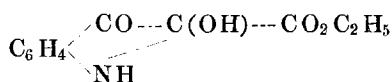


639. Adalbert Rössing: Beobachtungen über innere Condensationen bei Abkömmlingen des Salicylaldehyds.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXV; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Die inneren Condensationen, welche man bisher bei orthohydroxy- lirten und orthoamidirten aromatischen Verbindungen beobachtet hat, sind immer in der Weise erfolgt, dass unter Abspaltung von Wasser, Essigsäure u. s. f. eine in der Orthobeziehung zu dem Wasser- bezw. Ammoniakrest stehende Atomgruppe in Verbindung mit dem Sauerstoffatom des ersteren, resp. dem Stickstoffatom des letzteren getreten ist. Die Producte dieser inneren Condensationen sind Verbindungen, in deren Molekülen nach unseren gegenwärtigen Anschauungen zwei ringförmig angeordnete Atomgruppen mit zwei gemeinsamen Kohlenstoffatomen angenommen werden müssen. Die eine dieser Atomgruppen enthält die sechs Kohlenstoffatome des Benzolrings; als integrierende Glieder der zweiten geschlossenen Atomkette, welche im Folgenden als Seitenring bezeichnet werden soll, sind ausser den erwähnten gemeinsamen beiden Kohlenstoffatomen zur Zeit Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelatome beobachtet worden. So finden sich z. B. ausserhalb des Benzolkerns im Seitenring Atome von Kohlenstoff und Stickstoff in den Körpern der Indigruppe und den Verbindungen der Chinolinreihe, sowie in den sogenannten Anhydroverbindungen, d. h. den Condensationsproducten, welche aus organischen Säuren und in benachbarter Stellung diamidirten aromatischen Substanzen entstehen, Atome von Kohlenstoff und Sauerstoff in den Cumarinen, Atome von Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff in den Condensationsproducten aus Orthoamidophenol und organischen Säuren, Atome von Stickstoff, Kohlenstoff und Schwefel in den Condensationsproducten aus Orthoamidothiophenol und organischen Säuren, u. s. f.

Wenn die genannten Verbindungen unter der Einwirkung starker chemischer Agentien zersetzt werden, so erfolgt die Sprengung der Seitenringe nicht immer an der nämlichen Stelle, an welcher die Schliessung stattgefunden hat. Es ist dies besonders von einigen Verbindungen der Indigruppe und Gliedern der Chinolinreihe nachgewiesen worden. So wird z. B. durch Oxydationsmittel unter geeigneten Bedingungen der Indoxanthinsäureäthyläther ¹⁾:



¹⁾ A. Baeyer, diese Berichte XV, 778.

in Aethyloxalylanthranilsäure: $C_6H_4 \begin{array}{l} \swarrow \text{CO}_2H \\ \text{NH} \dots \text{CO} \dots \text{CO}_2 C_2H_5, \end{array}$

das Methylketol ¹⁾: $C_6H_4 \begin{array}{l} \swarrow \text{CH}=\text{C} \dots \text{CH}_3 \\ \text{NH} \end{array}$

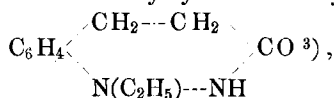
in Acetantranilsäure: $C_6H_4 \begin{array}{l} \swarrow \text{CO}_2H \\ \text{NH} \dots \text{CO} \dots \text{CH}_3, \end{array}$ und

das α -Methylcholin (Chinaldin) ²⁾: $C_6H_4 \begin{array}{l} \swarrow \text{CH}=\text{CH} \\ \text{N} \dots \text{C} \dots \text{CH}_3 \end{array}$

ebenfalls in Acetantranilsäure: $C_6H_4 \begin{array}{l} \swarrow \text{CO}_2H \\ \text{NH} \text{CO} \dots \text{CH}_3 \end{array}$ umgewandelt.

Diese Spaltungen deuten darauf hin, dass man zu aromatischen Verbindungen mit Seitenringen (geschlossenen, seitlichen Atomketten) auch gelangen kann, indem man eine Atomgruppe, welche an einem direct mit dem Benzolkern verbundenen Stickstoff- bzw. Sauerstoffatom haftet, in Wechselwirkung mit einer in der Orthobeziehung zu dem betreffenden Stickstoff- resp. Sauerstoffatom stehenden Seitenkette bringt. Ist diese Vermuthung eine zutreffende?

Es ist bekannt, dass die geschlossenen seitlichen Atomketten der bei inneren Condensationen aus orthoamidirten oder orthohydroxylierten aromatischen Substanzen entstehenden Verbindungen als integrirende Glieder in der Regel fünf oder sechs mehrwerthige Atome enthalten. Diese Regel ist, wie es scheint, nicht ohne Ausnahmen. Eine solche Ausnahme bildet z. B. das Aethylhydrazocarbostyryl:



dessen Seitenring der mitgetheilten Formel nach sieben Glieder, fünf Kohlenstoffatome und zwei Stickstoffatome, enthält.

Wenn Abkömmlinge orthoamidirter und orthohydroxyliert aromatischer Substanzen von der oben erwähnten Zusammensetzung sich überhaupt zu inneren Condensationen herleihen, so ist in besonderer Weise die Möglichkeit gegeben, dass dabei Verbindungen entstehen, deren Seitenringe mehr als fünf bzw. sechs Glieder enthalten.

Können nun auf diesem Wege thatsächlich Verbindungen mit vielgliedrigen Seitenringen dargestellt werden?

Auf Anregung von Herrn Prof. Tiemann habe ich Versuche ausgeführt, welche zumal darauf abzielen, einen Beitrag zur Beantwortung

¹⁾ O. R. Jackson, *ibid.* XIV, 379.

²⁾ O. Döbner u. W. v. Miller, *ibid.* XV, 3077. — Viggo B. Drewsen, *ibid.* XVI, 1955.

³⁾ E. Fischer und Hans Kuzel, *diese Berichte* XVI, 1449.

der im Vorstehenden aufgeworfenen Fragen zu liefern. Ich bin von dem Salicylaldehyd ausgegangen und habe denselben in die *o*-Aldehydophenoxyessigsäure umgewandelt. Da diese, durch grosse Reactionsfähigkeit ausgezeichnete Verbindung zur Zeit noch nicht bekannt ist, habe ich zunächst ihre Eigenschaften und nächsten Abkömmlinge zu erforschen gehabt. Ich stelle die Beschreibung der betreffenden Substanzen voran und knüpfe daran eine Erörterung der bislang angestellten Versuche, um von diesen Körpern aus zu aromatischen Verbindungen mit Seitenringen zu gelangen.

I. *o*-Aldehydophenoxyessigsäure und Abkömmlinge derselben.

o-Aldehydophenoxyessigsäure: $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COH} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix} \cdot CH_2COOH$.

Monochloressigsäure wirkt auf die Natriumverbindungen von Phenol und Salicylaldehyd in analoger Weise ein. Im ersteren Falle entsteht, wie W. Heintz ¹⁾ zuerst gezeigt hat, die später von P. Giacosa ²⁾ und Fritzsche ³⁾ weiter untersuchte Phenoxyessigsäure, im letzteren *o*-Aldehydophenoxyessigsäure. Behufs Darstellung derselben wird Salicylaldehyd mit der äquivalenten Menge Monochloressigsäure auf dem Wasserbade in einer Silberschale zusammengeschmolzen und die Schmelze mit Natronlauge vom spec. Gewicht 1.2—1.3 bis zur stark alkalischen Reaction versetzt. Das Gemisch erhitzt sich stark und erstarrt nach einiger Zeit zu einem dünnen Krystallbrei von *o*-aldehydophenoxyessigsäurem Natrium. Man erhitzt immer auf dem Wasserbade und unter fortwährendem Umrühren mit einem Pistill so lange, bis die Masse sich kaum noch kneten lässt, löst in heissem Wasser und übersättigt die Lösung nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure. Nur selten scheidet sich hierbei die Säure als gelbbraunes Oel aus, in der Mehrzahl der Fälle erhält man sie sogleich in der Form kleiner, gelblichweisser Krystallblätter, welche man aus warmem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten resultiren grosse gelbe Blätter, die bei 132° schmelzen. Dieselben sind sehr schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, schwerer in Benzol und Chloroform löslich.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₉	108	60.00	59.83
H ₈	8	4.44	4.64
O ₄	64	35.36	—
	180	100.00.	

¹⁾ Poggend. Ann. 109, 489.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 19, 396.

³⁾ Ibid. (2) 20, 267.

Die *o*-Aldehydphenoxyessigsäure sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt; ihre wässrige Lösung röthet Lackmuspapier und reducirt Fehling'sche Lösung beim Erwärmen. In der concentrirten, wässrigen Lösung der Säure erzeugen Bariumchlorid und Calciumchlorid keine Fällung, Magnesiumsulfat nach einiger Zeit einen weissen, voluminösen Niederschlag, Silbernitrat eine weisse, schwer lösliche Fällung; Bleinitrat giebt einen hellgelben, Kupfersulfat einen hellblauen Niederschlag, der von Ammoniak mit lasurblauer Farbe aufgenommen wird; Eisenchlorid giebt eine braune Fällung; Brom erzeugt in der heissen wässrigen Lösung einen schwer löslichen, weissen Niederschlag von Monobrom-*o*-aldehydphenoxyessigsäure.

Die Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze der Säure sind in Wasser sehr leicht löslich, krystallisiren jedoch gut beim starken Concentriren ihrer Lösungen. Das Silbersalz bildet grosse, concentrisch gruppirte weisse Nadeln, die sich allmählich schwärzen; ein Kochen der Lösung dieses Salzes ist wegen der leichten Reducirbarkeit desselben thunlichst zu vermeiden.

Silberbestimmung:

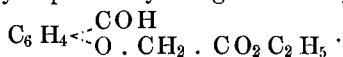
Ber. für $C_9H_7AgO_4$	Gefunden
Ag 37.63	37.44 pCt.

Die *o*-Aldehydphenoxyessigsäure besitzt neben dem Charakter einer Säure sehr deutlich ausgesprochene aldehydartige Eigenschaften. Sie reducirt Fehling'sche Lösung, sowie mit etwas Ammoniak versetzte Silberlösung beim Erwärmen und bildet mit Natriumbisulfid eine krystallinische Doppelverbindung. Die letztere erhält man, indem man *o*-Aldehydphenoxyessigsäure mit concentrirter Bisulfidlösung erwärmt, die Lösung mit Alkohol versetzt und die ausgeschiedenen weissen Krystalle aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Analyse dieser Verbindung

ergab die für die Formel: $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} \cdots \text{OH} \\ \text{OSO}_2\text{Na} \\ \text{OCH}_2\text{COOH} \end{matrix}$ berechneten

Zahlen:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₉	108	38.02	37.83	—	—
H ₉	9	3.17	3.40	—	—
O ₇	112	39.44	—	—	—
S	32	11.27	—	11.09	—
Na	23	8.10	—	—	8.23
	284	100.00			

o-Aldehydphenoxyessigsäureäthyläther:

Derselbe entsteht, indem man unter gelindem Erwärmen trocknes Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der *o*-Aldehydphenoxyessigsäure leitet. Nach dem Verdampfen des Alkohols bleibt ein gelbes, aromatisch riechendes Oel zurück, aus dem sich bald nadelförmige Krystalle abscheiden. Man presst dieselben zwischen Fliesspapier, löst sie in Aether, schüttelt die ätherische Lösung mit stark verdünnter Natronlauge und lässt den Aether verdunsten. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 114°. Sie ist unlöslich in Wasser, wird aber von Alkohol und Aether leicht, schwerer von Benzol und Chloroform aufgenommen.

Elementaranalyse:

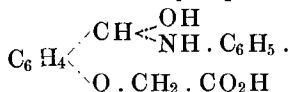
	Theorie		Versuch
C ₁₁	132	63.46	63.27
H ₁₂	12	5.77	5.88
O ₄	64	30.77	—
	208	100.00	

Monobrom-*o*-aldehydphenoxyessigsäure, C₉H₇BrO₄.

Wird die concentrirte, heisse, wässrige Lösung der *o*-Aldehydphenoxyessigsäure mit Brom versetzt, so scheidet sich sofort ein Monobromsubstitutionsproduct derselben in weissen, seidenglänzenden Nadeln aus. Die gebromte Säure lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren und schmilzt im reinen Zustande bei 163°. Sie ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, löst sich schwer in Benzol, aber leicht in Alkohol, Aether und Chloroform.

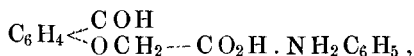
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₉	108	41.69	41.43	—
H ₇	7	2.71	3.16	—
O ₄	64	24.71	—	—
Br	80	30.80	—	30.62
	259	100.00		

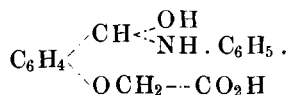
Anilinderivat der *o*-Aldehydphenoxyessigsäure,

Bei der Wechseiwirkung zwischen aromatischen Aldehyden und Anilin entstehen unter Abspaltung von Wasser bekanntlich Verbindungen, welche nach der allgemeinen Formel: R. CH:N C₆H₅ zu-

sammengesetzt sind. Die *o*-Aldehydphenoxyessigsäure verhält sich gegen Anilin abweichend von den übrigen aromatischen Aldehyden. Sie addirt nämlich bei dem Zusammentreffen mit Anilin die Elemente desselben und bildet damit eine Verbindung, welche die Eigenschaften einer Anilidosäure zeigt, d. h. mit Säuren wohlcharakterisirte Salze bildet und sich in Ammoniak und Alkalilauge bei genügend vorsichtiger Einwirkung unverändert löst. Die betreffende Verbindung ist demnach nicht das Anilinsalz der *o*-Aldehydphenoxyessigsäure:



sondern kann nur durch Anlagerung von Anilin an die Aldehydgruppe der *o*-Aldehydphenoxyessigsäure entstanden sein. Die chemische Constitution des bezüglichen Anilinderivats ist daher durch die folgende Formel:



wiederzugeben.

Das salzsaure Salz des Anilinabkömmlings, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_4$, HCl , wird leicht erhalten, indem man zu einer heissen, alkoholischen Lösung der *o*-Aldehydphenoxyessigsäure die äquivalente Menge Anilin fügt und danach schwach mit Salzsäure ansäuert. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt die neue Verbindung in hochgelben, bei $190\text{--}191^\circ$ schmelzenden Nadeln, welche sich in heissem Wasser und Alkohol lösen, von Benzol, Chloroform und Aether aber nicht aufgenommen werden.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
	I.	II.	III.	IV.	V.
C ₁₅	180	58.16	58.06	—	—
H ₁₆	16	5.17	5.22	—	—
N	14	4.52	—	4.87	—
O ₄	64	20.68	—	—	—
Cl	35.5	11.47	—	—	11.21
	309.5	100.00			

Das beschriebene salzsaure Salz löst sich in Ammoniak und Alkalilauge; es gelingt jedoch nicht, die freie Anilinverbindung aus diesen Lösungen abzuscheiden, da schon bei gelindem Erhitzen derselben Anilin abgespalten wird. Die freie Anilinverbindung erhält man dagegen leicht, indem man eine alkoholische Lösung ihres salzsauren Salzes mit der genau äquivalenten Menge Natriumalkoholat versetzt. Die Flüssigkeit wird kurze Zeit erhitzt und nach dem Erkalten behufs Abscheidung des gebildeten Kochsalzes mit Aether vermischt. Bei

dem Verdunsten der von dem Kochsalz abfiltrirten alkohol-ätherischen Lösung hinterbleibt das Anilinderivat als gelblich zähe Masse, welche bislang nicht krystallisirt hat gewonnen werden können. Sie ist daher nach ausgiebigem Trocknen bei 100° direct analysirt worden. Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wurde im Sauerstoffstrom ausgeführt, der Stickstoffgehalt konnte wegen der zähen Beschaffenheit der Substanz direct nicht ermittelt werden.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₅	180	65.93	65.76
H ₁₅	15	5.50	5.79
N	14	5.13	—
O ₄	64	23.44	—
	273	100.00	

Die Alkalisalze des Anilinderivats sind sehr unbeständige Verbindungen und zersetzen sich leicht unter Abscheidung von Anilin. Ich habe daher davon Abstand genommen, diese Salze zu isoliren. Ohne Schwierigkeit aber lässt sich das saure schwefelsaure Salz des Anilinabkömmlings, C₁₅H₁₅N₂O₄, H₂SO₄, gewinnen. Dasselbe scheidet sich ab, wenn man eine heisse, alkoholische, mit Schwefelsäure versetzte Lösung des Anilinderivats erkalten lässt; es krystallisirt in hochgelben, bei 186° schmelzenden Nadeln, welche in Alkohol, sowie heissem Wasser sich leicht lösen und in Aether, Benzol und Chloroform unlöslich sind,

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₁₅	180	48.51	48.30	—	—
H ₁₇	17	4.59	4.78	—	—
N	14	3.77	—	3.78	—
O ₈	128	34.50	—	—	—
S	32	8.63	—	—	8.41
	371	100.00			

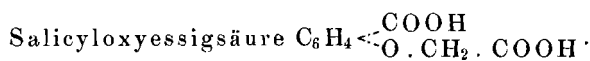
Phenylhydrazinabkömmling der *o*-Aldehydphenoxyessigsäure, C₆H₄ $\begin{matrix} \text{CH}=\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$.

Die *o*-Aldehydphenoxyessigsäure vereinigt sich mit gleicher Leichtigkeit wie andere Aldehyde unter Abspaltung von Wasser mit Phenylhydrazin. Versetzt man nämlich eine heisse wässrige Lösung von *o*-Aldehydphenoxyessigsäure mit der äquivalenten Menge salzsauren Phenylhydrazins, so trübt sich die Flüssigkeit in Folge der Abscheidung kleiner Oeltröpfchen. Diese sammeln sich bald am Boden

des Gefäßes und gestehen beim Erkalten zu einer dunkelrothbraunen, zähen Masse, welche von der Lösung mechanisch getrennt werden kann. Behufs Reinigung wird die abgeschiedene Phenylhydrazinverbindung in stark verdünnter Natronlauge gelöst und in diese Lösung Kohlensäure geleitet, so lange dadurch noch eine Fällung bewirkt wird. Aus der von ausgeschiedenen Harzen abfiltrirten Flüssigkeit fällt Salzsäure das Phenylhydrazinderivat der *o*-Aldehydphenoxyessigsäure zunächst noch als rothgelbe, zähe Masse, welche bei längerem Liegen an trockener Luft völlig erstarrt und zuletzt zu einem krystalinischen Pulver zerfällt. Die Verbindung erweicht um 60°, schmilzt aber erst bei 105° vollständig wieder. Sie ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkalilauge, Alkohol, Aether, schwer löslich in Benzol und Chloroform.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₅	180	66.67	66.34	—
H ₁₄	14	5.19	5.49	—
N ₂	28	10.37	—	10.52
O ₃	48	17.77	—	—
	<hr/>	<hr/>		
	270	100.00		



Die *o*-Aldehydphenoxyessigsäure geht bei Einwirkung oxydirender Agentien leicht in eine Dicarbonsäure: die Salicyloxyessigsäure über. Man oxydirt zweckmässig mit Chamäleonlösung, welche man so lange zu der schwach erwärmten Lösung von *o*-aldehydphenoxyessigsäurem Natrium fließen lässt, als sie dadurch noch rasch entfärbt wird. Aus der vom ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abfiltrirten Flüssigkeit fällt Salzsäure die gebildete Salicyloxyessigsäure in Gestalt weisser Nadeln. Die neue Säure ist durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht zu reinigen, sie schmilzt im reinen Zustande bei 186—187°, jedoch erheblich niedriger, solange sie noch geringe Verunreinigungen enthält. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser, Benzol und Chloroform, leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Aether.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₉	108	55.10	55.02
H ₈	8	4.08	4.14
O ₅	80	40.82	—
	<hr/>	<hr/>	
	196	100.00	

Die Salicyloxyessigsäure verhält sich gegen Bromwasser wesentlich verschieden von der *o*-Aldehydphenoxyessigsäure. Während aus wässrigen Lösungen der letzteren Verbindung durch das genannte Agens sofort ein Bromsubstitutionsproduct gefällt wird, kann man wässrige Lösungen von Salicyloxyessigsäure längere Zeit mit Bromwasser erwärmen, ohne dass ein schwer lösliches Bromderivat derselben entsteht. In der mit Ammoniak neutralisirten, concentrirten, wässrigen Lösung der Salicyloxyessigsäure erzeugen Bariumchlorid und Calciumchlorid keine Fällung, Bleinitrat einen schwer löslichen, weissen, Kupfersulfat einen hellblauen Niederschlag, der von Ammoniak mit lasurblauer Farbe aufgenommen wird; Silbernitrat bringt darin eine weisse, in vielem Wasser lösliche Fällung hervor.

Die salicyloxyessigsäuren Salze der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle, durch directe Vereinigung der betreffenden Basen mit der Säure zu erhalten, sind in Wasser leicht löslich, krystallisiren jedoch gut nach starkem Concentriren ihrer Lösungen.

Eine Silberbestimmung im Silbersalz ergab die von der Formel $C_9H_6Ag_2O_5$ verlangten Werthe:

	Berechnet	Gefunden
Ag	52.68	52.54 pCt.

Aether der Salicyloxyessigsäure.

Ein nach der Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO}_2H \\ \diagdown \\ O \end{matrix} . C H_2 \text{---} C O_2 C_2 H_5$ zusammengesetzter Monoäthyläther der Salicyloxyessigsäure lässt sich voraussichtlich leicht durch Oxydation des von mir beschriebenen *o*-Aldehydphenoxyessigsäureäthyläthers erhalten. Die damit isomere, nach der

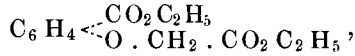
Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO}_2 C_2 H_5 \\ \diagdown \\ O \end{matrix} \text{---} C O_2 H$ zusammengesetzte Verbindung wird vielleicht bei der partiellen Aethylirung der Salicyloxyessigsäure entstehen. Ich habe diese Verbindungen noch nicht dargestellt, erwähne sie aber trotzdem, um darauf aufmerksam zu machen, dass beide unzweifelhaft verschieden von der von M. Senff¹⁾ durch Einwirkung von Monochloressigsäureäther auf salicylsaures Natrium gewonnenen, als salicylglycolsaures Aethyl bezeichneten Verbindung sein werden, welche letzterer ihrer Darstellungsweise nach die durch die Formel: $C_6H_4 \begin{matrix} 1 \\ | \\ (OH) \end{matrix} \text{---} \begin{matrix} 2 \\ | \\ CO_2 \end{matrix} C H_2 \text{---} C O_2 C_2 H_5$ veranschaulichte Zusammensetzung zukommen muss.

Ich bezeichne die obigen Körper absichtlich als Abkömmlinge der Oxyessigsäure und nicht als Glycolsäurederivate, um möglichst durch

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CCVIII, 273.

Namen, welche bisher noch nicht auf Verbindungen anderer Zusammensetzung angewandt worden sind, anzudeuten, dass die von mir beschriebenen Substanzen verschieden von bereits bekannten aromatischen Derivaten der Glycolsäure sind.

Salicyloxyessigsäurediäthyläther,



entsteht durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in die erwärmte alkoholische Lösung der Salicyloxyessigsäure. Man verjagt einen Theil des Alkohols durch Verdampfen, versetzt mit Wasser und etwas verdünnter Natronlauge und schüttelt mit Aether aus. Nach dem Verdunsten desselben bleibt ein schwach aromatisch riechendes, helles Oel zurück, welches sich weder krystallisiren noch unzersetzt destilliren lässt. Um die Bildung des Diäthyläthers zu constatiren, habe ich denselben in das correspondirende Diamid umgewandelt.

Salicyloxyessigsäurediamid, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CONH}_2 \\ \text{O} \end{array} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2,$

resultirt beim Erhitzen des Salicyl-glycolsäurediäthyläthers mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° und scheidet sich beim Erkalten der heissen Lösung in langen, hellgelben Nadeln aus, die bei 158° schmelzen. Die Verbindung löst sich nicht in kaltem, ziemlich schwer in heissem Wasser, leicht in heissem, schwerer in kaltem Alkohol, schwer in Aether und Benzol, leicht in Chloroform.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₉	108	55.67	55.44	—
H ₁₀	10	5.16	5.31	—
O ₃	48	24.74	—	—
N ₂	28	14.43	—	14.75
	194	100.00		

o-Cumaroxyessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \text{O} \end{array} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$

Wird ein Theil *o*-Aldehydphenoxyessigsäure mit 5 — 6 Theilen Essigsäureanhydrid und drei Theilen wasserfreien Natriumacetats in einem mit Luftkühlrohr versehenen, kleinen Kölbchen 1½—2 Stunden lang im gelinden Sieden erhalten, die noch heisse Lösung sodann in Wasser gegossen, mit Natronlauge übersättigt und filtrirt, so scheiden sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nach einiger Zeit gelbe

Krystallnadeln aus, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können und bei 190° schmelzen.

Die betreffende Verbindung ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, ebenso in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Chloroform löslich und eine starke Säure.

In der mit Ammoniak neutralisirten, concentrirten, wässerigen Lösung der Säure erzeugen Barium- und Calciumchlorid keine Fällungen, Magnesiumsulfat nach einiger Zeit einen weissen Niederschlag, ebenso Silbernitrat und Bleiacetat. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt die Säure unzersetzt.

Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse ist ersichtlich, dass die *o*-Aldehydphenoxyessigsäure unter der Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in die *o*-Cumaroxyessigsäure, d. i. ein Derivat der Zimmtsäure übergeht.

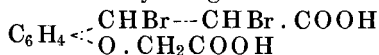
	Theorie		Versuch
C ₁₁	132	59.46	59.40
H ₁₀	10	4.50	4.72
O ₅	80	36.04	—
	222	100.00	

Die Silberbestimmung in dem schwer löslichen Silbersalz ergab:

Ber. für C ₁₁ H ₈ Ag ₂ O ₅	Gefunden
Ag 49.54	49.62 pCt.

Die *o*-Cumaroxyessigsäure sollte durch Erhitzen mit Natriumamalgam und Wasser in die *o*-Hydrocumaroxyessigsäure C₆H₄(CH₂¹. CH₂. CO₂H)(OCH₂². CO₂H) umgewandelt werden. Die *o*-Cumaroxyessigsäure wird unter den angegebenen Bedingungen in der That leicht verändert; aus der bei der obigen Behandlung erhaltenen alkalischen Flüssigkeit scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure eine ölige Säure, voraussichtlich die betreffende Hydrosäure ab, welche sich in Wasser leichter löst als die *o*-Cumaroxyessigsäure. Ich habe dieselbe bislang nicht krystallisirt erhalten und daher nicht weiter untersucht.

o-Cumaroxyessigsäuredibromid,



Dass in der soeben beschriebenen *o*-Cumaroxyessigsäure in der That ein Zimmtsäureabkömmling vorliegt, erhellt aus ihrem Verhalten gegen Brom.

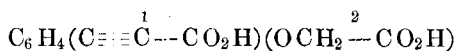
Wird nämlich *o*-Cumaroxyessigsäure auf einem Uhrglase in einem verschlossenen Gefäss 2—3 Tage lang unter Abhaltung des Lichtes Bromdämpfen ausgesetzt, so geht sie unter Addition von zwei Atomen

Brom in ein Product über, welches selbst in heissem Wasser schwer löslich ist und aus diesem Lösungsmittel beim Erkalten in weissen, bei 219—220° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Aether und schwer löslich in Benzol und Chloroform. In der mit Ammoniak neutralisirten wässerigen Lösung erzeugen Bariumchlorid und Calciumchlorid keinen Niederschlag, Bleinitrat und Silbernitrat weisse, schwer lösliche Niederschläge; Kupfersulfat ruft eine hellblaue Fällung hervor.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₁	132	34.55	34.31	—
H ₁₀	10	2.62	2.85	—
O ₂	80	20.94	—	—
Br ₂	160	41.89	—	41.57
	382	100.00		

Das *o*-Cumaroxyessigsäuredibromid geht in eine bromfreie Säure, wahrscheinlich die *o*-Propiolphenoxyessigsäure



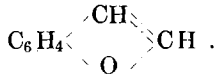
über, wenn man es in alkoholischer Kalilauge löst und die Lösung längere Zeit erhitzt. Wenn man den Alkohol verjagt, den Rückstand in Wasser aufnimmt und die wässrige Lösung mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich die neue Säure in gelblich gefärbten, kleinen Krystallen aus, welche nach dem Trocknen bei 208° schmelzen. Ich habe von der betreffenden Verbindung bis jetzt nur geringe Mengen erhalten und daher von der weiteren Untersuchung derselben vorläufig Abstand genommen.

II. Versuche zur Darstellung von aromatischen Verbindungen mit Seitenringen aus den im Vorhergehenden beschriebenen Substanzen.

Die bislang angestellten Versuche, um durch Erhitzen der *o*-Aldehydphenoxyessigsäure, sowie der Salicyloxyessigsäure für sich allein oder mit concentrirter Schwefelsäure bezw. Phosphorsäure eine innere Condensation herbeizuführen, d. h. unter Abspaltung von Wasser, Kohlensäure und Wasser u. s. f. die beiden Seitenketten dieser Verbindungen zu geschlossenen Atomketten zu vereinigen, sind bis jetzt gescheitert. Die betreffenden Verbindungen werden dabei entweder überhaupt nicht verändert, sublimiren z. B. unzersetzt, oder erleiden tiefgreifende Umwandlungen. Von der *o*-Aldehydphenoxyessigsäure ausgehend, gelangt man jedoch zum Ziel, wenn man als Condensationsmittel Natriumacetat und Essigsäureanhydrid anwendet.

Bildung von Cumaron $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH \\ \diagdown \\ O \end{array} CH$ aus *o*-Aldehydophenoxyessigsäure.

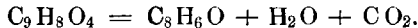
Bei der Darstellung von *o*-Cumaroxyessigsäure aus *o*-Aldehydophenoxyessigsäure mittelst der Natriumacetat-Essigsäureanhydrid-Reaction fiel es mir wiederholt auf, dass bei Anwendung überschüssigen Natriumacetats und bei rascher Steigerung der Temperatur des Reactionsgemisches nicht nennenswerthe Ausbeuten an *o*-Cumaroxyessigsäure erhalten wurden. Wenn man ein Gemisch aus 1 Theil *o*-Aldehydophenoxyessigsäure, 5 Theilen Essigsäureanhydrid und 4—5 Theilen wasserfreien Natriumacetats rasch zum Sieden erhitzt, das Sieden ca. 3 Stunden andauern lässt, die Flüssigkeit danach in kaltes Wasser giesst, mit Natronlauge übersättigt und durch die Flüssigkeit, ohne sie zu filtriren, sodann einen Strom von Wasserdämpfen leitet, so destillirt mit den letzteren ein helles Oel, welches sich unter dem in der Vorlage angesammelten Wasser am Boden des Gefässes absetzt und entweder mechanisch abgetrennt oder durch Ausschütteln der in der Vorlage befindlichen Flüssigkeit mit Aether gewonnen werden kann. Das Oel siedet nach dem Trocknen über Chlorcalcium constant bei 170° und zeigt den Geruch, sowie alle übrigen Eigenschaften des von R. Fittig und C. Ebert¹⁾ dargestellten Cumarons:



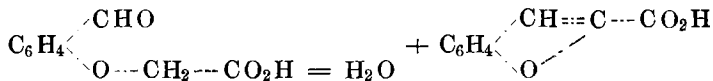
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₈	96	81.34	81.07
H ₆	6	5.09	5.20
O	16	13.57	—
	118	100.00	

Dasselbe bildet sich aus der *o*-Aldehydophenoxyessigsäure nach der Gleichung:



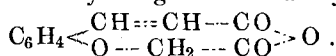
Das Gemisch von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid nimmt mithin keinerlei Antheil an der Reaction, sondern wirkt bei der Darstellung des Cumarons aus *o*-Aldehydophenoxyessigsäure ausschliesslich als Wasser entziehendes Mittel. Wahrscheinlich entsteht nach der Gleichung:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CCXVI, 169.

zunächst Wasser und Cumarilsäure, welche letztere unter den von mir innegehaltenen Bedingungen sich rasch in Cumaron und Kohlensäure zu spalten scheint, wenigstens ist es mir bislang nicht gelungen, die Cumarilsäure unter den Producten der Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf *o*-Aldehydphenoxyessigsäure aufzufinden. Nach den gegebenen Erläuterungen braucht kaum noch besonders hervorgehoben zu werden, dass bei dieser Einwirkung immer zwei Reactionen neben einander verlaufen, von denen die eine zur Bildung von *o*-Cumaroxyessigsäure, die zweite zur Bildung von Cumaron führt. Je nachdem man grössere oder geringere Mengen wasserfreien Natriumacetats anwendet, und je nachdem man die Temperatur rasch oder allmählich steigert, wird vorwiegend die eine oder die andere Verbindung gebildet.

o-Cumaroxyessigsäureanhydrid,



Besser als mit der Salicyloxyessigsäure ist es mir bei der *o*-Cumaroxyessigsäure gelungen, die Seitenketten derselben unter Wasserabspaltung zu einer geschlossenen Atomkette zu vereinigen.

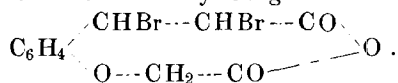
Wenn man die Auflösung von *o*-Cumaroxyessigsäure in concentrirter Phosphorsäure einige Minuten lang erhitzt, so färbt die Flüssigkeit sich gelb und gleichzeitig tritt ein zimmtartiger Geruch auf. Bei dem Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei, aus welchem die gesammte Menge der darin vorhandenen Phosphorsäure durch Auswaschen mit kaltem Wasser leicht entfernt werden kann. Die auf dem Filter zurückbleibende Krystallmasse wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder verdünntem Alkohol in reinem Zustande gewonnen. Die reine Verbindung schmilzt bei 176°, riecht, namentlich beim Erhitzen, eigenthümlich zimmtartig, löst sich leicht in Alkohol, sowie Aether, schwer in siedendem Wasser und wird durch andauerndes Kochen mit Wasser, sowie durch Erhitzen mit Alkalilauge in *o*-Cumaroxyessigsäure zurückverwandelt.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen zeigen, dass die betreffende Substanz ein Anhydrid der *o*-Cumaroxyessigsäure ist, welchem seiner Bildungsweise und seinen Eigenschaften nach die oben angeführte Constitutionsformel zukommen muss.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₁	132	64.71	64.41
H ₈	8	3.92	4.01
O ₄	64	31.37	—
	204	100.00	

Dibromid des *o*-Cumaroxyessigsäureesoanhydrids,



Das *o*-Cumaroxyessigsäureesoanhydrid nimmt leicht zwei Atome Brom auf, wenn man es in einem geschlossenen, trockenen Raume der Einwirkung von Bromdämpfen aussetzt. Das entstandene Bromadditionsproduct wird durch Auflösen in Alkohol und Fällen dieser Lösung mit Wasser gereinigt. Es wird so in orangegelben Nadeln erhalten, welche gegen 213° schmelzen. Die Verbindung löst sich nicht in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, schwer in Benzol und Chloroform und leicht in Alkohol und Aether.

Die Elementaranalyse ergab Werthe, welche genau auf die oben angeführte Formel stimmen:

	Theorie		Versuch	
C ₁₁	132	36.26	35.98	—
H ₈	8	2.20	2.52	—
O ₄	64	17.58	—	—
Br ₂	160	43.96	—	43.72
	<hr/>	<hr/>		
	364	100.00		

Die beiden zuletzt angeführten Verbindungen enthalten in den Seitenringen neun zu einer geschlossenen Kette vereinigte Atome und zwar als Glieder dieser Kette 7 Kohlenstoff- und zwei Sauerstoffatome.

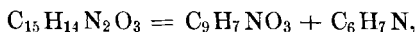
Es wird voraussichtlich gelingen, auch die den beschriebenen Anhydriden entsprechenden Imide zu erhalten und so aromatische Verbindungen mit Seitenringen zu erzeugen, deren Glieder aus 7 Kohlenstoffatomen, 1 Stickstoffatom und 1 Sauerstoffatom bestehen. Es hat mir bislang an Ausgangsmaterial gefehlt, um den Versuch zur Darstellung dieser Verbindungen zu machen.

Condensationsproduct aus dem Phenylhydrazinabkömmling der *o*-Aldehydphenoxyessigsäure.

Empirische Formel: C₉H₇N₃O₃.

Wenn man das früher beschriebene Phenylhydrazinderivat der *o*-Aldehydphenoxyessigsäure in concentrirter Schwefelsäure auflöst und die Lösung gelinde erwärmt, so färbt sie sich dunkelroth. Wasser scheidet aus dieser Lösung eine blaugrüne, amorphe Substanz ab, welche sich in Alkohol mit tief blaugrüner Farbe und in Alkalilauge mit kirschrother Farbe löst. Aus der alkoholischen Lösung fällt Aether die Verbindung in blaugrünen Flocken, welche beim Trocknen zu einem harten, fast schwarzen, glänzenden, bei 108°

schmelzenden Pulver zerfallen. Der Körper ist unlöslich in Wasser, Aether, Chloroform und Benzol, leicht löslich aber in Alkohol und Alkalilauge. Diese Lösungen zeigen die bereits erwähnten Farben. Nach der damit angestellten Elementaranalyse ist die Verbindung nach der empirischen Formel $C_9H_7NO_3$ zusammengesetzt und mithin aus dem Phenylhydrazinderivat der *o*-Aldehydphenoxyessigsäure nach der Gleichung:



d. i. unter Abspaltung von Anilin entstanden. In der That konnte in der von dem ausgeschiedenen blaugrünen Farbstoff abfiltrirten, schwefelsauren Lösung Anilin, allerdings nur in geringer Menge nachgewiesen werden. Es rührt dies voraussichtlich davon her, dass das abgespaltene Anilin durch die concentrirte Schwefelsäure zum grösseren Theil alsbald in Sulfanilsäure umgewandelt worden ist.

Elementaranalyse des blaugrünen Farbstoffs:

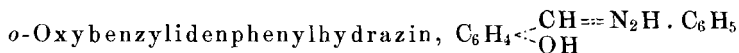
	Theorie		Versuch	
C ₉	108	61.03	61.20	—
H ₇	7	3.95	4.40	—
N	14	7.91	—	7.54
O ₃	48	27.11	—	—
	177	100.00		

Ob die Formel $C_9H_7NO_3$ in der That die Molekularformel des blaugrünen Farbstoffs ist, und welche chemische Constitution demselben zukommt, habe ich zur Zeit noch nicht näher erforscht.

Aus den mitgetheilten Versuchen erhellt jedoch mit Sicherheit, dass bei der Bildung des Farbstoffs eine innere Condensation zwischen dem am Benzolkern haftenden Rest der Glycolsäure $O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ und dem mit der in der Orthobeziehung dazu stehenden Methenylgruppe verbundenen Rest des Phenylhydrazins $N_2HC_6H_5$ stattfindet.

Der Nachweis, dass dem so ist, lässt sich noch auf anderem Wege führen. Man kann zu dem betreffenden Farbstoff auch von dem Phenylhydrazinderivat des Salicylaldehyds aus gelangen.

Das letztere ist bereits von E. Fischer¹⁾ dargestellt und kurz beschrieben worden. Die Eigenschaften desselben sollen im Folgenden etwas ausführlicher dargelegt werden.



Zur Darstellung desselben empfiehlt E. Fischer, den in Wasser suspendirten Salicylaldehyd mit einem Ueberschuss einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und essigsäurem Natrium zu schütteln und

¹⁾ Diese Berichte XVII, 575.

die nach kurzer Zeit entstehende, schwachgelbe, feste Masse aus heissem Alkohol umzukrystallisiren. Die Verbindung lässt sich im reinen Zustande leichter noch auf folgende Weise erhalten:

Man löst Salicylaldehyd in der drei- bis vierfachen Menge absoluten Alkohols und fügt eine alkoholische Lösung der äquivalenten Menge Phenylhydrazins langsam und unter Umschütteln hinzu. Das Gemisch erwärmt sich, es tritt in Folge von Krystallausscheidung bald Trübung ein und nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Die auf einem Filter gesammelte Substanz wird aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten scheiden sich gelbe Nadeln ab, die bei 142—143° schmelzen. Aus stark verdünntem Alkohol krystallisirt der Körper in Blättern. Er ist unlöslich in kaltem, etwas löslich und zwar ohne Zersetzung in viel kochendem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether, Benzol, heisser Salzsäure und Natronlauge, fast unlöslich in Ammoniak, sehr leicht löslich in Chloroform, sowie in Schwefelsäure, hieraus sowie aus seiner alkoholischen Lösung durch Wasser fällbar. Die Verbindung lässt sich nicht unzersetzt destilliren.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₃	156	73.58	73.47	—
H ₁₂	12	5.66	5.64	—
N ₂	28	13.21	—	13.26
O	16	7.55	—	—
	212	100.00		

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure spaltet sich der Körper unter theilweiser Verharzung in seine Componenten. Mit Natrium bildet er die Verbindung $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{---} \\ \text{ONa} \end{matrix} = N_2H \cdot C_6H_5$, welche durch Auflösen der äquivalenten Menge metallischen Natriums in der Lösung des Oxybenzylidenphenylhydrazins in absolutem Alkohol und Abdunsten des Lösungsmittels als rothgelbe, zähe Masse erhalten werden kann.

Bildung des blaugrünen nach der empirischen Formel $C_9H_7NO_3$ zusammengesetzten Farbstoffs aus *o*-Oxybenzylidenphenylhydrazin und Monochloressigsäure.

Durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf die Natriumverbindung des *o*-Oxybenzylidenphenylhydrazins sollte der Phenylhydrazinabkömmling der *o*-Aldehydphenoxyessigsäure zu erhalten sein. Bei gelindem Erhitzen beider Verbindungen tritt eine Reaction

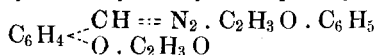
in dem gewünschten Sinne nicht ein. Steigert man aber die Temperatur, oder besser, erhitzt man ein Gemisch aus gleichen Molekülen von *o*-Oxybenzylidenphenylhydrazin und Monochloressigsäure im geschlossenen Rohre einige Zeit auf 100°, so geseht die Schmelze zu einer blaugrünen Masse. Aus derselben lässt sich unschwer ein blaugrüner Farbstoff isoliren, welcher alle Eigenschaften der früher beschriebenen Verbindung zeigt. Es kann mithin kein Zweifel darüber obwalten, dass, abgesehen von der vom Salicylaldehyd herkommenden Gruppe

$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH \\ \diagup \\ O \end{array} \right\rangle$, bei der Bildung des Farbstoffes Reste sowohl des Phenylhydrazins als auch der Glycolsäure betheilt sind.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche zeigen, dass es ohne Schwierigkeit gelingt, einen am Benzolkern haftenden Rest der Glycolsäure, $---OCH_2---CO_2H$, in Wechselwirkung mit einer in der Orthobeziehung dazustehenden Atomgruppe zu versetzen, und dass dabei innere Condensationen stattfinden, welche zur Bildung aromatischer Verbindungen mit Seitenringen führen. Die von mir nachgewiesene Bildung des *o*-Cumaroxyessigsäureanhydrids und seines Dibromadditionsproductes weist von Neuem darauf hin, dass aromatische Verbindungen existenzfähig sind, deren Seitenringe mehr als fünf bzw. sechs Glieder enthalten.

Ich bin mir wohl bewusst, nur eine kurze Strecke des an der Spitze dieser Mittheilung bezeichneten Weges zurückgelegt und demgemäss die gestellten Aufgaben keineswegs erschöpfend behandelt zu haben. Meine Versuche eröffnen jedoch die Aussicht, dass der betreffende Weg noch zu mannichfaltig verschiedenen Condensationsproducten führen wird. Die auf Darstellung derartiger Verbindungen abzielenden Versuche sollen daher nach der bezeichneten Richtung im hiesigen Laboratorium fortgesetzt und möglichst auch auf orthoamidirte aromatische Verbindungen ausgedehnt werden, welche einen mit dem Stickstoff des Ammoniakrestes verbundenen Rest der Essigsäure: $---CH_2---CO_2H$, enthalten.

Die bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Phenylhydrazinderivat der *o*-Aldehydphenoxyessigsäure beobachtete innere Condensation hat mich zu einigen weiteren Versuchen veranlasst, um, ausgehend von dem *o*-Oxybenzylidenphenylhydrazin, durch Abspaltung von Anilin aus den Abkömmlingen desselben condensirte aromatische Verbindungen zu erzeugen. Diese Versuche haben bislang völlig klare Ergebnisse nicht geliefert; ich habe aber bei dieser Gelegenheit einige Derivate des *o*-Oxybenzylidenphenylhydrazins eingehender studirt, welche ich mir erlaube, im Anschluss an die vorstehende Mittheilung zu beschreiben.

III. *Abkömmlinge des o-Oxybenzylidenphenylhydrazins.*Diacetyl-*o*-Oxybenzylidenphenylhydrazin

Wird *o*-Oxybenzylidenphenylhydrazin (ca. 1 Mol.) mit Essigsäureanhydrid (etwas mehr als 1 Mol.) am Rückflusskühler etwa eine Stunde lang im gelinden Sieden erhalten und die rothbraune Lösung alsdann in kaltes Wasser gegossen, so scheidet sich nach einiger Zeit eine weisse, körnige Substanz aus, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in Nadeln, und bei langsamer Verdunstung der alkoholischen Lösung in grossen Prismen erhalten wird.

Der Körper schmilzt bei 133°, löst sich ziemlich leicht in Benzol, heissem Alkohol, sehr leicht in Aether und Chloroform, leicht in heisser Salzsäure, schwer in heisser Natronlauge, noch schwerer in Ammoniak; in Wasser ist er ganz unlöslich. Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse erhellt, dass die beschriebene Verbindung durch Austausch von zwei Wasserstoffatomen des *o*-Oxybenzylidenphenylhydrazins gegen zwei Acetylgruppen entstanden ist. Sie ist mithin als Diacetyl-*o*-Oxybenzylidenphenylhydrazin zu bezeichnen und nach der oben mitgetheilten Formel zusammengesetzt.

Elementaranalyse:

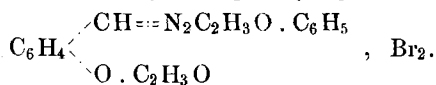
	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₇	204	68.92	68.74	—
H ₁₆	16	5.40	5.53	—
N ₂	28	9.46	—	9.45
O ₃	48	16.22		
	296	100.00		

Unterwirft man das Diacetyl-*o*-Oxybenzylidenphenylhydrazin der trocknen Destillation, so geht um 260° unter gleichzeitiger Entwicklung rothgelber Dämpfe ein in der Vorlage nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrendes, stark nach Essigsäure riechendes Oel über, und in der Retorte bleibt eine ziemlich erhebliche Quantität einer kohligen Masse zurück. Wenn man das Destillat in Aether löst und die ätherische Lösung mit wässrigem Ammoniak schüttelt, so werden an das letztere Essigsäure und Phenol abgegeben. Verdunstet man danach die ätherische Lösung, so hinterbleibt eine rothgelbe Krystallmasse. Dieser kann durch Kochen mit Wasser unschwer Acetanilid entzogen werden, welches sich bei dem Erkalten der wässrigen Lösung in grossen, bei 113° schmelzenden Krystallblättern ausscheidet.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₈	96	71.11	70.89	—
H ₉	9	6.67	6.74	—
N	14	10.37	—	10.50
O	16	11.85	—	—
	135	100.00		

Bei dem Auskochen der erwähnten rothgelben Krystallmasse mit Wasser hinterbleibt eine rothe, amorphe, stark stickstoffhaltige Substanz, welche sich leicht in verdünnter Natronlauge löst und aus dieser Lösung durch Salzsäure in gelben, bei dem Trocknen zu einem dunkeln Pulver zerfallenden Flocken gefällt wird. Der stickstoffhaltige Körper kann keine sehr hochmoleculare Verbindung sein, da er bereits mit dem Acetanilid destillirt, und ist möglicherweise ein ziemlich einfach zusammengesetzter, stickstoffhaltiger Abkömmling des Salicylaldehyds. Ich habe diese Frage der zu näherer Untersuchung wenig einladenden Eigenschaften der Verbindung wegen nicht weiter verfolgt. Bemerkenswerth ist aber immerhin, dass auch aus dem Diacetyl-*o*-Oxybenzylidenphenylhydrazin, die im Phenylhydrazinrest vorhandene Gruppe NC_6H_5 , im vorliegenden Falle als Acetanilid, unter gleichzeitiger Bildung einer Stickstoff noch enthaltenden Verbindung unschwer abgespalten werden kann.

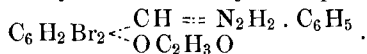
Diacetyl-*o*-Oxybenzylidenphenylhydrazindibromid,

Das Diacetyl-*o*-Oxybenzylidenphenylhydrazin addirt leicht zwei Atome Brom. Wenn man in einer weithalsigen durch Eis gut gekühlten Stöpselflasche einige Gramme der Diacetverbindung mit soviel, durch Destillation über Natrium entwässerten Benzols übergiesst, dass die Substanz soeben davon bedeckt wird, darnach auf 1 Mol. Diacetverbindung etwas weniger als 1 Mol. Brom hinzufügt, das Gemenge mit einem Glasstabe rasch durchrührt und das Glas sodann verschliesst, so tritt rasch Lösung ein, und nach einigen Stunden scheiden sich aus der Lösung wieder Krystalle in grosser Menge ab. Nach etwa 20stündiger Einwirkung wird die Flüssigkeit von dem am Boden haftenden orangerothern Krystallbrei abgegossen, letzterer aus dem Glase entfernt, einige Male mit Ligroin gewaschen, zwischen Fliesspapier gut abgepresst und sofort zur Analyse gebracht, da bei längerem Liegen Zersetzung eintritt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
	I.	II.	III.	IV.	V.
C ₁₇	204	44.74	44.32	—	—
H ₁₆	16	3.51	3.35	—	—
N ₂	28	6.14	—	6.04	—
O ₃	48	10.52	—	—	—
Br ₂	160	35.09	—	—	35.20
	456	100.00			

Wie ersichtlich stimmen die bei der Analyse erhaltenen Zahlen scharf auf ein Dibromadditionsproduct des Diacetyl-*o*-Oxybenzylidenphenylhydrazins. An welche Stellen des Moleküls dieser Verbindung die beiden Bromatome sich anlagern, habe ich nicht entscheiden können. Die Substanz ist eminent leicht zersetzbar; bei dem Liegen derselben an feuchter Luft stösst sie reichliche Mengen schwerer Dämpfe von Bromwasserstoffsäure aus, und gleichzeitig tritt der Geruch nach Essigsäure auf. Durch Einwirkung von Alkohol lässt sich daraus unschwer die nachstehend beschriebene Verbindung erhalten, welche übrigens, wie kaum besonders bemerkt zu werden braucht, nicht das einzige, unter den angegebenen Bedingungen resultirende Zersetzungsproduct derselben ist.

Monacetyl-*o*-Oxydibrombenzylidenphenylhydrazin,

Wenn man das Dibromadditionsproduct mit Alkohol zum Sieden erhitzt, so erhält man unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure und Essigsäure eine rothbraune Lösung, aus welcher sich beim Erkalten weisse, haarfeine Krystallnadeln ausscheiden, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht zu reinigen sind.

Die neue Verbindung schmilzt bei 188^o, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Benzol, schwerer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether, Salzsäure sowie Alkalilauge. Man erhält davon die besten Ausbeuten, wenn man immer nur wenige Gramm des Bromadditionsproductes darauf verarbeitet.

Elementaranalyse:

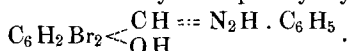
	Theorie		Versuch		
	I.	II.	III.	IV.	V.
C ₁₅	180	43.69	43.40	—	—
H ₁₂	12	2.91	3.13	—	—
N ₂	28	6.80	—	7.1	—
O ₂	32	7.77	—	—	—
Br ₂	160	38.83	—	—	38.52
	412	100.00			

Durch die mitgetheilten Ergebnisse der Elementaranalyse wird die Substanz als ein dibromirtes Monacetyl-*o*-Oxybenzylidenphenyl-

hydrazin gekennzeichnet. Die Substanz ist nicht unzersetzt in Alkalilauge löslich, die darin vorhandene Acetylgruppe muss demnach mit dem am Benzolkern des Salicylaldehydrestes haftenden Sauerstoffatom verbunden sein. Durch Erhitzen mit Salzsäure ist aus der Verbindung leicht unverändertes salzsaures Phenylhydrazin abzuspalten. Die Bromatome derselben befinden sich daher im Rest des Salicylaldehyds. Die dafür aufgestellte Constitutionsformel trägt diesen Beobachtungen Rechnung.

Die neben der beschriebenen Substanz bei dem Kochen des Dibromadditionsproductes sich bildenden Körper sind unerquickliche Harze, welche ich aus diesem Grunde nicht weiter untersucht habe.

o-Oxydibrombenzylidenphenylhydrazin,



Wenn man die obige Acetverbindung mit concentrirter Natronlauge kocht, so wird essigsäures Natrium gebildet und gleichzeitig scheidet sich das Natriumsalz des *o*-Oxybenzylidenphenylhydrazins als ölige, beim Erkalten erstarrende Masse ab.

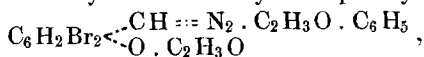
Das betreffende Natriumsalz löst sich in Wasser sowie stark verdünnter Natronlauge, und aus dieser Lösung wird durch Salzsäure die entacetylrte Verbindung gefällt, welche durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol rein erhalten werden kann. Der Körper schmilzt bei 148°, ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether und verdünnter Alkalilauge.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₁₃	156	42.16	41.75	—	—
H ₁₁	10	2.70	2.69	—	—
N ₂	28	7.57	—	7.40	—
O	16	4.33	—	—	—
Br ₂	160	43.24	—	—	43.13
	370	100.00			

Durch Digestion mit Salzsäure im geschlossenen Rohre bei 100° wird das *o*-Oxydibrombenzylidenphenylhydrazin in salzsaures Phenylhydrazin und ein unkrystallisirbares, gebromtes Condensationsproduct des Salicylaldehyds zerlegt.

Diacetyl-*o*-Oxydibrombenzylidenphenylhydrazin



entsteht, wenn man die Monacetylverbindung mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler 3—4 Stunden lang im Sieden erhält und die Lösung

in Wasser giesst. Die nach einiger Zeit sich ausscheidende krystallinische, weisse Masse lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren. Man erhält so weisse Krystallnadeln, die bei 158° schmelzen.

Elementaranalyse:

Theorie			Versuch		
			I.	II.	II.
C ₁₇	204	44.93	44.68	—	—
H ₁₄	14	3.08	3.12	—	—
N ₂	28	6.17	—	6.35	—
Br ₂	160	35.24	—	—	35.54
O ₃	48	10.58	—	—	—
	454	100.00			

Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

640. E. Salkowski: Ueber das Vorkommen der Phenacetursäure im Pferdeharn.

(Eingegangen am 29. December)

Der Harn des Pferdes enthält, wie ich gefunden habe, regelmäßig neben der Hippursäure eine dieser nahestehende Säure, die Phenacetursäure, welche mein Bruder und ich früher in dem nach Fütterung mit Phenylelessigsäure entleerten Harn aufgefunden haben¹⁾. Die Phenacetursäure ist in den salzsauren Mutterlaugen enthalten, welche bei Darstellung der Hippursäure — durch Zusatz von Salzsäure zu eingedampften Pferdeharn entfallen — und aus diesen sehr leicht darstellbar. Man verfährt zweckmässig folgendermaassen: 5 L Harn (vom specifischen Gewicht 1.040) werden bis etwa $\frac{1}{2}$ L auf dem Wasserbad eingedampft, durch reichlichen Salzsäurezusatz die Hippursäure ausgefällt, nach mehrstündigem bis 24stündigem Stehen von derselben abfiltrirt, das salzsaure Filtrat mehrmals (viermal) mit dem gleichen Volumen alkoholhaltigen Aether geschüttelt, wobei sich in der Regel noch etwas Hippursäure abscheidet. (Hierbei ist meistens ziemlich starker Alkoholzusatz erforderlich, um eine Scheidung der ätherischen Lösung von der wässerigen Flüssigkeit zu bewirken, oft gelingt sie auch dadurch nicht vollständig; diese Schwierigkeit fällt

¹⁾ Diese Berichte XII, 654.