

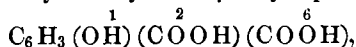
#### 411. Hugo Voswinckel: Ueber einige neue Abkömmlinge des Salicylaldehyds.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXXV; vorgetragen in der Sitzung vom 12. Juni von Hrn. Tiemann.)

Es ist bekannt, dass die Phenole in aromatische Oxyaldehyde übergehen, wenn man ihre mit überschüssigem Alkali versetzten wässrigen Lösungen mit Chloroform digerirt. Bisher sind mittelst dieser Reaction fast ausschliesslich Verbindungen dargestellt worden, welche im Molekül einmal den Aldehydrest enthalten; nur aus einigen dihydroxylierten Benzolderivaten, dem Resorcin und dem damit nahe verwandten Orcin, entstehen, wie Tiemann und Lewy<sup>1)</sup>, resp. Tiemann und Helkenberg<sup>2)</sup> gezeigt haben, unter den genannten Bedingungen Dialdehyde (Resorcendialdehyd,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Orcendialdehyd). Hr. Prof. Tiemann hat mich veranlasst, zu versuchen, ob mit Hülfe der Chloroformreaction nicht auch im Molekül von monohydroxylierten Benzolabkömmlingen zwei oder mehrere Wasserstoffatome durch Aldehydreste ausgetauscht werden können. Ich bin bei meinen Versuchen, um unter möglichst einfachen, leicht zu übersehenden Bedingungen zu arbeiten, nicht von dem Phenol selbst, sondern alsbald von zweien seiner Monaldehydabkömmlingen, dem Salicylaldehyd und dem Paroxybenzaldehyd, ausgegangen.

#### Oxyisophtalaldehyde aus Salicylaldehyd.

F. Tiemann hat im Verein mit K. und C. L. Reimer<sup>3)</sup> dargethan, dass bei der Chloroformreaction aus Salicylsäure *p*- und *o*-Aldehydosalicylsäure entstehen, während aus Paroxybenzoesäure sich *o*-Aldehydparoxybenzoesäure bildet, dass *p*-Aldehydosalicylsäure und *o*-Aldehydparoxybenzoesäure bei der Oxydation in  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure,  $C_6H_3(OH)(COOH)(COOH)$ , übergehen, während unter gleichen Bedingungen aus *o*-Aldehydosalicylsäure  $\beta$ -Oxyisophtalsäure,



entsteht. *p*-Aldehydosalicylsäure und *o*-Aldehydparoxybenzoesäure sind demnach miteinander isomere Halbaldehyde der  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure und *o*-Aldehydosalicylsäure ist der Halbaldehyd der  $\beta$ -Oxyisophtalsäure.

G. Hasse<sup>4)</sup> hat später gezeigt, dass bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf eine alkalische Lösung von Salicylsäure  $\alpha$ -

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 2221.

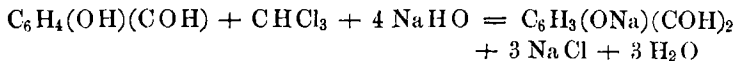
<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 999.

<sup>3)</sup> Diese Berichte IX, 1268; *ibid.* X, 1562.

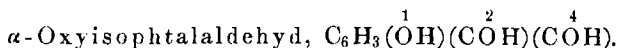
<sup>4)</sup> Diese Berichte X, 2194.

und  $\beta$ -Oxyisophthalsäure sich nebeneinander bilden. Bei der Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Lösung von Salicylaldehyd durfte man mithin die gleichzeitige Bildung der diesen Säuren entsprechenden Peraldehyde erwarten, während aus dem Paroxybenzaldehyd unter gleichen Umständen der Peraldehyd nur der  $\alpha$ -Oxyisophthalsäure entstehen sollte. Meine Versuche haben diese Voraussetzungen bestätigt.

Wenn man 25 Theile Salicylaldehyd mit zweimal soviel Natriumhydrat und Chloroform, als die Gleichung:



verlangt, und 150 Theilen Wasser zwölf Stunden am Rückflusskühler bei Siedehitze des Chloroforms digerirt, die dunkel gefärbte Flüssigkeit mit Schwefelsäure stark ansäuert, von geringen Mengen dadurch ausgeschiedener Harze abfiltrirt und das Filtrat der Destillation im Dampfströme unterwirft, so geht zunächst der unangegriffene Salicylaldehyd über, welcher auf diese Weise leicht von den Reactionsproucten zu trennen ist. Später scheiden sich aus dem Destillat weisse Krystalle ab, welche mit saurem, schwefligsaurem Natrium eine Verbindung eingehen und dadurch ihre Aldehydnatur documentiren. Durch systematisches Umkrystallisiren aus Ligroin lassen sich die Krystalle ohne Mühe in zwei verschiedene Verbindungen zerlegen, wovon die eine leicht, die andere schwer löslich in Ligroin ist.



Der in Ligroin schwer lösliche Körper wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in langen, bei  $108^\circ$  schmelzenden Nadeln erhalten. Er ist leicht löslich in Chloroform und Aether, schwieriger löslich in Alkohol, schwer löslich selbst in siedendem Wasser und nahezu unlöslich in Ligroin. Seine wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid rothviolett, durch Alkalien und Ammoniak schwach gelb gefärbt. Nach Zusatz von Ammoniak ruft darin Bleiacetat einen voluminösen gelben, Kupfersulfat einen hellgrünen und Chlorcalcium einen geringen weissen Niederschlag hervor. Die Kupferfällung dunkelt bei Zusatz von mehr Ammoniak auf und löst sich in diesem Reagens schliesslich mit blauer Farbe.

Elementaranalyse der bei  $108^\circ$  schmelzenden Verbindung:

	Theorie		Versuch
C <sub>8</sub>	96	64.00	64.08 pCt.
H <sub>6</sub>	6	4.00	4.44 »
O <sub>3</sub>	48	32.00	— »
	150	100.00.	

Die angeführten Zahlen zeigen, dass der obige Körper ein Dialdehyd ist. Durch Schmelzen mit Kaliumhydrat wird er in  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure übergeführt und dadurch als  $\alpha$ -Oxyisophtalaldehyd charakterisirt.

$\beta$ -Oxyisophtalaldehyd,  $C_8H_5(OH)(COH)(COH)$ .

Die in Lignoïn leicht lösliche Verbindung wird durch UmkrySTALLISIREN aus Wasser in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei  $88^\circ$  liegt.

Die wässrige Auflösung der Substanz färbt sich auf Zusatz von Ammoniak und Alkalihydrat intensiv gelb, Eisenchlorid färbt dieselbe rothviolett. In der durch Ammoniak schwach alkalisch gemachten, wässrigen Lösung des Körpers bringen Baryumchlorid, Calciumchlorid und Magnesiumsulfat gelblichweisse Niederschläge hervor, Kupfersulfat erzeugt eine hellgrüne, in überschüssigem Ammoniak mit blauer Farbe lösliche Fällung.

Elementaranalyse der bei  $88^\circ$  schmelzenden Verbindung:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
$C_8$	96	64.00	64.37	63.83 pCt.
$H_6$	6	4.00	4.41	4.18 »
$O_3$	48	32.00	—	— »
		100.00.		

Die Ergebnisse der Analyse lassen über die angeführte Formel der Verbindung keinen Zweifel. Dieselbe geht beim Schmelzen mit der zehnfachen Menge Kaliumhydrat in  $\beta$ -Oxyisophtalsäure über und wird dadurch als  $\beta$ -Oxyisophtalaldehyd charakterisirt.

$\alpha$ -Oxyisophtalaldehyd aus Paroxybenzaldehyd.

Wenn man den Paroxybenzaldehyd genau ebenso mit Chloroform und Natronlauge behandelt, wie dies soeben für den Salicylaldehyd beschrieben worden ist, so erhält man als alleiniges Reactionsproduct  $\alpha$ -Oxyisophtalaldehyd, welcher an allen seinen Eigenschaften, sowie an den nachstehenden Resultaten der damit angestellten Elementaranalyse als solcher erkannt wurde.

	Theorie	Versuch
C	64.00	63.86 pCt.
H	4.00	4.23 »

Ich habe mich bislang vergeblich bemüht, durch eine erneute Behandlung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxyisophtalaldehyd mit Chloroform und Alkalilauge weitere Wasserstoffatome im Molekül dieser Verbindungen durch den Aldehydrest zu ersetzen.

J. Plöchl<sup>1)</sup> hat vor einiger Zeit die Salicylglycolsäure,  $C_6H_4(OH^1)(CH(OH)^2)(COOH)$ , und ein Anhydrid derselben durch Einwirkung von Salzsäure auf das Cyanhydrin des Salicylaldehyds dargestellt, und die erstere als Oel, das letztere in Form von Krystallkrusten erhalten. Soweit dies aus den vorliegenden kurzen Notizen zu ersehen ist, sind beide Substanzen leicht zersetzlich und zeigen keine sehr charakteristischen Eigenschaften. Ich habe, in der Hoffnung, beständigeren Verbindungen zu begegnen, versucht, auf dem von F. Tiemann<sup>2)</sup> angegebenen Wege zunächst zu dem Oxynitril und sodann zu dem Amidonitril zu gelangen, welche sich von dem Methylsalicylaldehyd ableiten.

Methylsalicylaldehyd,  $C_6H_4(OCH_3^1)(C\overset{2}{O}H)$ .

Diese Verbindung ist zuerst von W. H. Perkin<sup>3)</sup> durch Erhitzen der Natriumverbindung des Salicylaldehyds mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung unter Druck auf 140—150° dargestellt worden. Meine Versuche haben gezeigt, dass die Reaction sich bereits bei dem Erhitzen auf dem Wasserbade in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben vollzieht. Man verjagt nach 6—8 stündigem Digeriren aus dem mit Wasser versetzten Reactionsproduct den Methylalkohol, nimmt das sich dabei ausscheidende schwere, gelbe Oel in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung, um unangegriffenen Salicylaldehyd zu entfernen, mit verdünnter Natronlauge. Das bei dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel siedet nach dem Trocknen über Chlorcalcium, wie Perkin angiebt, bei 238° und erstarrt, was bisher nicht beobachtet worden ist, wenn man jede Spur von Salicylaldehyd daraus entfernt hat, nach einiger Zeit zu derben Prismen, welche bei 35° schmelzen.

Der Methylsalicylaldehyd löst sich sehr leicht in Aether und Chloroform, etwas schwieriger in Alkohol und Benzol und ist in Wasser nahezu unlöslich.

Elementaranalyse der bei 35° schmelzenden Verbindung:

	Theorie		Versuch
C <sub>8</sub>	96	70.59	70.84 pCt.
H <sub>8</sub>	8	5.88	6.10 »
O <sub>2</sub>	32	23.53	— »
	136	100.00.	

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1316.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1957.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXLV, 302.

*o*-Methoxymandelsäurenitril,  $C_6H_4(OCH_3)(CH(OH)---CN)$ .

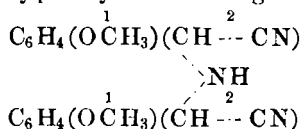
Wenn man 1 Mol. Methylsalicylaldehyd in wenig Aether löst, eine concentrirte, wässrige Lösung von 1 Mol. Cyankalium sowie tropfenweise unter beständigem Umschütteln und Abkühlen 1 Mol. Salzsäure in concentrirter, wässriger Auflösung hinzufügt, die ätherische Schicht abhebt und daraus den Aether verdunsten lässt, so bleibt das *o*-Methoxymandelsäurenitril in Form von röthlich gefärbten Krystallkrusten zurück. Durch Umkrystallisiren aus Benzol wird die Verbindung in farblosen, durchsichtigen Krystallen erhalten, welche bei  $71^{\circ}$  schmelzen. Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Chloroform, Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>9</sub>	108	66.26	66.30	— pCt.
H <sub>9</sub>	9	5.52	5.85	— »
N	14	8.59	—	8.55 »
O <sub>2</sub>	32	19.63	—	— »
	163	100.00.		

Ich habe mich bisjetzt vergeblich bemüht, das Orthomethoxymandelsäurenitril in das entsprechende Amid umzuwandeln; auch die Orthomethoxymandelsäure selbst habe ich nur als Syrup und nicht in einer für die Analyse geeigneten Form erhalten. Bei den Versuchen zur Verseifung des Nitrils wurden immer grosse Mengen desselben in rothe Harze umgewandelt, welche von der gebildeten Säure nicht völlig zu trennen waren. Ich glaube daher davon Abstand nehmen zu sollen, die von mir erhaltene Säure weiter zu charakterisiren.

*o*-Methoxyphenylimidoessigsäurenitril,



Um das *o*-Methoxymandelsäurenitril in das Nitril der entsprechenden Amidosäure umzuwandeln, habe ich dasselbe mit der äquivalenten Menge einer 10procentigen Lösung von Ammoniak in Alkohol 6 bis 7 Stunden in einer verschlossenen Selterwasserflasche bei  $60-70^{\circ}$  digerirt. Wenn man aus dem Reactionsproduct den Alkohol verdunstet, so hinterbleibt eine krystallinische, mit einem gelbrothen Harze durchsetzte Masse, aus welcher durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform und Alkohol schöne, weisse, durchsichtige Krystalltäfelchen gewonnen werden. Dieselben schmelzen frisch bereitet um  $123^{\circ}$ , verändern sich

aber bereits bei längerem Liegen an der Luft und zeigen dann einen höher liegenden Schmelzpunkt. Sie sind unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol und sehr leicht löslich in Alkohol.

Die angestellte Elementaranalyse zeigt, dass die beschriebene Verbindung nicht das erwartete Amidonitril, sondern das Imidonitril der *o*-Methoxyphenyllessigsäure ist.

Elementaranalyse:

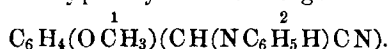
	Theorie		Versuch		pCt.
	I.	II.	I.	II.	
C <sub>18</sub>	216	70.36	70.45	—	»
H <sub>17</sub>	17	5.54	5.87	—	»
N <sub>3</sub>	42	13.68	—	13.90	»
O <sub>2</sub>	32	10.42	—	—	»
	307	100.00.			

Das fragliche Amidonitril, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(O<sup>1</sup>CH<sub>3</sub>)(CH(NH<sup>2</sup>)<sub>2</sub> . CN), verlangt:

C <sub>9</sub>	108	66.66	pCt.
H <sub>10</sub>	10	6.17	»
N <sub>2</sub>	28	17.28	»
O	16	9.89	»
	162	100.00.	

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass das aus dem Methylsalicylaldehyd sich bildende Imidonitril den aus anderen Aldehyden unter analogen Bedingungen entstehenden Imidonitrilen analog und mithin nach der oben angeführten Formel zusammengesetzt ist. Bisjetzt ist mir eine glatte Verseifung des beschriebenen Imidonitrils nicht gelungen.

*o*-Methoxyphenylanilidessigsäurenitril,



F. Tiemann<sup>1)</sup> hat neuerdings im Verein mit einigen seiner Schüler dargethan, dass die Cyanhydrine der Aldehyde ihr Hydroxyl noch glatter gegen den Anilinrest (NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) als gegen den unveränderten Ammoniakrest (NH<sub>2</sub>) austauschen. Ich habe das Cyanhydrin des Methylsalicylaldehyds nach der gleichen Richtung untersucht.

Wenn man 1 Mol. von dem fraglichen Cyanhydrin mit 1 Mol. Anilin, in wenig Alkohol gelöst, in einer verschlossenen Selterwasserflasche etwa drei Stunden bei 100° digerirt, so theilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die obere fast farblose aus wässrigem Alkohol und die untere roth gefärbte aus dem gesuchten Anilidonitril

<sup>1)</sup> Siehe die weiter unten abgedruckten Abhandlungen von Tiemann, Tiemann und Piest und Tiemann und Stephan.

besteht. Das rothe Oel erstarrt, nachdem man es von dem verdünnten Alkohol getrennt hat, zu einer Krystallmasse. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird daraus das *o*-Methoxyphenylanilidoessigsäurenitril in farblosen, sechsseitigen, bei 61° schmelzenden Tafeln gewonnen.

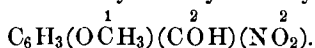
Die Verbindung ist in Alkohol und Aether leicht löslich und unlöslich in Wasser.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		pCt.
	I.	II.	I.	II.	
C <sub>15</sub>	180	75.63	75.51	—	»
H <sub>14</sub>	14	5.84	6.01	—	»
N <sub>2</sub>	28	11.76	—	11.81	»
O	16	6.77	—	—	»
	238	100.00.			

Bei den Versuchen, das beschriebene Anilidonitril mit concentrirten und verdünnten Säuren zu verseifen, trat stets starke Verharzung ein, und ist es mir bisjetzt nicht gelungen, das demselben entsprechende Amid, sowie die correspondirende Säure zu isoliren. Immerhin bestätigen meine Beobachtungen die früher erwähnte Erfahrung, dass die Hydroxylgruppe der Aldehydcyanhydrine sich glatter gegen den Anilinrest (NH C<sub>6</sub> H<sub>5</sub>) als gegen einen unveränderten Ammoniakrest (NH<sub>2</sub>) austauschen lässt.

#### Nitromethylsalicylaldehyd,



Bereits Perkin<sup>1)</sup> erwähnt eine nitrirte, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Methylsalicylaldehyd bereitete Verbindung, hat dieselbe jedoch nicht näher charakterisirt. Wenn man Methylsalicylaldehyd in rauchender Salpetersäure löst und die Lösung in Wasser giesst, so scheidet sich alsbald ein krystallinischer Körper ab, welcher durch Umkrystallisiren aus Wasser in feinen, weissen, bei 88° schmelzenden Nadeln erhalten wird.

Die Substanz ist in Alkohol und Aether leicht und in Wasser schwer löslich. Sie ist ein Mononitromethylsalicylaldehyd, wie die nachstehenden, bei der Analyse derselben erhaltenen Zahlen zeigen:

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		pCt.
	I.	II.	I.	II.	
C <sub>8</sub>	96	53.03	53.23	—	»
H <sub>7</sub>	7	3.87	4.25	—	»
N	14	7.74	—	8.12	»
O <sub>4</sub>	64	35.36	—	—	»
	181	100.00.			

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXLV, 305.

Weitere Versuche werden zur Zeit im Berl. Univ.-Laborat. angestellt, um die relative Stellung der Nitrogruppe in dieser Verbindung, sowie ihre Beziehungen zu den zuletzt von Mazzara<sup>1)</sup> untersuchten beiden Mononitroderivaten des Salicylaldehyds zu ermitteln.

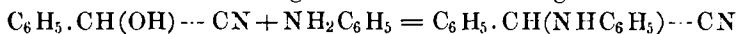
**412. Ferd. Tiemann und K. Piest: Ueber Phenylanilidoessigsäure, ihr Amid und Nitril.**

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXXVI; vorgetragen in der Sitzung vom 12. Juni von Hrn. Tiemann.)

Vor einiger Zeit haben wir mitgetheilt<sup>2)</sup>, dass bei der Einwirkung von Methylamin auf Benzaldehydcyanhydrin (Mandelsäurenitril) das Nitril des Phenylsarkosins:  $C_6H_5 \cdot CH(NHCH_3) \text{---} CN$ , entsteht, und dass daraus das entsprechende Amid, sowie das Phenylsarkosin selbst,  $C_6H_5 \cdot CH(NHCH_3) \text{---} COOH$ , ohne Schwierigkeit bereitet werden können. Wir haben gleichzeitig angeführt, dass die Einwirkung von Methylamin auf Benzaldehydcyanhydrin nicht mehr so leicht und vollständig wie die des Ammoniaks erfolgt, dass das Dimethylamin noch träger reagirt, dass aber durch Digeriren von Benzaldehydcyanhydrin mit Anilin unschwer eine schön krystallisirte Verbindung erhalten werden kann. Wir berichten heute über die Resultate, welche wir bei der Untersuchung dieser Substanz erhalten haben.

Phenylanilidoessigsäurenitril,  $C_6H_5 \cdot CH(NHC_6H_5) \text{---} CN$ .

Dasselbe bildet sich glatt nach der Gleichung:



+ H<sub>2</sub>O,

wenn man gleiche Moleküle von Benzaldehydcyanhydrin und Anilin, in wenig Alkohol gelöst, in einer verschlossenen Selterwasserflasche zwei Stunden auf 100° erhitzt. Man fügt dem Reactionsproducte Wasser hinzu, welches eine röthlich gefärbte Krystallmasse abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird das Phenylanilidoessigsäurenitril im reinen Zustande gewonnen. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, schwierig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich aber in siedendem Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin. Die Verbindung schmilzt bei 85°, sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, weissen Nadeln, aus absolutem Alkohol in derben Prismen.

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 1876, 460.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1982.