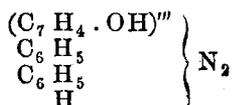


### 106. Richard Wanstrat: Zur Geschichte der Salicylsäure-Derivate.

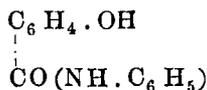
(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CXXI.)

Bekanntlich bilden, nach Versuchen von Hrn. Hofmann<sup>1)</sup>, einbasische gesättigte Säuren, in geeigneten Verhältnissen mit Anilin und Phosphortrichlorid gemischt, Basen mit dreiatomigen Kohlenwasserstoffradicalen. Es war nicht ohne Interesse, zu untersuchen, wie sich unter gleichen Bedingungen Oxysäuren verhalten würden. Die Salicylsäure, deren ich mich bei Anstellung nachstehender Versuche bedient habe, hätte bei gleichem Verlauf der Reaction einen Körper von der Zusammensetzung



ergeben müssen.

Ein Gemisch von Salicylsäure und Anilin erwärmte sich beim Hinzutropfen von Phosphortrichlorid bedeutend und liess Salzsäure in Strömen entweichen. Durch allmähliche Steigerung der Temperatur wurde die erst feste Masse braun und dickflüssig, gegen 180° schliesslich gelblich und durchsichtig. Beim Abkühlen erstarrte das Ganze zu einem gelblich gefärbten, spröden Harze. Nachdem letzteres durch Auskochen mit Wasser von phosphoriger Säure, Salzsäure und massenhaft vorhandenem salzsaurem Anilin befreit war, wurde der Rückstand unter Zusatz von Thierkohle mehrmals aus Alkohol, zuletzt aus Wasser umkrystallisirt. Die Substanz stellte kleine, weisse Prismen dar, welche gesammelt und bei 100° getrocknet, der Analyse unterworfen wurden. Die gefundenen Werthe entsprechen einer Verbindung, die ich, da die Bezeichnung Salicylanilid bereits vergeben ist (vergl. den folgenden Aufsatz), Salicylsäure-Anilid nennen will; sie enthält:



	Theorie.		Versuch.		
			I.	II.	III.
C <sub>13</sub>	156	73.24	73.33	73.35	—
H <sub>11</sub>	11	5.17	5.38	5.70	—
N	14	6.57	—	—	6.19
O <sub>2</sub>	32	15.02	—	—	—
	213	100.00			

<sup>1)</sup> Hofmann, Monatsberichte der Berl. Akad. 1865, 649.

Die erhaltene Verbindung schmilzt bei 134—135°, wird von verdünnten Säuren nicht, von verdünnten Alkalien sehr allmählich beim Kochen in ihre Componenten, Salicylsäure und Anilin zersetzt. Mit Barythydrat geschmolzen, liefert sie Phenol und Anilin. In concentrirter Schwefelsäure ist der Körper leicht löslich, wird indess aus der Lösung durch Wasser unverändert abgeschieden. In Alkohol gelöst und mit Eisenchlorid versetzt, giebt er die für Salicylsäurederivate charakteristische Violettfärbung.

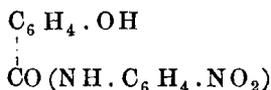
Die Bildung des Körpers erfolgt nach der Gleichung



Demnach hat das Phosphortrichlorid einfach Wasser entziehend gewirkt und es haben sich nach Herausnahme eines Hydroxyls aus dem Carboxyl der Säure und eines der Amidgruppe des Anilins angehörigen Wasserstoffatoms, die Molecularfragmente beider zu einem neuen Molecul vereinigt.

Das Salicylsäure-Nitranilid wurde in vollkommen analoger Weise erhalten. Es stellt nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol kleine, gelblich gefärbte, warzenförmig gruppirte Nadeln dar, welche bei 217—218° schmelzen.

Der Körper giebt ebenfalls mit Eisenchlorid die erwähnte Salicylsäurereaction, auch zeigt er Säuren und Alkalien gegenüber ein vollkommen mit dem des Anilids der Salicylsäure übereinstimmendes Verhalten. Die Formel

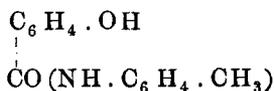


verlangt:

	Theorie.		Versuch.
C <sub>13</sub>	156	60.46	60.46
H <sub>10</sub>	10	3.87	4.16
N <sub>2</sub>	28	10.86	—
O <sub>4</sub>	64	24.81	—
	258	100.00.	

Das Salicylsäure-Toluidid, welches ich durch Vermischen von je drei Moleculen Salicylsäure und Toluidin mit einem Molecul Phosphortrichlorid erhielt, ist nicht leicht darzustellen, weil sich in Folge zu hoher Temperatur ein bräunlicher Körper bildet, welcher sich nur schwer davon befreien lässt. Ich habe mich vergebens bemüht, denselben in eine analysirbare Form zu bringen. Dem Vorhandensein kleiner Mengen dieser Substanz möchte es zuzuschreiben sein, dass die Wasserstoffzahlen der Analyse stets zu hoch ausgefallen sind. Man thut wohl, bei der Darstellung des Salicylsäure-Toluidids nur kleine Mengen Substanz in Arbeit zu nehmen und die Operation im Rea-

genglas auszuführen. Es gehört immerhin einige Uebung dazu, die Temperatur so zu reguliren, dass sich der erwähnte, die Reinigung erschwerende Körper nicht bildet. Die erhaltene Schmelze wird mit Wasser einige Male ausgekocht und der bräunliche Rückstand durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle gereinigt. Die neue Verbindung krystallisirt in weissen Prismen, welche bei 155—156° schmelzen. Der Analyse unterworfen, gab sie Zahlen, welche zu der Formel



führen.

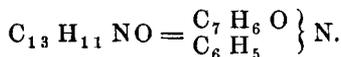
Theorie.		Versuch.		
		I.	II.	III.
C <sub>14</sub>	168 74.01	73.69	73.75	73.77
H <sub>13</sub>	13 5.73	6.39	6.70	6.56
N	14 6.16	—	—	—
O <sub>2</sub>	32 14.10	—	—	—
	<hr/> 227 100.00			

Durch Kochen des Körpers mit Kalilauge wird Toluidin und Salicylsäure gebildet, die Schmelze mit Barythydrat liefert Phenol und Toluidin. In siedendem Wasser löst er sich weit schwieriger, als das Salicylsäure-Anilid; das sonstige Verhalten desselben, Lösungsmitteln gegenüber, stimmt nahezu mit dem der Anilinverbindung überein.

### 107. W. Haarmann: Ueber einige Derivate des Salicylaldehyds.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CXLII.)

In seinem Verhalten gegen substituirte Ammoniake schliesst sich der Salicylaldehyd den übrigen Aldehyden an. Hr. Schischkoff <sup>1)</sup> hat zuerst auf diese Eigenschaft aufmerksam gemacht. Derselbe erhitzte gleiche Volume Anilin und Salicylaldehyd und erhielt, unter Abspaltung von Wasser, das Salicylanilid



Diese Verbindung hat einen schwach basischen Charakter, zugleich aber noch die Eigenschaft der Phenole, Salze zu bilden. Letzteres Verhalten hat Hr. Schiff <sup>2)</sup> näher untersucht und durch Einwirkung

<sup>1)</sup> Schischkoff, Ann. Chem. Pharm. CXIV. 373.

<sup>2)</sup> Schiff, Chem. Centralblatt 1870. 477.