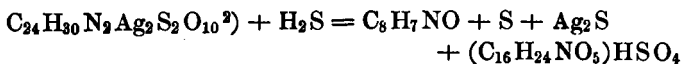


**398. H. Salkowski: Ueber einige Derivate der *p*-Oxyphenyl-essigsäure und das ätherische Oel des weissen Senfs.**

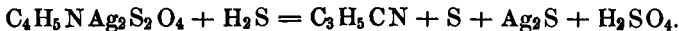
[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Königl. Akademie zu Münster i/W.]

(Eingegangen am 14. August.)

H. Will und A. Laubenheimer<sup>1)</sup> haben vor nun 10 Jahren eine Säure  $C_8H_8O_3$  beschrieben, deren Nitril  $C_8H_7NO$  sie erhielten, als sie den Niederschlag, welchen Silbernitrat in der Lösung des im weissen Senfsamen enthaltenen Sinalbins erzeugt, mit Schwefelwasserstoff zersetzten. Als weitere Spaltungsproducte entstehen hierbei Schwefel, Schwefelsilber und saures schwefelsaures Sinapin,  $(C_{16}H_{24}NO_5) \cdot HSO_4$ . Diese Zersetzung, welche sich durch die Gleichung



ausdrücken lässt, entspricht, wie Will und Laubenheimer hervorheben, genau der des Niederschlages  $C_4H_5NAg_2S_2O_4$ , welchen Silbernitrat mit dem Glucosid des schwarzen Senfs, dem myrsonsäuren Kali giebt. Derselbe zerfällt nämlich bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Crotonsäurenitril, Schwefel, Schwefelsilber und Schwefelsäure:



Die genannten Autoren bemerken, dass die von ihnen dargestellte Säure  $C_8H_8O_3$  der kurz vorher von mir<sup>3)</sup> beschriebenen *p*-Oxyphenyl-essigsäure nahe stehe, halten sie jedoch trotz der Uebereinstimmung im Wassergehalte des Calciumsalzes (4 Mol.) und der Aehnlichkeit der Schmelzpunkte (die Säure aus Sinalbin schmilzt bei  $144.5^\circ$ , *p*-Oxyphenyl-essigsäure bei  $148^\circ$ ) für verschieden von dieser und sprechen sie als *o*-Oxyphenyl-essigsäure an, weil ihr Calciumsalz beim Destilliren mit Kalk ein kresolartig riechendes Oel liefert, das in der Natronschmelze Salicylsäure zu geben scheint.

Nachdem durch A. Baeyer und P. Fritsch<sup>4)</sup> die *o*-Oxyphenyl-essigsäure als ein Körper von ganz anderen Eigenschaften, als sie der Säure Will's zukommen, bekannt geworden ist, kann von einer Identität beider Säuren keine Rede sein; ebenso wenig ist die fragliche

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 199, 150 (im Auszuge diese Berichte XII, 2384); vorläufige Mittheilung von Will: Wien. Akad. Berichte (2. Abth.) 61, 178.

<sup>2)</sup> Will und Laubenheimer geben keine Formel für den Niederschlag, obige ist aus der Zersetzung, sowie (als Wasserstoffverbindung) aus der Formel des Sinalbins durch Abzug von Traubenzucker abgeleitet:  $C_{24}H_{32}N_2S_2O_{10} = C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16} - C_6H_{12}O_6$ .

<sup>3)</sup> Diese Berichte XII, 1438.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVII, 974.

Säure mit der von mir<sup>1)</sup> beschriebenen *m*-Oxyphenylelessigsäure identisch. Somit bliebe, falls sie überhaupt eine Oxyphenylelessigsäure ist, nur noch die *p*-Säure übrig, mit welcher mir die Säure aus Sinapin von vornherein eine grosse Aehnlichkeit zu haben schien.

Ich habe nun schon in meiner letzterwähnten Abhandlung angegeben, dass das *p*-Oxybenzylcyanid,  $C_6H_4(\overset{1}{O}H)(\overset{4}{CH_2}C_2N)$ , das Nitril der *p*-Oxyphenylelessigsäure, den Schmelzpunkt  $69-70^\circ$  besitzt und denselben Schmelzpunkt ( $69^\circ$ ) führen Will und Laubenheimer auch für ihr Nitril  $C_8H_7NO$  an. Wird schon hierdurch und durch die beiderseits beschriebenen äusseren Charaktere und Löslichkeitsverhältnisse die Identität beider Körper wahrscheinlich, so wird sie vollends bewiesen durch die Vergleichung der Krystallform. Im Nachfolgenden stelle ich einige Winkelmessungen, die ich (schon vor mehreren Jahren) an Krystallen, die theils aus Aether, theils aus Aceton erhalten waren, ausgeführt habe, mit der Beschreibung zusammen, welche Bodewig<sup>2)</sup> von den Krystallen des Will'schen Nitrils giebt:

Bodewig Salkowski  
Beobachtet

$(120) : (010) =$	$36^\circ 15' 3)$	$36^\circ 8'$
$(110) : (120) =$	$19^\circ 15'$	$19^\circ 15'$
$(120) : (111) =$	$39^\circ 37'$	$39^\circ 30'$
$(001) : (10\bar{1}) =$	$128^\circ 47' 4)$	$129^\circ 1'$

Für die Uebereinstimmung der zugehörigen Säuren spricht ausser dem oben Angeführten noch der Wassergehalt des Baryumsalzes, den ich übereinstimmend mit Will und Laubenheimer zu 1 Mol. finde.

0.6045 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei  $140^\circ$  0.0244 g = 4.04 pCt. und gaben 0.2586 g  $BaCO_3$  = 29.75 pCt. Ba.

Ber. für $(C_8H_7O_3)_2Ba + H_2O$	Gefunden
Ba 29.98	29.75 pCt.
H <sub>2</sub> O 3.94	4.04 "

Nach Bodewig (a. a. O.) krystallisirt das Baryumsalz im triklinen System; meine Messungen führen, wie es scheint, zu demselben Resultat.

Ich trage hiernach kein Bedenken, zu behaupten, dass die von Will und Laubenheimer erhaltenen Spaltungsproducte des Sinalbins der Reihe der *p*-Oxyphenylelessigsäure angehören. Dasselbe gilt natür-

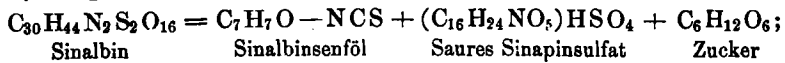
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 507.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 199, 157.

<sup>3)</sup> Abgeleitet aus  $(120) : (1\bar{2}0) = 107^\circ 30'$ .

<sup>4)</sup> Abgeleitet aus  $(001) : (101) = 47^\circ 2'$  und  $(10\bar{1}) : (101) = 81^\circ 45'$ .

lich auch von dem Sinalbinsenöl,  $C_7H_7O-NCS$ , welches durch Spaltung des Sinalbins unter dem Einfluss des Myrosins erhalten wurde<sup>1)</sup>:



es muss als *p*-Oxybenzylsenföls,  $C_6H_4(OH)(CH_2\overset{1}{N}\overset{4}{CS})$  aufgefasst werden.

Bei den Schwierigkeiten, welche der Gewinnung des Senföls des weissen Senfs entgegenstehen — es ist bisher nur auf dem eben angegebenen Wege gewonnen worden und kann nicht direct aus Senfsamen erhalten werden — schien mir die Synthese der Verbindung nicht ohne Interesse zu sein. Nach einigen vergeblichen Versuchen, bei welchen die Nichtflüchtigkeit der Verbindung nicht genügend berücksichtigt war, ist mir die Darstellung des *p*-Oxybenzylsenföls durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf *p*-Oxybenzylamin und Behandlung des Productes mit Quecksilberchlorid geglückt. Die näheren Daten finden sich im Folgenden im Anschluss an die Beschreibung einer Anzahl von Derivaten der *p*-Oxyphenylelessigsäure zusammengestellt.

*p*-Oxybenzylcyanid (*p*-Oxyphenacetonitril),  $C_6H_4(OH)(CH_2\overset{4}{CN})$ , kann aus *p*-Amidobenzylcyanid<sup>2)</sup> durch salpetrige Säure in fast theoretischer Menge erhalten werden, wenn man dafür Sorge trägt, dass die zuerst entstehende Diazoverbindung sogleich am Orte ihrer Bildung zersetzt wird, ehe sie Zeit findet, sich mit dem schon gebildeten Oxybenzylcyanid zu einer Oxyazoverbindung umzusetzen. Zu diesem Zwecke lässt man die erforderliche Menge Natriumnitritlösung in die siedend heisse, stark saure Lösung des Amidocyanids langsam einfließen. Die Harzbildung ist unter diesen Umständen eine minimale und man erhält leicht 85 pCt. der berechneten Menge an Oxycyanid. Die Eigenschaften der Verbindung sind nebst der Analyse theils früher, theils im Obigen beschrieben. Ich trage noch den Siedepunkt nach: 330.5° bei 756.5 mm Druck (Faden ganz im Dampf). Sie bildet das geeignetste Material zur Darstellung der *p*-Oxyphenylelessigsäure.

*p*-Methoxybenzylcyanid,  $C_6H_4(O\overset{1}{CH}_3)(CH_2\overset{4}{CN})$ , wird erhalten, indem man das Oxycyanid mit der erforderlichen Menge Kalihydrat und Jodmethyl einige Stunden auf 100° erhitzt. Zur Reinigung wird das Product in ätherischer Lösung nach einander mit Wasser,

<sup>1)</sup> Will und Laubenheimer a. a. O.

<sup>2)</sup> Dasselbe destillirte zwischen 322 und 327° (Quecksilberfaden bis 180° im Dampf), jedoch, wie es scheint, nicht ganz ohne Zersetzung, da ziemlich viel Ammoniak und Blausäure auftrat; der Schmelzpunkt des Destillates lag bei 46°.

etwas schweflicher Säure, dann Natronlauge geschüttelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt. Das *p*-Methoxybenzylcyanid ist flüssig und siedet unter 761 mm Druck bei 286—287°. (Quecksilberfaden ganz im Dampf.) Seine Dichte, auf Wasser von 4° bezogen, beträgt bei:

0°	8.5°	16.8°	19.5°	20.0°
1.10013	1.09346	1.08685	1.08485	1.08454.

Der Brechungscoefficient bei 16.8° ist  $n_D = 1.53175$ , die Dispersion  $n_F - n_D = 0.0118862$ .

*p*-Methoxyphenylacetamid,  $C_6H_4(O\overset{1}{C}H_3)(CH_2\overset{4}{C}ONH_2)$ , wird aus der vorstehenden Verbindung erhalten, indem man sie mit dem doppelten Gewicht einer Mischung von 5 Theilen reiner concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Die Temperatur der Mischung steigt schnell über den Siedepunkt des Wassers und zwar je nach den Umständen, insbesondere die Quantität der Mischung, verschieden hoch (bei 15 g Nitril bis etwa 145°); man entfernt alsdann die Mischung sogleich vom Wasserbade, kühlt nöthigenfalls, giesst in Wasser und krystallisirt das abgeschiedene Amid aus heissem Alkohol um. Die Ausbeute an rohem (nicht umkrystallisirtem) Product ist annähernd gleich dem Gewicht des angewendeten Nitrils.

Aus heissem Alkohol krystallisirt das *p*-Methoxyphenylacetamid in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 188—189°, welche sich in kaltem Alkohol nur sehr wenig, in Wasser nicht lösen. Mit denselben Eigenschaften wurde die Substanz durch Erhitzen von Methoxyphenylessigsäuremethyläther (aus *p*-Oxyphenylessigsäuremethyläther durch Jodmethyl und Kali als ölige Flüssigkeit erhalten) mit wässrigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre auf 125° gewonnen; hierbei entsteht als Nebenproduct das Ammoniumsalz der Methoxyphenylessigsäure.

#### Aether der *p*-Oxyphenylessigsäure.

Der Methyl- und Aethyläther der *p*-Oxyphenylessigsäure wurden in der gewöhnlichen Weise, d. h. durch Sättigen der Lösungen der Säure in Methyl- resp. Aethylalkohol mit Chlorwasserstoff bereitet. Sie sind ölige Flüssigkeiten, die selbst in einem Gemisch aus fester Kohlensäure und Aether nur dickflüssig werden, aber nicht erstarren. Sie besitzen einen eigenthümlichen, schwachen, aber lange anhaftenden Geruch.

Der *p*-Oxyphenylessigsäuremethyläther siedet unter 760.5 mm Druck bei 310° (Thermometer ganz im Dampf). Seine Dichte, auf Wasser von 4° bezogen, betrug bei

0°	10°	20°
1.19477	1.18668	1.17863.

Die Refraction  $n_D$  bei  $18.5^\circ = 1.5338$ , die Dispersion  $n_F - n_D = 0.0117132$ .

Der *p*-Oxyphenylessigsäureäthyläther siedet unter 760.5 mm Druck bei  $314^\circ$  (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Seine Dichte, auf Wasser von  $4^\circ$  bezogen, ist bei

$0^\circ$	$9.5^\circ$	$18.5^\circ$
1.13856	1.13047	1.12255.

Refraction bei  $20^\circ$   $n_D = 1.5183$ . Dispersion bei  $20^\circ$   $n_F - n_D = 0.01071$ .

*p*-Oxyphenylacetamid wird durch Erhitzen des Aethyläthers mit wässrigem Ammoniak während 6 Stunden auf  $105^\circ$  erhalten (mit alkoholischem Ammoniak trat in derselben Zeit keine Veränderung ein). Es krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, farblosen Blättern, welche bei  $175^\circ$  schmelzen.

#### Darstellung von *p*-Oxybenzylamin.

Zur Gewinnung des *p*-Oxybenzylamins bieten sich mehrere Wege dar, von denen ich namentlich die beiden folgenden benutzt habe.

##### 1. Ersetzung des Methyls im *p*-Methoxybenzylamin (Anisamin) durch Wasserstoff.

Da das Anisamin auf dem Wege, welcher ursprünglich zu seiner Darstellung geführt hat, schwer zugänglich ist, so habe ich mich zunächst bemüht, es nach der interessanten Methode von A. W. Hofmann, d. h. durch Behandlung von Methoxyphenylacetamid mit Brom und Alkali zu gewinnen. Diese Methode direct auf das Oxyphenylacetamid anzuwenden, verbot die Gegenwart des Phenolhydroxyls, welche jedenfalls zu einer tiefgehenden Bromirung des Productes Anlass gegeben hätte. Allein auch die methylirte Verbindung erleidet — wie auch das Phenylacetamid<sup>1)</sup> — bei diesem Verfahren eine theilweise Bromirung. Ausserdem ist auch die Ausbeute eine schlechte, da sich vorwiegend eine bromirte *p*-Methoxyphenylessigsäure bildet. Dieselbe ist in der alkalischen Lösung, aus welcher das Amin durch Wasserdampf abgetrieben ist, enthalten und kann aus dieser durch Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol gewonnen werden.

Die Monobrom-*p*-methoxyphenylessigsäure,  $C_6H_3Br(O\overset{1}{C}H_3)(CH_2\overset{4}{C}OOH)$ , bildet farblose, bei  $114-115^\circ$  schmelzende Blättchen, die sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol lösen. Aus der durch Ammoniak neutralisirten Lösung fällt Silbernitrat das

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, diese Berichte XVIII, 2738.

Silbersalz als amorph, beim Erwärmen mit der Flüssigkeit krystallinisch werdenden Niederschlag. Die Formel  $C_9H_8BrO_3Ag$  erfordert 30.68 pCt. Silber, gefunden wurden 30.49 pCt.

Des wenig befriedigenden Erfolges wegen wurde dieser Weg zunächst verlassen, später jedoch wieder aufgenommen, als sich in der Behandlung des Anisaldoxims mit Natriumamalgam ein bequemes Verfahren zur Gewinnung des Anisamins ergeben hatte<sup>1)</sup>. Das Anisamin wird sowohl durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, als auch durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf etwa 130° leicht entmethyliert und in *p*-Oxybenzylamin verwandelt.

## 2. Behandlung von *p*-Amidobenzylamin mit der berechneten Menge salpetriger Säure.

Das Amidobenzylamin habe ich nicht auf dem von Amsel und Hofmann<sup>2)</sup> beschriebenen Wege dargestellt, sondern durch Reduction von *p*-Nitrobenzylamin, welches aus *p*-Nitrobenzylchlorid unter Benutzung der schönen Methode von Gabriel<sup>3)</sup> gewonnen war. In Bezug auf die Darstellung des *p*-Nitrobenzylphthalimids nach diesem Verfahren ist zu bemerken, dass das Erhitzen des *p*-Nitrobenzylchlorids mit Phthalimidkalium äusserst vorsichtig und unter langsamster Steigerung der Temperatur geschehen muss, weil sonst sofort Bräunung und Zersetzung eintritt.

Das nacheinander durch Ausziehen mit warmem Wasser<sup>4)</sup> und heissem Alkohol gereinigte Product der Reaction, das *p*-Nitrobenzylphthalimid krystallisirt aus heissem Eisessig in schönen gelben Prismen vom Schmelzpunkt 174—175°. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 190—200° wird es in Phtalsäure und salzsaures *p*-Nitrobenzylamin zerlegt, dieses vermitteltst Zinn und Salzsäure in salzsaures *p*-Amidobenzylamin übergeführt. Letzteres bildet ausser dem von Amsel und Hofmann beschriebenen Platindoppelsalz von der Formel  $[C_6H_4(NH_2)CH_2NH_2, 2HCl]_2PtCl_4$  noch ein anderes, welches in goldgelben Nadeln von der Formel  $C_6H_4(NH_2)CH_2NH_2, 2HCl, PtCl_4 + H_2O$  auftritt.

Durch Erwärmen von *p*-Amidobenzylamin in stark salzsaurer Lösung mit 1 Molekül Natriumnitrit wird in glatter Reaction salzsaures *p*-Oxybenzylamin erhalten (bis über 87 pCt. der berechneten Menge sind beobachtet).

1) Goldschmidt und Polonowska, diese Berichte XX, 2407.

2) Diese Berichte XIX, 1284.

3) Diese Berichte XX, 2224.

4) Den Zusatz von Natronlauge, den Gabriel für die Darstellung der *o*-Verbindung vorschreibt, unterliess ich, weil dadurch Rothfärbung eintritt.

Das *p*-Oxybenzylamin wird aus nicht zu verdünnten Lösungen seines salzsauren Salzes durch Ammoniak oder Natronhydrat in glänzenden rhombischen Täfelchen von der Zusammensetzung  $C_6H_4(OH)(CH_2NH_2) + H_2O$  ausgeschieden (der ebene Winkel derselben beträgt ca.  $79^\circ$  resp.  $101^\circ$ ). Bei der Abscheidung durch Natron ist ein Ueberschuss desselben möglichst zu vermeiden, da er die Fällung wieder löst. Die Analyse ergab:

0.2130 g gaben 0.4676 g Kohlensäure und 0.1509 g Wasser.

Dies entspricht:

	Berechnet	Gefunden
C	59.58	59.86 pCt.
H	7.80	7.87 »

Die neue Base schmilzt oberhalb  $95^\circ$  unter Schäumen und Entweichen des Krystallwassers. Jedoch ist eine directe Wasserbestimmung auf diesem Wege nicht ausführbar, da gleichzeitig unter Entwicklung des Geruches nach Ammoniak und Kresol eine tiefere Zersetzung eintritt. Der längere Zeit auf  $100^\circ$  erhitzte Rückstand erstarrt glasartig und löst sich in Salzsäure nur noch zum Theil unter Zurücklassung eines Harzes und selbst die Lösung scheint nicht mehr die ursprüngliche Base zu enthalten.

Das salzsaure *p*-Oxybenzylamin  $C_6H_4(OH)CH_2NH_2, HCl$ , ist in Wasser und auch in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in grossen glänzenden Tafeln. Die Chlorbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	22.26	22.10 pCt.

Das Platindoppelsalz bildet sternförmig vereinigte flache Nadeln von der Formel  $[C_6H_4(OH)CH_2NH_2, HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$ .

Die Analyse zweier auf einander folgender Krystallisationen ergab:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Pt	28.18	27.90	27.96 pCt.
H <sub>2</sub> O	5.20	5.16	5.43 »

*p*-Oxybenzylsenföhl,  $C_6H_4(OH)(CH_2NCS)$ . Schwefelkohlenstoff wirkt auf festes oder in Alkohol gelöstes *p*-Oxybenzylamin nicht merklich ein. Dennoch enthält die gelinde erwärmte alkoholische Lösung das entsprechende sulfo-carbaminsäure Salz, wie sich aus ihrem Verhalten gegen Quecksilberchlorid ergibt. Mit einer wässerigen oder alkoholischen Lösung des letzteren entsteht ein gelblichweisser Niederschlag, der beim Erhitzen der Mischung sich schwärzt und in Schwefelquecksilber übergeht. Aether entzieht der Mischung nunmehr einen öligen Körper, welcher nach seinem Verhalten das gesuchte Senföhl

ist. Es besitzt einen brennenden Geschmack und zieht auf der Haut eine Blase, jedoch viel langsamer als das Allylsenföl. Der stechende Senfölggeruch tritt erst beim Erhitzen auf, während das Oel in der Kälte nur einen schwachen anisartigen Geruch besitzt. Es löst sich, wie zu erwarten stand (meines Wissens ist es das erste hydroxylierte Senföl) in verdünnten Alkalien, während es in Wasser unlöslich ist. Mit Wasserdämpfen ist die Verbindung nur spurenweise flüchtig. Von einer Reindarstellung musste daher bis jetzt abgesehen werden.

**399. Siegfried Litthauer: Ueber die Einwirkung von Phosphoniumjodid auf Benzaldehyd.**

[Aus dem I. Berliner Univ.-Labor. No. DCCXXXX.]

(Eingegangen am 15. August.)

Durch die Einwirkung von Phosphoniumjodid auf Benzylalkohol im geschlossenen Rohre erhielt Ledermann<sup>1)</sup> Tetrabenzylphosphoniumjodid  $P(C_7H_7)_4J$ .

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. W. v. Hofmann untersuchte ich das Verhalten des Phosphoniumjodides gegen Benzaldehyd in der Erwartung, durch die reducirende Wirkung des Phosphoniumjodides zunächst den Benzylalkohol und alsdann das Tetrabenzylphosphoniumjodid zu gewinnen. Die Reaction, die nach Maassgabe der von Ledermann angegebenen Vorschriften unternommen wurde, verlief aber in vollständig anderer Richtung.

10 g Phosphoniumjodid und 5 g käufliches Benzaldehyd werden einer 4—5 stündigen Digestion bei 100° unterworfen. Beim Aufschmelzen der Röhren entweicht ein lang anhaltender Strom von Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoffsäure. Das braune Reactionsproduct verwandelt sich, wenn man es mit Wasser gelinde erwärmt, in eine weisse, krystallinische Masse, welche ein Gemenge zweier Körper darstellt, während ein dritter Körper in der wässrigen Lösung sich befindet.

**Monobenzylphosphinsäure.**

Beim Eindampfen der wässrigen Lösung hinterbleibt eine etwas verharzte, paraffinähnliche Krystallmasse, welche sich in Alkohol löst und aus Eisessig in schönen, sternförmig gruppirtten Prismen krystalli-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 405.