

Man erhält eine braune, barzige Masse, welche krystallinisch erstarrt und nach Behandlung mit Salzsäure aus siedendem Wasser auskrystallisirt, weisse atlasglänzende Krystallschuppen liefert, welche reines Dichloracetanilid darstellen ¹⁾.

Das Anilid der Dichloressigsäure lässt sich hieraus nach fünf verschiedenen Reactionen erhalten, nämlich:

- 1) Durch Einwirkung von Anilin auf Chloralcyanidecyanat.
- 2) Direct aus dem Chloral durch Einwirkung von Anilin oder salzsaurem Anilin bei Gegenwart von Kaliumcyanid.
- 3) Aus Chloralacetylcyanid und essigsauerm Anilin.
- 4) Durch Behandeln des dichloressigsäuren Anilins mit Phosphorsäureanhydrid.
- 5) Durch Einwirkung von Anilin auf Dichloracetamid.

Versuche, vom Chlorid der Dichloressigsäure zu dem Anilid zu gelangen, werden wahrscheinlich zu demselben Resultat führen.

329. Herm. Herzfeld: Ueber Abkömmlinge des Paroxybenzaldehyds.

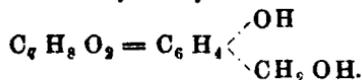
(Fortsetzung.)

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXXIV.)

(Eingegangen am 29. Juni.)

Vor einiger Zeit habe ich eine Anzahl von Derivaten des Paroxybenzaldehyds in Gemeinschaft mit Hrn. Tiemann ²⁾ beschrieben. Derselbe hat mich veranlasst, diese Untersuchung fortzusetzen, und erlaube ich mir, der Gesellschaft über die dabei erhaltenen Resultate die folgenden Mittheilungen zu machen:

Paroxybenzylalkohol.



Um diese Verbindung zu gewinnen, rührt man 1 Theil Paroxybenzaldehyd mit 10 Theilen Wasser zusammen und setzt nach und nach 40 Theile Natriumamalgam (3 procentig) hinzu. Nach einigen Tagen beginnt eine Ausscheidung von Krystallen. Wenn diese sich nicht mehr vermehrt, giesst man Flüssigkeit und Krystalle von dem Quecksilber ab, trennt die ersteren beiden durch Filtriren von einander, neutralisirt das Filtrat vorsichtig mit stark verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Aether. Der letztere hinterlässt beim Verdunsten Paroxy-

¹⁾ Diese Substanz erhielt auch vor längerer Zeit H. P. Schwebel im hiesigen Universitätslaboratorium; er hat dieselbe jedoch nicht weiter untersucht.

²⁾ Diese Berichte X, 63.

benzylalkohol, dem kleine Mengen des unveränderten Aldehyds beige-
mengt sind. Diese lassen sich durch Waschen mit wenig Aether, in dem
sie sich leichter als der Alkohol auflösen, unschwer entfernen.

Der Paroxybenzylalkohol wird durch wiederholtes Umkrystallisiren
aus Wasser gereinigt. Man muss dabei die Lösung fast vollständig
verdampfen, bevor eine Ausscheidung erfolgt.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz führte
zu folgenden Zahlen:

0.1936 Gr. Substanz gaben 0.1127 Gr. Wasser und 0.4801 Gr.
Kohlensäure.

0.1825 Gr. Substanz gaben 0.1063 Gr. Wasser und 0.4530 Gr.
Kohlensäure.

	Berechnet.		Gefunden.	
C ₇	84	67.74	67.61	67.69
H ₈	8	6.45	6.46	6.47
O ₂	32	25.81	—	—
	124	100.00.		

Der Paroxybenzylalkohol schmilzt bei 197.5°, ist löslich in Wasser,
Alkohol und Aether, schwerlöslich in Benzol und Chloroform. Mit
Eisenchlorid giebt er eine vorübergehende Blaufärbung; von concen-
trirter Schwefelsäure wird er braun gefärbt.

Hydroparoxybenzoin C₁₄ H₁₄ O₄.

Wenn man den Paroxybenzaldehyd vor dem Zusatz von Natrium-
amalgam mit mehr als 10 Theilen Wasser vermischt, so erfolgt keine
Krystallabscheidung. In diesem Falle wird jedoch beim späteren Neu-
tralisiren eine weisse, krystallinische Substanz gefällt, welche nach mehr-
maligem Umkrystallisiren constant bei 222° schmilzt. Es ist dies
Hydroparoxybenzoin. Die aus der concentrirten alkalischen Flüssig-
keit auskrystallisirende Verbindung ist das Natriumsalz des Hydro-
paroxybenzoins, aus welchem das letztere durch Zersetzen mit Salz-
säure sofort in sehr reinem Zustande gewonnen werden kann. Es
ist mir nicht gelungen, ausser dem erwähnten noch ein zweites, damit
isomeres Hydroparoxybenzoin aufzufinden.

Die von dem neuen Körper gemachten Verbrennungen ergaben
die folgenden Resultate:

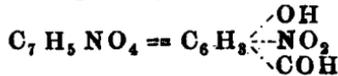
0.1668 Gr. Substanz gaben 0.0911 Gr. Wasser und 0.4178 Gr.
Kohlensäure.

0.2142 Gr. Substanz gaben 0.1104 Gr. Wasser und 0.5287 Gr.
Kohlensäure.

	Berechnet.		Gefunden.	
C ₁₄	168	68.29	68.24	68.24
H ₁₄	14	5.69	6.06	5.67
O ₄	64	26.02	—	—
	246	100.00.		

Hydroparoxybenzoin löst sich leicht in siedendem Wasser, schwieriger in Alkohol, Benzol, Chloroform und gar nicht in Aether.

Nitroparoxybenzaldehyd.



Mazzara¹⁾ hat in jüngster Zeit einen Nitroparoxybenzaldehyd durch Kochen von Paroxybenzaldehyd mit einem Gemisch aus $1\frac{1}{2}$ Theilen Salpetersäure von 1.2 Vol. Gewicht und 5 Theilen Wasser dargestellt. Auch ich habe mich mit der Nitrirung des Paroxybenzaldehyds beschäftigt, jedoch ein etwas verschiedenes Verfahren angewandt. Man erhält dabei allerdings, wie ein genauer Vergleich der in verschiedener Weise dargestellten Verbindungen gezeigt hat, das nämliche Product.

Gleichwohl lasse ich die Beschreibung des von mir eingeschlagenen Weges folgen, weil derselbe schneller zum Ziele führt und sofort ein fast reines Product, sowie eine nahezu quantitative Ausbeute liefert.

Mischt man 3 Theile Paroxybenzaldehyd mit 20 Theilen concentrirter Schwefelsäure und setzt tröpfchenweise concentrirte Salpetersäure hinzu, so tritt eine heftige Reaction ein, welche man durch Abkühlen mässigen muss.

Nachdem die Entwicklung von Gasblasen aufgehört hat, verdünnt man mit Wasser. Es scheidet sich dabei Nitroparoxybenzaldehyd als goldgelbe Masse aus, die, aus Wasser umkrystallisirt, schwachgelbe Nadeln bildet.

Die Analyse der Substanz führte zu folgenden Zahlen:

0.2194 Gr. Substanz gaben 0.0607 Gr. Wasser und 0.4032 Gr. Kohlensäure.

	Berechnet.		Gefunden.
C ₇	84	50.30	50.11
H ₅	5	2.99	3.07
N	14	8.39	—
O ₄	64	38.32	—
	167	100.00	

Der so dargestellte Nitroparoxybenzaldehyd schmilzt bei 139—140°, ist in Alkohol, Benzol und Nitrobenzol leicht, in Aether und Chloroform schwer löslich, sublimirt beim Schmelzen vollständig, ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, geht mit Natriumhydrosulfit eine in feinen Nadeln krystallisirende, schwer lösliche Verbindung ein und giebt, in Wasser gelöst, mit Eisenchlorid eine schnell verschwindende röthliche Färbung.

¹⁾ Gaz. Chim. Ital. VII, 285.

Einwirkung von Ammoniak auf Paroxybenzaldehyd.

Paroxybenzaldehyd löst sich in wässerigem Ammoniak leicht auf, scheidet sich aber beim Verdampfen der Lösung unverändert wieder ab. Erhitzt man Paroxybenzaldehyd mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre auf 100^o, so bleibt beim langsamen Verdunsten des einen oder anderen Lösungsmittels ein dunkles, schmieriges Oel zurück, das sich nach einiger Zeit unter Abgabe von Ammoniak in den ursprünglichen Aldehyd verwandelt.

Auch beim Durchleiten von Ammoniakgas durch eine ätherische Lösung von Paroxybenzaldehyd scheidet sich ein stickstoffhaltiges Oel ab, welches jedoch durch Säuren und Alkalien sofort, langsam bei längerem Stehen an der Luft in seine Bestandtheile, Paroxybenzaldehyd und Ammoniak, zerlegt wird.

Da es auf den angegebenen Wegen nicht gelang eine beständige Verbindung durch die Wechselwirkung zwischen Paroxybenzaldehyd und Ammoniak zu gewinnen, habe ich schliesslich beide Substanzen im trockenen Zustande aufeinander einwirken lassen.

Zu dem Ende wurde in ein Liebig'sches Trockrohr eine abgewogene Menge Paroxybenzaldehyd gebracht und trockenes Ammoniakgas durchgeleitet, bis das Gewicht constant blieb. 0.6375 Gr. Substanz absorbirten 0.0858 Gr. oder 13.46 pCt. Ammoniak. 1 Mol. Paroxybenzaldehyd auf 1 Mol. Ammoniak verlangt 13.93 pCt. Das bei diesem Prozesse entstehende Oel zeigt dieselben Eigenschaften wie das beim Durchleiten von Ammoniak durch die ätherische Lösung von Paroxybenzaldehyd erhaltene Product.

Die Unbeständigkeit der Verbindung deutet darauf hin, dass man es in ihr mit dem Phenolammoniaksalz des Paroxybenzaldehyds zu thun hat.

Einwirkung gasförmigen Ammoniaks auf Salicylaldehyd.

Die bei der Einwirkung des gasförmigen Ammoniaks auf Paroxybenzaldehyd gemachten Beobachtungen haben mich dazu veranlasst, frühere nach dieser Richtung mit der salicyligen Säure von Ettling¹⁾ angestellte Versuche zu wiederholen. Nach Ettling sollen 3 Mol. Salicylaldehyd nur 2 Mol. Ammoniak aufnehmen; ich habe diese Angabe nicht bestätigt gefunden.

Bei zwei verschiedenen Versuchen wurden die folgenden Resultate erhalten:

1) 0.8926 Gr. Salicylaldehyd absorbirten 0.1264 Gr. oder 14.16 pCt. Ammoniak.

2) 0.7999 Gr. Salicylaldehyd absorbirten 0.1102 Gr. oder 13.77 pCt. Ammoniak.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. XXIX. 310, XXXV. 244.

1 Mol. Salicylaldehyd auf 1 Mol. Ammoniak verlangt eine Gewichtszunahme von 13.97 pCt. Die Reaction scheint demnach zunächst genau ebenso wie beim Paroxybenzaldehyd zu verlaufen, die leichte Zersetzbarkeit der obigen Verbindung in salicylige Säure und Ammoniak spricht auch in diesem Falle dafür, dass sie das Phenolammoniak Salz des Salicylaldehyds ist.

Die angeführten Gewichtszunahmen sind jedoch die grössten, welche beobachtet wurden. Bei längerem Durchleiten von Ammoniak nimmt das Gewicht wieder ab. Es ist dies wahrscheinlich die Folge einer Zersetzung, die eintritt, indem sich die Aldehydgruppe an der Reaction betheiliget. Voraussichtlich wird die obige Verbindung dabei in Wasser, Ammoniak und Hydrosalicylamid zerlegt. Diese Umwandlung tritt wenigstens sofort beim Erwärmen ein. Die Masse schmilzt schon bei 30°, erstarrt wieder bei 100° und zeigt dann alle Eigenschaften des Hydrosalicylamids (Schmelzpunkt 145°). Auch beim Umkrystallisiren der obigen Verbindung aus Alkohol wurde eine derartige Umsetzung beobachtet. ¹⁾

Einwirkung von Anilin auf Paroxybenzaldehyd.

Anders wie Ammoniak wirkt Anilin auf Paroxybenzaldehyd ein. Wenn man 4 Theile Paroxybenzaldehyd und 3 Theile Anilin in Aether löst und die Lösung verdampft, so bleibt ein hellgelber Körper zurück, der sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen lässt. Er

¹⁾ Indem ich die obigen Ammoniakverbindungen als Phenolammoniak Salze des Paroxybenzaldehyds resp. des Salicylaldehyds ansprach, verhehlte ich mir nicht, dass diese Annahme in sofern eine ungewisse sei, als auch je eine Aldehydgruppe der aromatischen Aldehyde nach Analogie der Aldehyde der fetten Reihe 1 Mol. Ammoniak absorbiren konnte. Ich habe daher alsbald das Verhalten des einfachsten, keine Hydroxylgruppe enthaltenden aromatischen Aldehyds, des Benzaldehyds, gegen gasförmiges Ammoniak studirt. Obwohl auch hier eine Gewichtszunahme, also eine Absorption von Ammoniak, stattfindet, ist sie doch nie so gross, als dass daraus auf die Bildung einer aus 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Ammoniak bestehenden Verbindung geschlossen werden dürfte. Die Annahme, dass bei dem Zusammentreffen von gasförmigem Ammoniak und Paroxybenzaldehyd resp. Salicylaldehyd Phenolammoniak Salze entstehen, gewinnt hierdurch an Wahrscheinlichkeit.

Bei 4 mit dem Benzaldehyd angestellten Versuchen wurden die folgenden Resultate erhalten:

1)	1.0877 Gr. Benzaldehyd	absorbirten	0.1207	oder	11.09 pCt. Ammoniak.
2)	0.7261	-	-	0.0808	- 11.05 - -
3)	0.2721	-	-	0.0289	- 10.60 - -
4)	0.2830	-	-	0.0800	- 10.60 - -

Diese Zahlen deuten darauf hin, dass unter den angeführten Bedingungen sich ein aus 3 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Ammoniak bestehendes Additionsproduct bildet; dasselbe sollte 10.60 pCt. Ammoniak enthalten. Die Ammoniakverbindung des Benzaldehyds geht schon beim Trocknen unter der Luftpumpe unter Wasserverlust in Hydrobenzamid über. Bei einem nach dieser Richtung hin angestellten quantitativen Versuche verloren 0.3180 Gr. der obigen Verbindung 0.0506 Gr. oder 16.16 pCt. an Gewicht, und es blieb reines Hydrobenzamid zurück. Ein Körper von der oben angeführten Zusammensetzung sollte bei dieser Umwandlung 15.34 pCt. Wasser abgeben.

ist in Wasser fast unlöslich, in Benzol und Chloroform schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich, und schmilzt bei 190—91°.

Nach der damit angestellten Elementaranalyse ist die Verbindung aus 1 Mol. Anilin und 1 Mol. Paroxybenzaldehyd unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser entstanden.



Es wurden dabei die folgenden Zahlen erhalten.

0.1492 Gr. Substanz gaben 0.0758 Gr. Wasser und 0.4349 Gr. Kohlensäure.

	Berechnet.		Gefunden.
C ₁₃	156	79.19	79.50
H ₁₁	11	5.58	5.63
N	14	7.11	—
O	16	8.12	—
	197	100.00	

Auf dieselbe Weise wirkt Paratoluidin auf Paroxybenzaldehyd ein. Ueber das hierbei entstehende Product, sowie über einige andere Derivate des Paroxybenzaldehyds, mit deren Darstellung ich beschäftigt bin, werde ich mir erlauben, der Gesellschaft später zu berichten.

Correspondenzen.

330. R. Gnehm, aus Zürich.

Sitzungen der chemischen Gesellschaft am 5. März.

28. Mai und 25. Juni.

Hr. Lunge berichtet über eine in seinem Laboratorium von Hrn. Watson Smith ausgeführte Arbeit über die Auffindung eines neuen Dinaphtyls. Da Hr. Smith an anderem Orte ausführlicher referiren wird, so sei nur bemerkt, dass Hr. Smith in den Produkten vom Durchleiten von Naphtalindampf zugleich mit Dampf vom Antimontrichlorid oder Zinntetrachlorid durch glühende Röhren neben dem von ihm schon früher beschriebenen Isodinaphtyl (Schmelzp. 187°) noch zwei Isomere desselben aufgefunden hat, nämlich ein solches, welches bei 75° und ein solches, welches bei 147° schmilzt. Letzteres hält er für identisch mit dem von Lossen entdeckten Dinaphtyl, welches allerdings bei 154° schmilzt, aber sehr leicht mit dem bei 189° schmelzenden Isomer (Isodinaphtyl) verunreinigt sein konnte, wie dies auch bei Hrn. Smith's Substanz anfänglich der Fall war. Auch eine vierte Substanz, vermuthlich ein Polymer des Dinaphtyls, hat