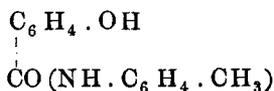


genglas auszuführen. Es gehört immerhin einige Uebung dazu, die Temperatur so zu reguliren, dass sich der erwähnte, die Reinigung erschwerende Körper nicht bildet. Die erhaltene Schmelze wird mit Wasser einige Male ausgekocht und der bräunliche Rückstand durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol unter 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.

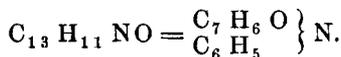
	Theorie.		Versuch.		
			I.	II.	III.
C <sub>14</sub>	168	74.01	73.69	73.75	73.77
H <sub>13</sub>	13	5.73	6.39	6.70	6.56
N	14	6.16	—	—	—
O <sub>2</sub>	32	14.10	—	—	—
	227	100.00			

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



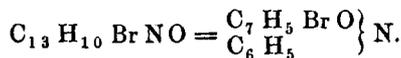
Diese Verbindung hat einen schwach basischen Charakter, zugleich aber noch die Eigenschaft der Phenole, Salze zu bilden. Letzteres Verhalten hat Hr. Schiff<sup>2)</sup> näher untersucht und durch Einwirkung

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

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

von Kupfersalicylür auf Monamine und Diamine kupferhaltige Salze der entsprechenden Basen erhalten.

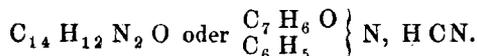
*Monobromsalicylanilid.* Ein analoger Körper entsteht nach meinen Versuchen, wenn man Anilin unter den nämlichen Bedingungen auf Monobromsalicylaldehyd einwirken lässt. Gleiche Volume beider Substanzen, einige Zeit erhitzt, lieferten nach dem Umkrystallisiren der erkalteten starren Masse aus Alkohol ziegelrothe Nadeln von starkem Glanze, welche sich in ihren Eigenschaften an das Salicylanilid anlehnen. Eine mit der Substanz ausgeführte Brombestimmung entspricht der Formel



	Theorie.	Versuch.
Brom	28.98	29.30

*Cyanwasserstoffsäures Salicylanilid.* Ich habe bei dieser Gelegenheit auch die Einwirkung der Blausäure auf das Salicylanilid untersucht. Ich brachte wasserfreie Blausäure theils mit einer alkoholischen Lösung von Salicylanilid, theils mit einem Gemenge von Salicylaldehyd und Anilin zusammen. Im ersteren Falle fand nur eine schwache Reaction statt, im letzteren war dieselbe eine sehr stürmische. Beide Operationen führten zu derselben Verbindung, dem cyanwasserstoffsäuren Salicylanilid. Dasselbe bildet rein weisse Krystallblättchen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. An der Luft werden dieselben hellroth, ohne sich zu zersetzen; andauernd bei 100° oder auf eine höhere Temperatur erhitzt, zersetzt sich die Substanz in Bläusäure und einen harzartigen Rückstand.

Die Analyse der Verbindung führte zu der Formel:



	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
$\text{C}_{14}$	168	75.00	75.19	—
$\text{N}_{12}$	12	5.35	5.62	—
$\text{N}_2$	28	12.50	—	12.50
O	16	7.15	—	—
	224	100.00		

*Salicylparanitranilid.* Auch Paranitranilin wirkt auf Salicylaldehyd ein und zwar unter Bildung von Salicylparanitranilid. Das letztere bildet hellgelbe feine Nadeln, welche bei 115° schmelzen und sich wie das Salicylanilid verhalten. Ein Versuch, auch diese Verbindung mit Cyanwasserstoffsäure zu vereinigen, lieferte ein von dem erwarteten verschiedenes Resultat. Ein Gemenge von Nitranilin und Salicylaldehyd wurde längere Zeit mit einem Ueberschuss von wasserfreier

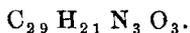
Blausäure in einem verschlossenen Gefässe aufbewahrt. Schon nach wenigen Tagen war die Masse schwarz geworden und es hatten sich kleine, rothe Nadeln gebildet. Getrocknet und durch Alkohol von dem schwarzen Körper getrennt, erschien die Substanz hellroth, zeigte den Schmelzpunkt  $205^{\circ}$ , und erwies sich unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol und Aether. Durch starke Säuren und Alkalien wird er nur schwierig unter Abgabe von Blausäure zerlegt. Eine Elementaranalyse dieser Verbindung hat 70.43 pCt. Kohlenstoff und 5.51 pCt. Wasserstoff ergeben; leider fehlte mir das Material zur Stickstoffbestimmung ganz, so dass eine weitere Erforschung des Körpers späteren Versuchen vorbehalten bleiben muss.

In der Untersuchung einer neuen Reihe organischer Diamine erwähnt Hr. Schiff <sup>1)</sup> einiger Substanzen, welche er bei der Bildung der Benzylharnstoffe beobachtet hat. Er hält dieselben für identisch mit mehreren von Laurent und Gerhardt aus blausäurehaltigem Bittermandelöl und Ammoniak dargestellten Verbindungen. Diese schon seit geraumer Zeit bekannten und auch mehrfach untersuchten Körper haben keinen ausgesprochenen, chemischen Charakter, sind fast sämmtlich von sehr complicirter Zusammensetzung und unterscheiden sich in ihren Eigenschaften nur wenig von einander.

*Einwirkung von Ammoniak und Blausäure auf Salicylaldehyd.* In ähnlicher Richtung mit dem Salicylaldehyd arbeitend, hab' ich einige analoge Verbindungen aufgefunden, welche in ihrem Verhalten den oben erwähnten Körpern nahestehen.

In eine weithalsige, trockne Flasche wurde reines Cyanammonium in solcher Menge gebracht, dass es den Boden des Gefässes gerade bedeckte, und ausserdem ein kleines offenes Gefäss eingeführt, in welchem sich Salicylaldehyd befand. An den Wandungen des letzteren setzte sich sofort eine weisse, nach und nach gelb werdende Substanz ab, welche beim Schluss der Reaction eine rothe Farbe annahm. Bei dem Umkrystallisiren derselben aus Alkohol erschienen rothe, nadelförmige Krystalle, welche unlöslich in Wasser und ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und kalter Kalilauge waren. Mit concentrirten Säuren oder Alkalien gekocht, zersetzten sie sich in Blausäure, Ammoniak und Salicylaldehyd. Sie schmolzen bei  $168^{\circ}$ ; darüber hinaus erhitzt, erlitten sie Zersetzung in freiwerdende Blausäure und ein schwarzes Harz.

Die wiederholt von der reinen, krystallisirten Verbindung gemachten Analysen führten zu der Formel



<sup>1)</sup> Schiff, Ann. Chem. CXL, 115.

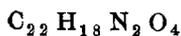
	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C <sub>29</sub>	348	75.82	75.40	—
H <sub>21</sub>	21	4.57	4.8	—
N <sub>3</sub>	42	9.16	—	9.39
O <sub>2</sub>	48	10.45	—	—
	<u>459</u>	<u>100.00</u>		

Die neue Verbindung ist daher nach folgender Gleichung entstanden:



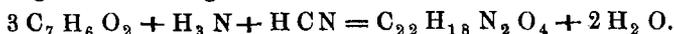
Ein zweiter, diesem ähnlicher Körper entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung von Salicylaldehyd mit etwas Cyanammonium erhitzt. Beim Erkalten krystallisiren aus der Flüssigkeit hellgelbe Nadeln, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind, bei 143° schmelzen und sich bei höherer Temperatur zersetzen.

Die sich aus wiederholten Analysen für die neue Verbindung ergebende Formel ist



	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C <sub>22</sub>	264	70.58	70.97	—
H <sub>18</sub>	18	4.82	5.03	—
N <sub>2</sub>	28	7.48	—	7.36
O <sub>4</sub>	64	17.12	—	—
	<u>374</u>	<u>100.00</u>		

Folgende Gleichung veranschaulicht die Bildung der Substanz



Dieser Körper stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von Reinicke und Beilstein <sup>1)</sup> dargestellten Hydrocyansalid überein, welchem diese Forscher die Formel C<sub>22</sub> H<sub>18</sub> N<sub>2</sub> O<sub>3</sub> beilegen. Da sich dieser Ausdruck von dem aus meinen Versuchen erschlossenen nur durch einen Mindergehalt von einem Molecul Wasser unterscheidet, so hab' ich die Absicht bei der Fortsetzung dieser Versuche noch einmal auf die fragliche Verbindung zurückzukommen.

<sup>1)</sup> Reinicke und Beilstein, Ann. Chem. Pharm. CXXXV, 119.