

Pyrazolreihe beobachteten Falles virtueller Tautomerie vertheidigt hat. Mit denselben decken sich die kürzlich von Claus<sup>1)</sup> vorgeschlagenen Formeln mit central gebundenem Wasserstoffatom insofern, als der Wasserstoff bei den letzteren ebensowenig wirklich gebunden erscheint wie in den Oscillationsformeln von Laar. Die weitere Discussion dieser und anderer Hypothesen, so etwa der Annahme eines unter Umständen dreiwertig auftretenden Wasserstoffatoms, dürfte ohne breitere experimentelle Basis zunächst ohne praktischen Werth sein.

Auch bei der vorstehenden Arbeit hatte ich mich der wirkungsvollen Unterstützung des Herrn Dr. A. Loose zu erfreuen, welchem ich dafür meinen besten Dank ausspreche.

# 181. Otto Fischer und Gustav Fischer: Ueber *p*-Aminobenzylalkohol. II.

(Eingegangen am 29. März.)

Wir haben seinerzeit<sup>2)</sup> über die Reduction von *p*-Nitrobenzylacetat mit Zinnchlorür und Salzsäure eine Untersuchung angestellt und dabei durch Entzinnen mit Schwefelwasserstoff eine Aminoverbindung erhalten, welche wir nach der Analyse verschiedener Derivate als Aminobenzylalkohol angesprochen haben. Es kam nur bei den damaligen Versuchen hauptsächlich darauf an, festzustellen, ob diese Substanz, als das einfachste *p*-Aminocarbinol, sich den Triphenylmethancarbinolen analog verhalte. Wir fanden, dass das salzsaure Salz beim Trocknen gelb wurde und dabei einen geringen Gewichtsverlust durch Wasserabgabe erlitt, nie aber fand sich dieser Verlust einem Molekül  $H_2O$  entsprechend.

Bei Gelegenheit von Untersuchungen, welche theils auf Veranlassung von Kalle & Co. in deren Laboratorium in Biebrich, theils in Erlangen ausgeführt wurden, hat sich überraschender Weise herausgestellt, dass der von uns früher beschriebene, bei 95° schmelzende angebliche *p*-Aminobenzylalkohol der Hauptsache nach aus Di-*p*-Aminobenzylsulfid besteht. Da dieses Product in der procentischen Zusammensetzung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff sich fast gar nicht von der des Aminobenzylalkohols unterscheidet und auch dasselbe Verhältniss bezüglich der Analysen derjenigen Derivate obwaltet, welche wir früher beschrieben haben, so wurde der Schwefelgehalt der Substanz anfangs übersehen. Erst dann, als Versuche angestellt wurden, den Aminobenzylalkohol aus Nitrobenzylalkohol

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 51, 338.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 724.

mittels Zinkstaub zu gewinnen, wobei eine Behandlung mit Schwefelwasserstoff nicht stattfand, und dabei ein Product von ganz anderen Eigenschaften gewonnen wurde, klärte sich die Sache auf. Wie wir später zeigen werden, ist der *p*-Aminobenzylalkohol so empfindlich gegen Schwefelwasserstoff, dass er dadurch unter Umständen glatt in Di-*p*-Aminobenzylsulfid übergeht. Da der wahre *p*-Aminobenzylalkohol in Wasser leicht löslich ist, so hat unser früher beschriebenes Product nur kleine Mengen desselben enthalten können, so dass die häufig umkrystallisirten früher beschriebenen Derivate bei der Controlle sich als reine Abkömmlinge des Sulfids erwiesen.

Das mehrfach mit Wasser ausgekochte Sulfid dagegen schmilzt etwas höher, als wir früher angegeben haben, nämlich bei 104—105° (statt 95°).

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{16}N_2S$ .

Procente: C 68.8, H 6.5, N 11.4, S 13.1.

Gef. (früher) » » 68.1, » 7.2, » 11.1, » —

» (neuerdings) » » 68.5, » 6.9, » 11.5, » 13.28.

Das Moleculargewicht, nach Beckmann in siedendem Benzol bestimmt, gab im Mittel von 3 Bestimmungen

$M = 237$ . Ber.  $M = 244$ .

Durch qualitative Prüfung wurde auch in allen andern beschriebenen Derivaten Schwefel nachgewiesen.

Das Chlorhydrat ist also  $C_{14}H_{16}N_2S(HCl)_2$ , das Bromhydrat  $C_{14}H_{16}N_2S(HBr)_2$  zusammengesetzt. Die Acetylverbindung hat die Zusammensetzung  $C_{18}H_{20}N_2O_2S$ . Ebenso sind die Benzylverbindung und die Benzylidenverbindungen mit Benzaldehyd, Salicylaldehyd und Zimmtaldehyd umzuschreiben.

Ueber eine Synthese dieses Sulfids aus *p*-Nitrobenzylchlorid und Schwefelkalium wird demnächst im Zusammenhang mit anderen Derivaten desselben berichtet werden.

*p*-Aminobenzylalkohol. Zur Darstellung dieses Alkohols kann man nach einem in der Fabrik von Kalle & Co. entdeckten Verfahren arbeiten, welches darauf beruht, dass man den *p*-Nitrobenzylalkohol in neutraler Lösung mit Zinkstaub in analoger Weise reducirt, wie A. Wohl das Phenylhydroxylamin dargestellt hat. Es bildet sich hierbei aus dem Nitroalkohol kein Hydroxylaminderivat, sondern direct der Aminoalkohol. 10 Theile *p*-Nitrobenzylalkohol werden in ein siedendes Gemisch von 40 Theilen Zinkstaub und 4 Theilen Chlorcalcium in 200 Theilen Wasser allmählich eingetragen. Nach halbstündigem Kochen wird heiss abfiltrirt. Nach dem Erkalten scheidet sich eine röthlich gefärbte Masse ab, welche neben unverändertem *p*-Nitrobenzylalkohol noch Azoxy- resp. Azokörper enthält, von denen man abfiltrirt. Die Mutterlauge wird zunächst mit etwas Sodalösung entkalkt und nun die schwach alkalische Lösung stark concentrirt, bis sich der Aminoalkohol in Form einer braunen Oel-

schicht abscheidet, welche nach dem Abkühlen krystallinisch erstarrt. Durch Destillation im Vacuum und Krystallisation aus Benzol wird der Aminoalkohol in schönen farblosen Blättern oder Tafeln vom Schmelzpunkt  $65^{\circ}$  erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_7H_9NO$ .

Procente: C 68.3, H 7.3, N 11.3.  
Gef. » » 68.2, » 7.31, » 11.4.

Das Moleculargewicht desselben wurde nach Beckmann in siedendem Benzol bestimmt und im Mittel 142 gefunden, ber.  $M=123$ .

Der Aminoalkohol ist ungemein reactionsfähig, so reagirt er schon in verdünnter wässriger Lösung mit Aldehyden. Man kann sich dieser Verbindungen sogar zur Isolirung des Aminobenzylalkohols bedienen, indem man die oben erwähnte schwach alkalische Reductionsflüssigkeit des Nitroalkohols mit Benzaldehyd oder noch besser mit Salicylaldehyd ausschüttelt. Die Benzylidenverbindung ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus Ligroin in bei  $67-68^{\circ}$  schmelzenden gelblich-weissen Blättchen.

Analyse. Ber. für  $C_{14}H_{13}NO$ .

Procente: C 79.62, H 6.16.  
Gef. » » 79.58, » 6.26.

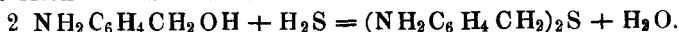
Der *o*-Oxybenzylidenaminobenzylalkohol bildet prachtvolle goldgelbe Tafeln oder flache Prismen (aus Holzgeist krystallisirt), welche bei  $155^{\circ}$  schmelzen.

Der Monobenzoylamidobenzylalkohol krystallisirt aus heissem Wasser in bei  $150-151^{\circ}$  schmelzenden Krystallen.

Analyse: Ber. Procente: N 6.17.  
Gef. » » 6.47.

Der *p*-Aminobenzylalkohol wird beim Erwärmen mit Säuren in schwerlösliche Condensationsproducte übergeführt. Giebt man z. B. zur wässrigen Lösung desselben ein Paar Tropfen Essigsäure, so färbt sich die Lösung gelb und scheidet nach kurzem Erwärmen eine voluminöse Masse ab.

Zur Ueberführung in das Di-*p*-Diaminobenzylsulfid (s. oben) löst man den Aminoalkohol in verdünnter Salzsäure, sättigt erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei Wasserbadtemperatur mit Schwefelwasserstoff und fällt das Sulfid mit Alkali:



Wir hoffen, bald weitere Mittheilungen über den sehr interessanten *p*-Aminobenzylalkohol folgen lassen zu können. Unsere Mittheilung zeigt, wie man selbst bei anscheinend so einfachen Operationen, wie es das Ausfällen von Zinn mit Schwefelwasserstoff ist, nicht sicher vor Complicationen sein kann.

Erlangen und Biebrich a. Rh.