

231. W. P. Bradley: Zur Kenntniss des Disalicylaldehydes.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. Mai.)

Bereits vor ca. 50 Jahren erhielt Ettling¹⁾ bei der trockenen Destillation des Kupfersalzes des Salicylaldehydes einen schön krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkte 127°, welcher die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_3$ besitzt, und von Ettling »Parasalicyl« genannt wurde. Dieselbe Substanz wurde auch später von Cahours²⁾ durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Salicylaldehyd erhalten, und von ihm für den Benzylester des Salicylaldehydes gehalten.

Erst Perkin³⁾ hat gezeigt, dass diese Auffassung unrichtig ist, indem er aus dem Natriumsalz des Salicylaldehydes den wahren Benzylester darstellte, und ferner jenes »Parasalicyl« auch durch Einwirkung von anderen Säurechloriden, namentlich Acetylchlorid, erhielt. Zwenger⁴⁾ erhielt dann den gleichen Körper aus Salicylaldehyd und Phosphortrichlorid, während vor Kurzem Gattermann⁵⁾ denselben auch mit Hülfe von Harnstoffchlorid gewann.

Betrachtet man nun die Formel des »Parasalicyls«, oder wie wir diese Substanz jetzt nennen, des Disalicylaldehydes, so ergibt sich, dass dieser Körper nach folgender Gleichung entstanden ist:



Für die Constitution dieser Substanz lagen nun verschiedene Möglichkeiten vor. So war z. B. zunächst daran zu denken, dass zwischen den beiden Hydroxylgruppen eine Anhydridbildung eingetreten wäre. Allein diese Annahme ist zu verwerfen, da der Disalicylaldehyd sich durchaus nicht mehr wie ein Aldehyd verhält, indem er weder durch Permanganat zu einer Säure oxydirt werden kann, noch mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin reagirt.

Dieses Verhalten wäre zum Theil erklärlich gewesen, wenn man annähme, dass neben der Anhydridbildung eine Benzoincondensation zwischen den beiden Aldehydgruppen eingetreten wäre.

Allein auch diese Annahme ist unhaltbar, da der Körper durch concentrirte Schwefelsäure schon in der Kälte mit Leichtigkeit wieder in Salicylaldehyd zurückverwandelt werden kann, so dass keine Kohlenstoffcondensation vorliegen kann.

1) Ann. Chem. Pharm. 35, 255 und 53—77.

2) Ann. Chem. Pharm. 78, 228.

3) Ann. Chem. Pharm. 145, 299.

4) Ann. Chem. Pharm. Spl. 8, 42.

5) Ann. Chem. Pharm. 244, 46.

Ich habe mir nun die Aufgabe gestellt, die Constitution dieses merkwürdigen Körpers aufzuklären, und möchte, da ich diese Arbeit erst in einigen Monaten fortsetzen kann, meine bisherigen Resultate bereits jetzt mittheilen.

Zunächst habe ich, um die Richtigkeit der angegebenen Formel zu prüfen, den Disalicylaldehyd einer genauen Analyse unterworfen. Dieselbe ergab:

- I. 0.2056 g Substanz lieferten 0.0812 g Wasser und 0.5601 g Kohlendioxyd und
 II. 0.2507 g Substanz lieferten 0.1059 g Wasser und 0.6826 g Kohlendioxyd.

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_{10}O_3$
	I.	II.	
H	4.38	4.69	4.43 pCt.
C	74.29	74.26	74.34 »

Dem Disalicylaldehyd kommt also in der That die ihm zugeschriebene Formel zu.

Ich habe mich dann bemüht, verschiedene Derivate des Disalicylaldehydes darzustellen. Lässt man z. B. Brom auf die Eisessiglösung der Substanz einwirken, so verschwindet bald die rothe Farbe desselben, und man erhält ein Reactionsgemisch, welches durch Natronlauge in einen alkalilöslichen und einen alkaliunlöslichen Theil gespalten wird. Ersterer, aus Alkohol umkrystallisirt, bildet eine Krystallmasse, welche bei $104-105^{\circ}$ schmilzt, und sich bei der Analyse als ein Monobromsalicylaldehyd erweist.

- I. 0.1484 g Substanz gaben 0.1404 g Bromsilber.
 II. 0.1866 g Substanz gaben 0.1737 g Bromsilber.
 III. 0.2698 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.0616 g Wasser und 0.4114 g Kohlendioxyd.

	Gefunden			Ber. für $C_7H_5O_2Br$
	I.	II.	III.	
H	—	—	2.54	2.49 pCt.
C	—	—	41.58	41.79 »
Br	40.26	39.61	—	39.80 »

Durch Einwirkung von Brom auf Salicylaldehyd haben Piria ¹⁾, Löwig ²⁾ und Harrlein ³⁾ einen Monobromsalicylaldehyd dargestellt, dessen Schmelzpunkt von Löwig bei ungefähr 100° gefunden wurde.

Da ich beobachtet hatte, dass schon geringe Verunreinigungen im Stande sind, den Schmelzpunkt des von mir erhaltenen Productes beträchtlich herabzudrücken, so lag die Vermuthung nahe, dass auch das

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 30, 171.

²⁾ Poggendorff's Annalen 46, 69.

³⁾ Berzelius' Jahresberichte 25, 484.

aus Salicylaldehyd gewonnene Derivat nach gehöriger Reinigung einen höheren Schmelzpunkt zeigen würde.

Ich habe mir deshalb diese Substanz aus dem gewöhnlichen Salicylaldehyd dargestellt und gefunden, dass ihr Schmelzpunkt in der That bei $104-105^{\circ}$ liegt. Die beiden Körper wären somit als identisch zu betrachten.

Aus den Mutterlaugen des alkalilöslichen Theiles erhält man einen in Prismen krystallisirenden bromhaltigen Körper. Der Analyse nach kommt ihm die Formel $C_7H_4O_2Br_2$ zu, und zwar ist er mit dem von Piria ¹⁾ und Harrlein ²⁾ aus Salicylaldehyd dargestellten Dibromsalicylaldehyd identisch, dessen Schmelzpunkt von Werner ³⁾ bei 81° gefunden wurde. Im reinen Zustande schmilzt er bei $82-83^{\circ}$.

I. 0.2809 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.0428 g Wasser und 0.3111 g Kohlendioxyd.

II. 0.1930 g Substanz lieferten 0.2576 g Bromsilber.

	Gefunden		Ber. für $C_7H_4O_2Br_2$
	I.	II.	
H	1.69	—	1.43 pCt.
C	30.21	—	30.00 »
Br	—	56.80	57.14 »

Der in Alkali unlösliche Körper krystallisirt aus Aether-Alkohol je nach der Concentration in sehr weichen, dünnen, zusammengruppirten Nadeln oder in kleinen harten Warzen, schmilzt bei $165-166^{\circ}$ und stellt ein Dibromderivat des Disalicylaldehydes dar.

I. 0.2627 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0.0548 g Wasser und 0.4209 g Kohlendioxyd.

II. 0.1743 g Substanz ergaben 0.1702 g Bromsilber.

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_8O_3Br_2$
	I.	II.	
H	2.32	—	2.08 pCt.
C	43.70	—	43.73 »
Br	—	41.55	41.66 »

Die gleiche Substanz lässt sich sofort im reinen Zustande erhalten, wenn man auf den oben beschriebenen Monobromsalicylaldehyd Acetylchlorid einwirken lässt, so dass jene Eigenschaft, unter dem Einflusse von Säurechloriden eine Anhydridbildung einzugehen, auch den Derivaten des Salicylaldehydes eigen zu sein scheint.

Ich bin damit beschäftigt, die Chlor-, Brom-, Nitro- etc. Derivate des Salicylaldehydes, ferner die Aether desselben und isomeren Ver-

¹⁾ Poggendorff's Annalen 46, 71.

²⁾ Berzelius' Jahresberichte 25, 486.

³⁾ Bulletin de la Soc. chim. 46, 277.

bindungen der *o*-Oxyacetophenonreihe in dieser Richtung hin zu untersuchen.

Schliesslich habe ich auch den *p*-Oxybenzaldehyd, sowie eine weitere Anzahl von Oxyaldehyden in das Gebiet meiner Untersuchung gezogen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

232. S. Gabriel: Ueber Amidomercaptan.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCXXXII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. Februar.)

Die Leichtigkeit, mit welcher Bromäthylphtalimid, $C_8H_4O_2:N$. CH_2CH_2Br , bei der Behandlung mit Alkali sein Halogen gegen Hydroxyl austauscht¹⁾, lässt erwarten, dass es gelingen werde, auch andre Atomcomplexe an die Stelle des Broms zu setzen: aus den so erhaltenen Phtalylverbindungen müssen durch Abspaltung der Phtalsäure β -substituirte Aethylamine, $XCH_2CH_2NH_2$, hervorgehen.

Die vorliegende Notiz handelt von der Einwirkung des Kaliumsulfhydrates auf Bromäthylphtalimid und von dem Verhalten der hierbei entstehenden Verbindung.

Zuvor möge eine verbesserte²⁾ Darstellung des Bromäthylphtalimids mit wenigen Worten geschildert werden. In Uebereinstimmung mit den Beobachtungen bei der Bereitung des Brompropylphtalimids³⁾ hat es sich gezeigt, dass eine sehr gute Ausbeute an Bromäthylphtalimid neben sehr wenig Aethylendiphtalimid erzielt wird, wenn man Phtalimidkalium (100 g) mit einem erheblichen Ueberschusse an Aethylenbromid (300 g statt 100 g) zusammenbringt. Das Gemisch wird in einem mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben bis zum lebhaften Sieden des Aethylenbromides in einem Oelbade ($150-170^\circ$) unter zeitweiligen Umschwenken erhitzt, bis (nach Verlauf von etwa 7 Stunden) eine völlige Umsetzung eingetreten d. h. ein gleichmässiger, durchscheinender Syrup entstanden ist. Wenn sich die Masse auf etwa 100° abgekühlt hat, leitet man durch den nunmehr mit absteigendem Kühler verbundenen Kolben so

1) Diese Berichte XXI, 571.

2) Diese Berichte XXI, 566.

3) Gabriel und Weiner, diese Berichte XXI, 2671.