rothvioletten Farbstoff.

Monoäthyl-*p*-amidophenyl- β -oxynaphtylmethan.

Darstellung aus β -Naphtol und Anhydromonoäthyl-*p*-amidobenzylalkohol wie oben. Farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 99 bis 100° (aus Schwefelkohlenstoff).

0·1284 g Substanz gaben 0·3861 g CO₂ und 0·0807 g H₂O.

0·1129 g Substanz gaben 5·2 cm³ N bei 20° und 747 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{19}NO$
C	82·01	82·31
H	6·99	6·86
N	5·19	5·05

Sulfat $(C_{19}H_{19}NO)_2H_2SO_4$, schwach gelbliche, gefiederte Nadelchen, leicht löslich in heißem Wasser.

0·2782 g Substanz gaben 0·0661 g $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
S	5·09	4·90

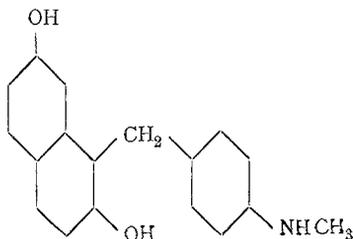
Hydrochlorat $C_{19}H_{19}NO \cdot HCl$ krystallisiert aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln, die in Wasser und concentrirter Salzsäure schwer und in Alkohol leicht löslich sind.

0·2363 g Substanz gaben 0·1054 g $AgCl$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl.....	11·04	11·33

Wie zu erwarten, condensierten sich Amidobenzylalkohole auch mit zahlreichen Derivaten des α - und β -Naphthols zu Phenyl-naphtylmethanverbindungen. Die nachstehenden seien etwas ausführlicher beschrieben.



Monomethyl-*p*-amidophenyl-2,7-dioxynaphtylmethan.

4 g 2,7-Dioxynaphtalin wurden in 100 cm^3 Wasser heiß gelöst, mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuert und 4 g

salzsaurer Anhydromonomethylamidobenzylalkohol allmählich eingetragen. Man kocht, bis eine Probe beim Übersättigen mit Natronlauge klar bleibt, fällt die entstandene Base in üblicher Weise mit Soda und befreit sie von etwas überschüssigem Dioxynaphtalin durch wiederholtes Auskochen mit Wasser. Der Rückstand wird aus siedendem Xylol oder aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 179 bis 180°, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzolkohlenwasserstoffen und CS₂, leicht in Alkohol, Eisessig und Essigäther.

0·1357 g gaben 0·3861 g CO₂ und 0·0771 g H₂O.

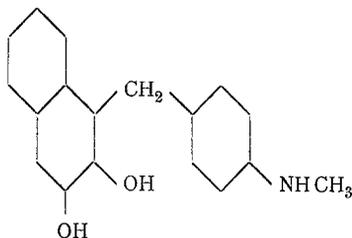
0·1767 g gaben 8·3 cm³ N bei 22° und 756 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₈ H ₁₇ NO ₂
C	77·60	—	77·42
H	6·31	—	6·09
N	—	5·29	5·02

Das in analoger Weise dargestellte

Äthylamidophenyl-2,7-dioxynaphtalin schmilzt bei 153 bis 154°. Löslichkeitsverhältnisse wie die des niederen Homologen. Die öligen Salze sind in Wasser und verdünnten Mineralsäuren ziemlich schwer löslich.



p-Methylamidophenyl-2,3-dioxynaphtylmethan.

Darstellung aus 2,3-Dioxynaphtalin wie oben. Die Verbindung krystallisiert aus heißem Xylol in schwach gelblich-braun gefärbten Prismen vom Schmelzpunkte 185 bis 186°, die bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung zeigten.

1002 P. Friedländer, Condensationen von Amidobenzylalkoholen.

0·1224 g gaben 0·3461 g CO₂ und 0·0692 g H₂O.

0·1845 g gaben 8·6 cm³ N bei 21° und 749 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₈ H ₁₇ NO
C	77·11	—	77·42
H	6·29	—	6·09
N	—	5·22	5·02

Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in kaltem Benzol etc., leicht in heißem Toluol und Xylol, sowie in Alkohol und Eisessig. Aus der alkalischen Lösung fällt überschüssige Natronlauge ein schwer lösliches Natriumsalz.

Das Sulfat scheidet sich aus heißer wässriger Lösung in weißen Prismen ab.

0·3063 g gaben 0·1127 g BaSO₄.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₈ H ₁₇ NO ₂) ₂ H ₂ SO ₄
S	5·05	4·88

Das Hydrochlorat (weiße Nadeln) ist in Wasser und Alkohol leicht, in concentrirter Salzsäure schwer löslich.

Herrn Dr. W. Pollak, welcher mich bei vorstehender Untersuchung aufs wirksamste unterstützt hat, sage ich auch hier meinen besten Dank.