

lung von Ammoniaksalzlösungen der gewonnenen Homosalicylsäure mit Salzsäure konnte mit Leichtigkeit das bekannte, bei 115—120° schmelzende Gemisch wieder dargestellt werden; höher als bei 145° schmelzende Fractionen haben wir dabei jedoch nicht erhalten.

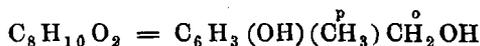
Das Homoparoxybenzaldehydgemisch aus rohem Kresol schmolz bei 105°, seine Eigenschaften lagen in der Mitte zwischen denen des Ortho- und Metahomoparoxybenzaldehyds. Die Eisenchloridreaction war der des Metahomoparoxybenzaldehyds am ähnlichsten, welcher sich allem Anschein nach vorwiegend gebildet hatte. Die daraus dargestellte Homoparoxybenzoësäure schmolz bei 175.5° und glich im Uebrigen in jeder Beziehung der Metahomoparoxybenzoësäure.

### 195. C. Schotten: Ueber einige Abkömmlinge des Parahomosalicylaldehyds.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXVII; eingegangen am 9. April).

Von den fünf aus den reinen Kresolen darstellbare Oxytoluylaldehyden zeichnet sich der vom Parakresol abstammende einmal durch die grössere Ausbente, die er bei der Darstellung gewährt, vor den übrigen vortheilhaft aus, dann aber vor den andern flüchtigen Aldehyden und namentlich auch vor der einfachen salicyligen Säure durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit, die es erlaubt, ihn leicht vollkommen rein zu erhalten. Drittens muss man ihm eine bedeutende Reactionsfähigkeit nachrühmen; er verbindet sich leicht und mit gutem quantitativen Erfolg mit den verschiedensten Reagentien, und die starren unter den so entstehenden Verbindungen krystallisiren durchweg gut. Ich habe daher zunächst die Derivate dieses Aldehyds etwas eingehender untersucht und dabei die folgenden Resultate erhalten:

#### Parahomosaligenin (Parahomosalicylalkohol)



Man stellt diesen dem Saligenin homologen Alkohol mit Vortheil so dar, dass man einige Gramme des Aldehyds mit 50—100 Cc. Wasser übergiesst und hierauf allmählich Natriumamalgam wirken lässt. Die Flüssigkeit färbt sich sofort gelb durch Bildung des Natriumsalzes des Aldehyds; nach einigen Tagen wird sie wieder farblos. Um mit Sicherheit allen Aldehyd in Alkohol überzuführen, unterhält man die Wasserstoffentwicklung noch 1—2 Tage. Dann setzt man zu der vom Quecksilber abgegossenen Flüssigkeit vorsichtig sehr verdünnte Schwefelsäure, jedoch nicht im Ueberschuss, da der Alkohol von freier Säure zerstört wird. Selbst wenn man die Schwefelsäure in sehr verdünntem Zustand und nur langsam zusetzt, pflegen sich geringe Mengen eines fremden Körpers auszuschcheiden, während

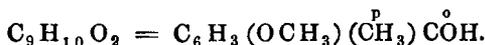
der Alkohol im Wasser gelöst bleibt und der filtrirten Lösung durch Aether entzogen werden kann. Nach freiwilligem Abdunsten des Aethers wird der Rückstand aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt und liefert so farblose, glänzende Blättchen, die sämmtlich deutlich rhomboidische oder sechsheitige Form haben. Die Krystalle lösen sich leicht in Alkohol und Aether, in heissem Wasser fast in jedem Verhältniss, leicht auch in kaltem Wasser (1 Theil Parahomosaligenin in ca. 15 Theilen Wasser). Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei  $105^{\circ}$ . Höher oder nur längere Zeit auf etwa  $100^{\circ}$  erhitzt, giebt er Wasser ab, während ein Theil unzersetzt sublimirt. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt der Parahomosalicylalkohol, ähnlich wie das Saligenin, eine braunrothe, mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung.

Zwei Elementaranalysen ergaben die folgenden Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
C <sub>8</sub>	96	69.56 pCt.	69.92	69.28 pCt.
H <sub>10</sub>	10	7.25 -	7.65	7.70 -
O <sub>2</sub>	32	23.19 -	—	— -
	138	100.00 pCt.		

Der schon erwähnte, beim Neutralisiren ausfallende Körper ist auch in heissem Wasser nahezu unlöslich und schwerlöslich in Aether. Aus heissem verdünnten Alkohol konnte ich ihn nicht krystallisirt erhalten. Bei  $200\text{--}205^{\circ}$  schmilzt er und geht dabei ganz oder theilweise in homosalicylige Säure über. Man wird ihn als ein dem Saliretin homologes Product aufzufassen haben, welches aus dem Homosaligenin durch Wasserabspaltung entstanden ist.

#### Methylparahomosalicylaldehyd



11 Gr. Aldehyd und 5 Gr. Kalihydrat wurden in Methylalkohol gelöst, dazu 11.5 Gr. Jodmethyl gesetzt und das Ganze 5 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen. Hierbei schied sich ein specifisch schweres Oel ab, von dem die überstehende Flüssigkeit nur noch Spuren enthielt. Das Oel wurde wiederholt mit Wasser und Natronlauge gewaschen, welche letztere den noch vorhandenen unveränderten Parahomosalicylaldehyd aufnahm. Nachdem dieser entfernt war, was man daran erkannte, dass neu hinzugesetzte Natronlauge sich nicht mehr gelb färbte, wurde das Oel der Destillation unterworfen.

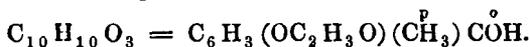
Der auf diese Weise erhaltene Methyläther des Parahomosalicylaldehyds ist ein farbloses Liquidum von schwachem, kreosotähnlichem Geruch. Er siedet bei  $254^{\circ}$ . Mit Eisenchlorid giebt er ebensovienig

wie mit Natronlauge eine Reaction. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe.

Die damit angestellte Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
C <sub>9</sub>	108	72.00 pCt.	71.82	pCt.
H <sub>10</sub>	10	6.67 -	6.83	-
O <sub>2</sub>	32	21.33 -	—	-
	150	100.00 pCt.		

#### Acetparahomosalicylaldehyd

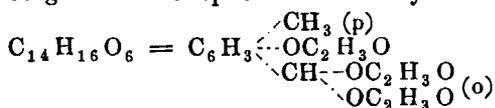


Zur Darstellung der Acetylverbindung wurde das Kaliumsalz des Aldehyds, welches sich leicht durch Lösen von Kaliumhydrat in wenig Wasser, Zusatz der berechneten Menge des Aldehyds und Trocknen auf dem Wasserbade als ein kanariengelbes, nicht hygroskopisches Pulver erhalten lässt, in wasserfreiem Aether vertheilt und dazu die berechnete Menge Essigsäureanhydrid gesetzt. Aus der nach mehrmaligem Umschütteln vom essigsauren Kalium abfiltrirten ätherischen Lösung schied sich die neue Verbindung, sobald der Aether verdunstet war, in Krystallbüscheln ab.

Durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol erhält man Acetparahomosalicylaldehyd in langen, seideglänzenden Nadeln; er schmilzt bei 57°; mit Wasserdämpfen ist er nicht flüchtig und hat nur einen schwachen Geruch; von Eisenchlorid wird er nicht gefärbt; mit Natriumbisulfit vereinigt er sich, wie der Parahomosalicylaldehyd, zu einer schwer löslichen, krystallinischen Verbindung; von kochendem Wasser wird er langsam, von Natronlauge leicht zerlegt. Drei mit dem Körper vorgenommene Verbrennungen lieferten folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden		
C <sub>10</sub>	120	67.41 pCt.	66.86	67.02	67.19 pCt.
H <sub>10</sub>	10	5.62 -	5.92	6.22	6.21 -
O <sub>3</sub>	48	26.97 -	—	—	— -
	178	100.00 pCt.			

#### Essigsäure-Acetparahomosalicylaldehyd.



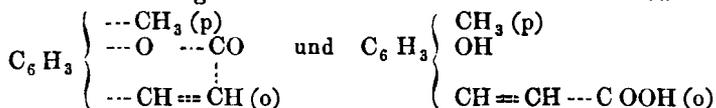
Der zuletzt beschriebene Acetylaldehyd vereinigt sich mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid zu einer Verbindung, die den Aldehydcharakter verloren hat. Zur Darstellung hat man indess nicht nöthig, sich zuvor den Acetaldehyd rein darzustellen; vielmehr vollzieht sich die

Reaction leicht auch, wenn man den Parahomosalicylaldehyd mit etwa dem 3fachen Gewicht Essigsäureanhydrid mehrere Stunden hindurch in gelindem Sieden erhält. Nach dieser Zeit giesst man die Flüssigkeit in Wasser, welches das überschüssige Essigsäureanhydrid löst, und nimmt das Reactionsproduct in Aether auf. Die ätherische Lösung wird, nachdem ihr durch wiederholtes Schütteln mit Natriumbisulfid jede Spur von Acetylaldehyd entzogen worden ist, zur Krystallisation gestellt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels scheiden sich grosse, zugespitzte, prismatische Krystalle aus. Durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Alkohol erhält man deutlich ausgebildete, vollkommen wasserhelle Krystalle. Der Schmelzpunkt des neuen Körpers liegt bei  $94^{\circ}$ . Natronlauge und siedendes Wasser zerlegen die Verbindung in kurzer Zeit in Essigsäure und Aldehyd.

Die oben gegebene Zusammensetzung wird durch die Elementaranalyse bestätigt.

	Berechnet		Gefunden
$C_{14}$	168	60.00 pCt.	59.81 pCt.
$H_{16}$	16	5.71 -	5.94 -
$O_6$	96	34.29 -	— -
	280 100.00 pCt.		

Die Homologen des Cumarins und der Cumarinsäure.

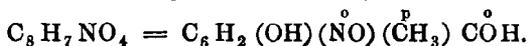


Ich habe das homologe Cumarin ebenso zu gewinnen gesucht, wie man aus dem Salicylaldehyd das gewöhnliche Cumarin erhält, und demgemäss einige Gramme des Parahomosalicylaldehyds mit dem gleichen Gewicht trockenem, essigsauren Natriums und einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid einige Stunden lang erhitzt. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen und das sich dabei abscheidende Oel in Aether aufgenommen. Aus der ätherischen Lösung wurde der noch nicht umgesetzte Acetylaldehyd mittelst Natriumbisulfid entfernt, und dieselbe dann mit kohlensaurem Natrium behandelt, um Acetumarinsäure zu binden, welche sich, wie kürzlich<sup>1)</sup> von Tiemann und Herzfeld gezeigt worden ist, stets bei dieser Operation bildet. Ich habe dann nach dem Verdunsten des Aethers ein gut krystallisirendes Product erhalten, das den Geruch des gewöhnlichen Cumarins besass. Es schmolz indess nicht auf einmal, sondern zwischen den weiten Grenzen von  $60$  und  $88^{\circ}$ . Eine damit angestellte Elementaranalyse ergab Zahlen, die zwischen denen des Cumarins und des zuletzt beschriebenen Essigsäure-Acetparahomosalicylaldehyds in der

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 67.

Mitte liegen. Ich erhielt 66.46 pCt. C. und 5.72 pCt. H, während das Cumarin 75 pCt. C. und 5 pCt. H, die obige Essigsäureverbindung aber 60 pCt. C. und 5.71 pCt. H verlangt. Es ist mir nicht gelungen, das Cumarin aus diesem Gemisch abzuscheiden. Doch glaube ich, auf die Bildung von Cumarin auch deshalb mit Sicherheit schliessen zu dürfen, weil ich der ätherischen Lösung mit Natriumcarbonat eine Säure entzogen habe, welche, nachdem die Acetylgruppe durch Kochen mit Alkali abgespalten war, der einfachen Orthocumarsäure nicht nur in der Krystallform vollkommen gleich, sondern auch beim Uebergiessen mit Ammoniak die für Orthocumarsäure so charakteristische, maigrüne Fluorescenz zeigte. Diese Säure schmolz bei 185°. Durch Natriumamalgam in der Kälte wurde sie in einen nach Cumarin riechenden, öligen Körper übergeführt, der mit Eisenchlorid eine blaue Reaction gab. Leider habe ich von der Säure nicht genügende Mengen gewonnen, um eine Elementaranalyse damit anstellen zu können.

#### Ortonitroparahomosalicylaldehyd



Mazzara<sup>1)</sup> hat gefunden, dass Salicylaldehyd beim Nitriren zwei isomere Nitroaldehyde liefert, in denen die Nitrogruppe offenbar, in dem einen in der Ortho-, in dem andern in der Parastellung steht. Demnach musste ich aus Oxytoluylaldehyden, in welchen die Para- oder beide Orthostellungen bereits von andern Radikalen besetzt sind, nur ein Nitroderivat erhalten. Ich habe zwei von den Oxytoluylaldehyden nitriert und diese Vermuthung bestätigt gefunden. Sowohl aus dem Parahomosalicylaldehyd, als auch aus dem Orthohomoparoxybenzaldehyd habe ich nur je einen Nitroaldehyd erhalten, in denen ich die Nitrogruppe, als in die Orthostellung getreten, annehme. Behufs Nitrirung habe ich die Aldehyde entweder mit concentrirter Salpetersäure erwärmt oder dieselben in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte gelöst und dann Salpetersäure hinzugefügt. Auf beiden Wegen habe ich die nämlichen Producte erhalten.

Wenn man den Parahomosalicylaldehyd mit wenig concentrirter Salpetersäure übergiesst und schwach erwärmt, so tritt bald Entwicklung von Untersalpetersäuredämpfen ein, die aber nach einigen Minuten wieder aufhört, während sich der Nitroaldehyd als gelbe Krystallmasse ausscheidet. Man hat nur nöthig, mit etwas Wasser auszuwaschen und einmal aus heissem, verdünntem Alkohol umzukrySTALLISIREN, um den Körper vollkommen rein zu haben. Wenn man den Parahomosalicylaldehyd in möglichst wenig concentrirter Schwefelsäure auflöst und unter Abkühlung tropfenweise verdünnte oder con-

<sup>1)</sup> Gaz. chim. ital. VI, 460.

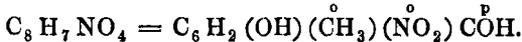
centrirte Salpetersäure hinzugefügt, so scheiden sich sofort feine gelbe Nadeln von nitrohomosalicyliger Säure aus.

Der Orthonitroparahomosalicylaldehyd krystallisirt in hellgelben Nadeln, die bei 141° schmelzen und, höher erhitzt, unzersetzt sublimiren. Der Körper besitzt noch ausgeprägte Eigenschaften eines Aldehyds und wird aus einer ätherischen Lösung leicht und vollständig an Natriumbisulfit abgegeben. In kaltem Wasser ist der Orthonitroparahomosalicylaldehyd fast unlöslich, auch in heissem nur wenig löslich. Mit Eisenchlorid giebt er eine ganz schwache, violette Färbung. Setzt man zu einer neutralen Lösung des gelben Kaliumsalzes Silbernitrat, so scheidet sich das Silbersalz als rother Niederschlag aus.

Die Richtigkeit der vermutheten Zusammensetzung wurde durch eine Verbrennung erwiesen.

		Berechnet	Gefunden
C <sub>8</sub>	96	53.04 pCt.	52.81 pCt.
H <sub>7</sub>	7	3.87 -	4.05 -
O <sub>4</sub>	64	35.36 -	— -
N	14	7.73 -	— -
	181	100.00 pCt.	

#### Orthonitroorthohomoparoxybenzaldehyd



Dieser Körper wurde in derselben Weise dargestellt; die Einwirkung erfolgt indess hier langsamer. Die Verbindung krystallisirt in feinen, gelblich-weissen Nadeln, welche bei 152° schmelzen und zugleich anfangen zu sublimiren. Der Körper ist in kaltem Wasser unlöslich und schwerlöslich in siedendem Wasser. Zum Umkrystallisiren bedient man sich eines mit Wasser verdünnten, heissen Alkohols. Mit Wasserdämpfen ist der Orthonitroorthohomoparoxybenzaldehyd etwas flüchtig; mit Eisenchlorid giebt er durchaus keine Reaction; er verbindet sich mit Natriumbisulfit; sein Kaliumsalz krystallisirt beim Verdampfen einer wässrigen Lösung in langen, feinen Nadeln.

Die Elementaranalyse lässt über die Zusammensetzung des Körpers keinen Zweifel zu.

		Berechnet	Gefunden
C <sub>8</sub>	96	53.04 pCt.	53.03 pCt.
H <sub>7</sub>	7	3.87 -	4.20 -
O <sub>4</sub>	64	35.36 -	—
N	14	7.73 -	—
	181	100.00 pCt.	