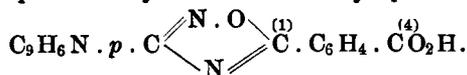


Chinolin-*p*-methenylazoximbenzenyl-*p*-carbonsäure,



Diese Verbindung bildet sich, wenn man äquimolekulare Mengen von Chinolin-*p*-methenylamidoxim und Phtalsäureanhydrid unter gelindem Erwärmen zusammen schmilzt.

Die Reaction ist vollendet, sobald die Masse ruhig fließt. Man lässt erkalten, laugt die Schmelze mit verdünnter Natronlauge aus, filtrirt von dem Ungelösten ab und übersättigt die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure. Es fällt ein voluminöser, weisser Niederschlag. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird die neue Verbindung in weissen, bei 203° schmelzenden Nadeln erhalten.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₈	216	68.13	68.04	—
H ₁₁	11	3.48	4.00	—
N ₃	42	13.24	—	13.56
O ₃	48	15.15	—	—
	317	100.00		

Die Chinolin-*p*-methenylazoximbenzenyl-*p*-carbonsäure ist in Alkohol, Aether und Chloroform löslich, schwer löslich in Benzol und Wasser, fast unlöslich in Ligroin.

Das bei dem Schmelzen von Chinolin-*p*-methenylamidoxim und Phtalsäureanhydrid sich bildende, in Alkalilauge unlösliche Product habe ich aus Mangel an Material noch nicht näher untersuchen können.

497. Adolf Spilker: Ueber neue stickstoffhaltige Abkömmlinge der Salicylsäure ¹⁾.

(Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. DCCLIX; vorgetragen in der Sitzung vom 28. October von Hrn. Tiemann.)

Um zu einer Verbindung zu gelangen, die zur Salicylsäure in demselben Verhältniss steht wie das Benzenylamidoxim zur Benzoësäure, versuchte ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Tiemann zunächst das Thioamid der Salicylsäure, und um dieses zu erhalten, das Salicylamid darzustellen.

¹⁾ Auszug aus der der philosophischen Facultät der Universität Erlangen im Winter-Semester 1887/88 unterbreiteten Inaugural-Dissertation.

Letzteres wurde wenige Jahre nach der Entdeckung der Salicylsäure fast gleichzeitig von Cahours ¹⁾ und Procter ²⁾ durch Einwirkung von Ammoniak auf das ätherische Oel von Gaultheria procumbens erhalten, von Cahours als das Amid der Salicylsäure erkannt und als Salicylamid bezeichnet. Auch Limpricht ³⁾ beschäftigte sich später mit der Untersuchung desselben.

Alle drei Forscher stellten dieses Amid aus natürlichem Gaultheriaöl, dem fast reinen Methyläther der Salicylsäure, und wässrigem oder alkoholischem Ammoniak dar; nur Cahours ⁴⁾ giebt an, dass er dieselbe Verbindung auch durch Erhitzen des Ammoniumsalicylats erhalten habe, ohne nähere Angaben über die Art der Darstellung zu machen, während Gerhardt ⁵⁾ etwa ein Jahr früher auf diesem Wege nur anderweitige Zersetzungsproducte: Phenol, Ammoniak und Ammoniumcarbonat erhalten hatte.

Ich kann die Angaben Gerhardt's bestätigen. Bei mehrfachen Versuchen gelang es mir nicht, aus Ammoniumsalicylat das Amid zu erhalten, sondern nur die oben angeführten Zersetzungsproducte. Leicht dagegen und in quantitativen Ausbeuten gelangte ich zu dem Körper auf dem zuerst angegebenen Wege und zwar verwendete ich sowohl natürliches Gaultheriaöl, als auch künstliches von verschiedenen Firmen bezogenes, sowie endlich auch selbstbereiteten Salicylsäureäthyläther. Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Umsetzung selbst bei Anwendung von vollkommen gesättigtem, wässrigem oder alkoholischem Ammoniak nur sehr langsam vor sich, bei 100° jedoch ist die Reaction in wenigen Stunden beendigt.

Die besten Resultate erzielte ich durch Erhitzen des Aethers mit der drei bis vierfachen Menge gesättigten, wässrigen Ammoniaks im geschlossenen Rohre auf 100°. Der Inhalt der Rohre wurde durch Abdampfen auf dem Dampfbade bis zur Trockne vom überschüssigen Ammoniak befreit und aus Wasser umkrystallisirt.

Ausserordentlich verschieden sind die Angaben über den Schmelzpunkt des Salicylamids.

Cahours ⁶⁾ bemerkt, er habe Nadeln erhalten, welche unter 100° schmelzen und destillirbar seien; während Procter ⁷⁾ gleichzeitig 118° als Schmelzpunkt nennt. Nach Limpricht ⁸⁾ liegt derselbe bei 132°.

1) Ann. Chem. Pharm. 1843, 48, 64.

2) Journ. Pharm. Chim. 3, sér. T. 13, 78.

3) Ann. Chem. Pharm. 1856, 98, 257.

4) Ann. Chem. Pharm. 1844, 52, 337.

5) Ann. Chem. Pharm. 1843, 45, 24.

6) Ann. Chem. Pharm. 1843, 48, 64.

7) Ann. Chem. Pharm. 1843, 48, 66.

8) Ann. Chem. Pharm. 1856, 98, 257.

nach Grimaux¹⁾ bei 142° und nach Schulrud²⁾ sogar bei 167°.

Da ich das Salicylamid als Ausgangsmaterial für meine Untersuchung gebrauchte, suchte ich den Schmelzpunkt genau festzustellen. Ein aus völlig reinem, selbstbereitetem Salicylsäureäthyläther dargestelltes Präparat gab nach zweimaligem Krystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt 135°, nach viermaliger Krystallisation 137°, nach sechsmaliger 137.8°. Das Präparat war jetzt völlig weiss und bestand aus fingerlangen, schmalen Blättchen.

Durch vorsichtige Sublimation, welche bereits in der Nähe des Schmelzpunktes erfolgt, erhielt ich schneeweiße, seidenglänzende, zarte Krystalle, die bei 138 und 138.2°, nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 138°, aus Benzol bei 138.1°, aus verdünntem Alkohol bei 138° schmolzen. Der Schmelzpunkt des völlig reinen Salicylamids liegt demnach bei 138°. Bestimmt wurde derselbe mit einem Normalthermometer von Dr. J. Geisler Nachfolger in Bonn in einem Apparat, in welchem das ganze Thermometer auf die betreffende Temperatur erhitzt war.

Die Reinheit der von mir gewonnenen Verbindung wurde durch die nachstehende Elementaranalyse controlirt:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₆	84	61.31	61.32	—
H ₇	7	5.11	5.21	—
N	14	10.22	—	10.39
O ₂	32	22.36	—	—
	137	100.00		

Die übrigen Eigenschaften meines Präparates stimmten vollkommen mit den früheren Angaben der obengenannten Autoren überein, so die Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln, sein Verhalten zu Alkalien u. s. w.; nur sei noch erwähnt, dass es sich aus der Benzollösung sehr leicht und in schönen Krystallen durch Ligoïn fällen lässt. Mit Brom giebt es ein schön krystallisirendes Substitutionsproduct, wie schon Reinecke³⁾ beobachtete, ohne dasselbe näher zu untersuchen. Ich habe den Körper weiter charakterisirt.

Dibromsalicylamid, C₆H₂Br₂(¹CONH₂)(²OH).

wird durch Vermischen einer concentrirten, warmen, wässrigen Lösung des Salicylamids mit überschüssigem Bromwasser gewonnen, wobei

¹⁾ Bull. soc. chim. 1870, XIII, 25.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 1880, N. F. 22, 289.

³⁾ Zeitschr. f. Chem. 1866, N. F. 2, 367.

das erstere fast quantitativ als Dibromsalicylamid gefällt wird. Aus verdünntem Alkohol einigemale umkrystallisirt, bildet das Bromderivat weisse, seidenglänzende Nadeln, welche unter Zersetzung bei 183° schmelzen, sich leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Benzol und Chloroform lösen. Die Lösung in verdünntem Alkohol wird durch Eisenchlorid röthlich-violett gefärbt. In Alkalien löst es sich leicht und wird aus diesen Lösungen durch Säuren gefällt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₇	84	28.49	28.90	—	—
H ₅	5	1.70	1.87	—	—
N	14	4.84	—	4.83	—
Br ₂	160	54.23	—	—	54.04
O	32	10.84	—	—	—
	295	100.00			

Salicylthioamid, C₆H₄(¹CS.NH₂)(²OH).

14 Gewichtstheile Salicylamid wurden mit 12 Theilen Phosphor- pentasulfid höchst fein gepulvert und innig gemischt in einer Porzellan- schale unter stetem Rühren auf freiem Feuer geschmolzen, bis die unter Aufschäumen erfolgende Reaction beendigt war. Die erkaltete, spröde, rothbraune Schmelze wurde in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung mit etwa der zwanzigfachen Menge siedenden Wassers verdünnt. Nach kurzer Zeit filtrirt man die heisse Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen gelbrothen Körper ab und lässt erkalten, wobei das Salicylthioamid zum Theil auskrystallisirt. Weitere Mengen davon gewinnt man durch Abdampfen der Lösung.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser und stark verdünntem Alkohol erhält man die Verbindung in reinem Zu- stande als fast weisse, verästelte Nadeln, die bei 117—118° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, heissem Wasser und Kalilauge. Aus alkalischer Lösung wird das Salicylthio- amid durch Säuren gefällt. In wässeriger und alkalischer Lösung längere Zeit gekocht, wird es langsam in das Salicylamid zurückver- wandelt.

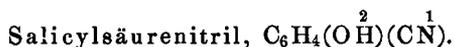
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C ₇	84	54.90	54.75	—	—
H ₇	7	4.38	4.74	—	—
N	14	9.15	—	9.37	—
S	32	20.92	—	—	20.65
O	16	10.45	—	—	—
	153	100.00			

Mit Eisenchlorid giebt die Verbindung in verdünnter wässriger Lösung in der Kälte dieselbe Färbung wie das Salicylamid, beim Erhitzen trübt sich die Flüssigkeit, der entstehende Niederschlag wird braun und endlich schwarz. Mit Bleiacetat entsteht in der Kälte keine Fällung, beim Erwärmen dagegen scheidet sich ein schwarzer Niederschlag aus, welcher sich als Spiegel an den Wandungen des Gefässes absetzt.

Mit Kupfersulfat entsteht in der Kälte ein grünlicher Niederschlag, der sich in der Kälte langsam, beim Erwärmen schnell schwärzt. Mit Silbernitratlösung entsteht sofort ein schwarzer Niederschlag.

In dem rothen Körper, der sich beim Eingiessen der alkoholischen Lösung der Schmelze in Wasser ausscheidet, ist ausser mehreren anderen eine Verbindung enthalten, welche aus heissem Alkohol in mikroskopisch kleinen, dunkelrothen Krystallen sich ausscheidet und deren Analysen annähernd auf die Formel $C_6H_4(SH)(CSNH_2)$ stimmten. Dieselbe wurde bislang nicht weiter untersucht.



Erhitzt man die bei der Darstellung des Thioamides erhaltene Schmelze etwas höher, als zur Vollendung der Reaction erforderlich ist, so wird Schwefelwasserstoff in grosser Menge entwickelt, wobei das Nitril der Salicylsäure nach folgender Gleichung entsteht: $C_6H_5(OH)(CSNH_2) = H_2S + C_6H_5(OH)(CN)$. Führt man das Erhitzen in einer Retorte in luftverdünntem Raume aus, so destillirt das Nitril über, doch sind die Ausbeuten dabei nur gering. Bessere Resultate erhält man, wenn man das reine Thioamid in einem Kolben, wie man ihn zur fractionirten Destillation verwendet, unter Auspumpen mit einer gut ziehenden Wasserstrahlluftpumpe erhitzt.

Unter lebhaftem Aufschäumen entweicht Schwefelwasserstoff und bei weiterem Erhitzen geht dann das Nitril über. Man unterwirft es zweimal der fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume und reinigt die bei einem Druck von 180 mm bei 195° übergehende Verbindung durch Auflösen in Benzol und Fällen mit Ligroin, welche Operation mehrmals zu wiederholen ist. Man erhält auf diese Weise weisse Nadeln, welche bei 98° schmelzen. Sie zeigten sich vollständig identisch mit dem Nitril, welches im hiesigen Laboratorium zu gleicher Zeit durch John A. Miller aus dem Salicylaldoxim dargestellt und näher untersucht worden ist.

In Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist das Salicylnitril leicht löslich, in kaltem Wasser schwerer; beim Erhitzen mit Wasser schmilzt es und löst sich dann in grösserer Menge, krystallisirt beim Erkalten jedoch nur wenig und schlecht aus. Auch aus Alkohol lässt es sich nicht gut umkrystallisiren, ebensowenig scheidet

es sich aus einer concentrirten alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser aus. Wohl aber lassen sich aus einer wässerigen Lösung durch Auflösen von Kochsalz in derselben Krystalle des Nitrils erhalten. Ebenso ist es der wässerigen Lösung durch Ausschütteln mit Benzol oder Aether leicht zu entziehen. Mit Eisenchlorid zeigt es in wässriger Lösung eine intensiv violette Färbung. Mit Bromwasser giebt es einen krystallinischen, weissen Niederschlag. Bei gewöhnlichem Druck ist es nur unter theilweiser Zersetzung destillirbar.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C ₇	84	70.59	70.38	—	70.98	—
H ₅	5	4.20	4.44	—	4.49	—
N	14	11.76	—	11.60	—	11.54
O	16	13.45	—	—	—	—
	119	100.00				

Schon Grimaux ¹⁾, welcher den von Limpricht ²⁾ dargestellten und als Salicylaminsäure bezeichneten Körper für ein Polynitril der Salicylsäure erklärt, glaubte das normale Nitril der Salicylsäure durch Destillation von Salicylamid mit Phosphorpentoxyd dargestellt zu haben. Er sagt, dass das durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigte Product unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol sei, bei 195° schmelze und sich durch Kochen mit Alkalilauge in Salicylsäure verwandele, dass er die Verbindung jedoch nicht so rein erhalten habe, um ihre Zusammensetzung mit Sicherheit feststellen zu können.

Da die Eigenschaften, besonders der Schmelzpunkt dieses Körpers, nicht im Einklang mit meinen Beobachtungen standen, wiederholte ich die Grimaux'schen Versuche.

Beim Erhitzen von gleichen Theilen Salicylamid und Phosphor-pentoxyd in einer Retorte erhielt ich ein im Retortenhals krystallinisch erstarrendes Destillat, dessen Menge sich auch hier bedeutend vermehrte, wenn die Destillation im luftverdünnten Raume vorgenommen wurde. Nach dem Auflösen des Destillats in Alkohol und Fällen mit Wasser scheidet sich der von Grimaux beschriebene Körper aus, doch beträgt derselbe nur einen sehr geringen Bruchtheil des Destillats. Die Hauptmenge desselben bleibt in Lösung, was Grimaux allem Anschein nach übersehen hat. Nimmt man dagegen das Destillat in warmem Benzol auf, so bleibt der oben beschriebene, bei 195° schmelzende Körper zurück, und aus der Benzollösung scheidet sich auf Zusatz von Ligroïn eine Verbindung aus, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Benzol und Fällen mit Ligroïn bei 98° schmilzt

¹⁾ Bull. soc. chim. 1870, XIII, 26.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 1856, 98' 257.

und sich in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien als identisch mit dem oben beschriebenen, aus dem Thioamid dargestellten Salicylonitril erwiesen hat. Die mitgetheilten Analysen III und IV beziehen sich auf das so dargestellte Salicylsäurenitril.

Es ging durch viertelstündiges Kochen mit concentrirter Kalilauge in Salicylsäure über, welche, durch Salzsäure ausgeschieden und aus Wasser umkrystallisirt, bei 155° schmolz und mit Eisenchlorid die bekannte Reaction gab.

Die auf beiden Wegen erhaltenen Nitrile führte ich zur weiteren Identificirung in das entsprechende Amidoxim über, das sich aus beiden mit Leichtigkeit und quantitativen Ausbeuten erhalten lässt, wenn man ein Gemisch von 10 Theilen Nitril, gelöst in 300 Theilen Weingeist, mit 5 Theilen Hydroxylaminchlorhydrat und 10 Theilen krystallisirter Soda, die beiden letzteren in wenig Wasser gelöst, in gut verschlossenen Selterwasserflaschen 4—5 Stunden auf etwa 90° erhitzt. Den Inhalt der Flaschen säuert man mit Salzsäure an, verreibt den Alkohol auf dem Dampfbade und fällt das Amidoxim aus dem filtrirten Rückstande durch Soda.

Das erhaltene Amidoxim zeigte sich vollkommen identisch mit dem von mir aus dem Salicylthioamid dargestellten und weiter unten beschriebenen Salicylamidoxim. Es ist mithin nicht mehr daran zu zweifeln, dass der bei 98° schmelzende Körper normales Salicylsäurenitril ist. Von dem bei 195° schmelzenden Körper habe ich bei der Analyse ebenso wenig wie Grimaux genau auf das Salicylsäurenitril stimmende Zahlen erhalten.

In neuerer Zeit hat Ahrens¹⁾ die Bildung des Grimaux'schen Körpers bei Anwendung der Sandmeyer'schen Reaction auf das *o*-Amidophenol beobachtet. In Folge einer Veröffentlichung von Ferd. Tiemann²⁾ über die von John A. Miller und mir ausgeführten Versuche hat Victor Meyer³⁾ die in seinem Laboratorium gemachten Beobachtungen von Ahrens controlirt und constatirt, dass auch auf dem zuletzt angegebenen Wege das bei 98° schmelzende Salicylsäurenitril entsteht.

Dibromsalicylthioamid, $C_6H_2Br_2(CS \cdot \overset{1}{N}H_2)(\overset{2}{OH})$.

Mit derselben Leichtigkeit, wie das Salicylamid, bildet auch das Salicylthioamid mit Brom ein Dibromsubstitutionsproduct.

Man stellt die Verbindung dar, indem man eine Lösung von Salicylthioamid in verdünntem Alkohol mit überschüssigem Bromwasser vermischt. Es scheidet sich dabei anfangs ein rother Nieder-

¹⁾ Diese Berichte XX, 2953.

²⁾ Diese Berichte XX, 3082.

³⁾ Diese Berichte XX, 3289.

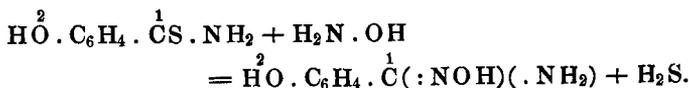
schlag ab, welcher bei weiterem Bromzusatz eine dunkelviolette Farbe annimmt. Da ein völlig reines Salicylthioamid, wie oben erwähnt, nur schwer zu erhalten ist, so wurde auch versucht, aus einem unreinen, das heisst mit Salicylamid vermischten Salicylthioamid, ein reines Dibromproduct darzustellen, und in folgender Weise ein gutes Resultat erhalten: Man versetzt die alkoholische Lösung des Salicylthioamids nur so lange mit Bromwasser, als der entstehende Niederschlag noch rein roth und nicht mit weissen Kryställchen vermischt ist. Es wird nämlich zuerst alles Thioamid durch Brom, und zwar als Monobromsubstitutionsproduct gefällt, während das Salicylamid unverändert in Lösung bleibt. Den Niederschlag löst man nach dem Abfiltriren in Alkohol und fällt durch überschüssiges Bromwasser das Dibromsalicylthioamid aus, welches man durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhält. Es stellt mikroskopisch kleine, dunkelviolette Nadeln dar, welche sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ziemlich schwer mit violetter Farbe lösen. In Wasser ist die Verbindung ganz unlöslich, löst sich dagegen in Alkalilauge langsam mit dunkelvioletter Farbe auf und wird aus dieser Lösung durch Säuren unverändert gefällt. Sie schmilzt bei etwa 230°, nachdem sie schon einige Grade vorher erweicht. Höher erhitzt zersetzt sie sich. In Alkohol gelöst wird auf Zusatz von Eisenchlorid die violette Farbe etwas dunkler, auf Zusatz von Silbernitrat, Kupfersulfat und Bleiacetalösung entstehen dunkelrothe Niederschläge, die sich beim Erhitzen nicht schwärzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C ₇	84	27.01	27.18	—	—	—
H ₅	5	1.61	1.82	—	—	—
N	14	4.50	—	4.34	—	—
S	32	10.29	—	—	10.11	—
O	16	5.14	—	—	—	—
Br ₂	160	51.45	—	—	—	51.22
	311	100.00				

Salicenyamidoxim, $(\overset{2}{\text{H}}\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\overset{1}{\text{C}}(:\text{NOH})(\cdot\text{NH}_2)$.

Das Salicenyamidoxim bildet sich aus dem Salicylthioamid und Hydroxylamin nach der Gleichung:



Behufs Darstellung dieser Verbindung löst man Salicylthioamid in der fünfzehnfachen Menge Alkohols und fügt äquivalente Mengen

von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat, beide in möglichst wenig Wasser gelöst, hinzu. Die Mischung wird am Rückflusskühler so lange gekocht, bis nach drei bis vier Stunden die Schwefelwasserstoffentwicklung aufhört. Die Flüssigkeit wird alsdann mit dem halben Volum Alkohol verdünnt und mit Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction versetzt. Man verjagt den Alkohol auf dem Dampfbade und filtrirt nach dem Erkalten von ausgeschiedenen Verunreinigungen ab. Durch genaues Neutralisiren mit Soda wird das gebildete Salicenyamidoxim aus dem Filtrat gefällt. Man reinigt es durch mehrmaliges Auflösen in verdünnter Salzsäure sowie Fällen mit Natriumcarbonatlösung und weiter durch Umkrystallisiren aus Wasser und Benzol, wobei man es als dicke, farblose, büschelig gruppirte Nadeln erhält, die bei 98—99° schmelzen und sich erst bei weit höherer Temperatur zersetzen. Schon die geringsten Verunreinigungen drücken den Schmelzpunkt ausserordentlich herab, und es gelingt erst bei Anwendung ganz reinen Thioamids und sechs- bis achtmaligem Umkrystallisiren den angeführten constanten Schmelzpunkt zu erhalten. Bei Anwendung von unreinem Thioamid gewinnt man das Amidoxim häufig als braunes Oel, welches selbst nach tagelangem Stehen nicht fest wird. Man reinigt dieses Product am besten, indem man es erst n salzsaurer, dann in alkalischer Lösung mit Aether ausschüttelt, wobei fast alle Verunreinigungen in den Aether übergehen, während beim nachherigen Neutralisiren der wässrigen Flüssigkeit das Salicenyamidoxim krystallinisch ausfällt. In Säuren wie Alkalien ist es gleich leicht löslich, auch in Alkohol, Aether und Chloroform löst es sich leicht, etwas schwerer in heissem Wasser und Benzol. Aus letzterer Lösung wird es durch Lignoïn leicht gefällt. Es zeigt sich sehr beständig beim Kochen in salzsaurer und wässriger Lösung, auch beim Erhitzen in trockenem Zustande auf 125° wird es nicht verändert. In wässriger Lösung giebt es mit Eisenchlorid eine intensiv kirschrothe bis röthlich violette Färbung.

Mit Fehling'scher Lösung sowie mit Kupfersulfat giebt es einen grünlichen Niederschlag, mit Silbernitratlösung bei sehr gelindem Erwärmen einen Silber Spiegel.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₇	84	55.26	55.16	55.11	—
H ₈	8	5.26	5.48	5.36	—
N ₂	28	18.42	—	—	18.65
O ₂	32	21.05	—	—	—
	152	100.00			

Das salzsaure Salz des Salicenyamidoxims lässt sich leicht darstellen, sowohl durch Eindampfen der Lösung des letzteren

in Salzsäure, als auch durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Amidoxims. Das Chlorhydrat ist in Wasser sehr leicht löslich, ohne zerfliesslich zu sein, ist sehr beständig, schmilzt bei 175^o und zersetzt sich erst bei etwas höherer Temperatur.

Chlorbestimmung:

Ber. für C ₇ H ₉ N ₂ O ₂ , HCl	Gefunden
Cl 18.83	18.73 pCt.

Mit Platinchlorid vereinigt sich das beschriebene Chlorhydrat zu einem Doppelsalz, welches leicht in Wasser und Alkohol löslich ist. Man erhält es, indem man beide Verbindungen in concentrirter wässriger Lösung zusammenbringt. Nach einiger Zeit scheidet sich das Doppelsalz in kleinen undeutlichen Krystallen aus. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ist dasselbe rein.

Platinbestimmung:

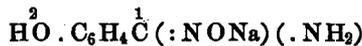
Ber. für (C ₇ H ₉ N ₂ O ₂ HCl) ₂ PtCl ₄	Gefunden
Pt 23.05	22.84 pCt.

Ein Natriumsalz, in welchem sowohl der Wasserstoff der Oximidogruppe als auch der des Phenolhydroxyls durch Natrium ersetzt ist, wird durch Zusammenbringen von 1 Mol. Salicylamidoxim mit 2 Mol. Natriumalkoholat in möglichst concentrirter, absolut alkoholischer Lösung erhalten. Das entstandene Salz wird aus der Lösung durch viel absoluten Aether als ein äusserst hygroskopisches, weisses Pulver gefällt, auf einem Filter gesammelt und nach dem Auswaschen mit Aether bei Luftabschluss im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Natriumbestimmung:

Ber. für C ₇ H ₆ N ₂ O ₂ Na ₂	Gefunden
Na 23.47	23.25 pCt.

In analoger Weise, wie das soeben beschriebene, wurde ein Salz von der Formel:



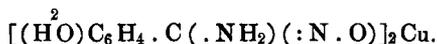
erhalten, indem auf 1 Mol. Salicylamidoxim 1 Mol. Natriumalkoholat verwendet wurde. Es ist ebenfalls ein weisses, krystallinisches, äusserst hygroskopisches Pulver.

Ber. für C ₇ H ₇ N ₂ O ₂ Na	Gefunden
Na 13.22	12.94 pCt.

Dass diesem Salz in der That die oben angegebene Formel zukommt, dass also das Natrium an die Stelle des Wasserstoffs der Oximidogruppe getreten ist, geht aus der später näher zu beschreibenden Umsetzung mit Jodäthyl hervor.

Auch das Kupfersalz, das sich, wie oben erwähnt, ausscheidet, wenn man eine wässrige Lösung des Salicylamidoxims mit über-

schüssiger Kupfersulfatlösung vermischt, wurde analysirt; die erhaltenen Zahlen stimmen gut auf die Formel:



Kupferbestimmung:

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cu}$	Gefunden
Cu 17.35	17.16 17.38 pCt.

Dibromsalicylamidoxim, $(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\overset{(2)}{\text{C}}(\overset{(1)}{\text{:NOH}})(\text{NH}_2)$.

Das Dibromsalicylthioamid setzt sich mit Hydroxylamin unter Schwefelwasserstoffabspaltung in derselben Weise wie das Salicylthioamid in glatter Reaction zu einem Amidoxim um, zu dessen Darstellung man das Dibromsalicylthioamid in Alkohol löst und der Lösung äquivalente Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat und Soda, in möglichst wenig Wasser gelöst, hinzufügt.

Nachdem die schon in der Kälte beginnende Schwefelwasserstoffentwicklung durch Kochen am Rückflusskühler zu Ende geführt ist, verdunstet man nach vorherigem Ansäuern mit Salzsäure den Alkohol, zieht den Rückstand mit Wasser aus und fällt das gebildete Dibromsalicylamidoxim durch vorsichtigen Zusatz von Natriumcarbonatlösung. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol reinigt man die Verbindung und erhält sie so in weissen, atlasglänzenden Blättchen, welche bei 180° schmelzen. In Säuren und Alkalien lösen sie sich leicht, ebenso in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Chloroform, Benzol und Ligroin. In Wasser sind sie sehr schwer löslich. Aus einer alkalischen Lösung wird durch Fehling'sche Lösung ein grünliches Kupfersalz gefällt, ebenso aus einer Lösung in verdünntem Alkohol durch Kupfersulfatlösung.

Durch Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung roth-violett gefärbt. Aus einer alkalischen, mit Silbernitrat versetzten Lösung scheidet sich bei gelindem Erwärmen ein Silber Spiegel ab.

Elementaranalyse:

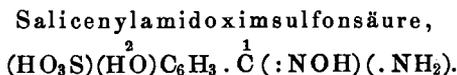
	Theorie		Versuche		
			I.	II.	III.
C_7	84	27.10	27.08	—	—
H_6	6	1.94	2.16	—	—
N_2	28	9.03	—	8.78	—
O_2	32	10.32	—	—	—
Br_2	160	51.61	—	—	51.27
	310	100.00			

Das aus der alkoholischen Lösung des Dibromsalicylamidoxims durch Kupfersulfatlösung gefällte Kupfersalz stellt einen voluminösen, grünlichen Niederschlag dar, ist schwer löslich in Wasser und Alkohol

und wie die folgende Analyse zeigt, nach der Formel: $(C_7H_5N_2O_2Br)_2Cu$, also analog dem Kupfersalz des nicht bromirten Salicynylamidoxims zusammengesetzt.

Kupferbestimmung:

Berechnet auf die soeben angeführte Formel	Gefunden
Cu 9.30	9.42 pCt.



In der Absicht, das Salicynylamidoxim durch Abspaltung von Wasser aus dem Phenolhydroxyl und der Oximido- oder Amidogruppe innerlich zu condensiren, wurde dasselbe zunächst im trockenen Zustande erhitzt und, als dabei vollständige Zersetzung eintrat, wurde versucht, denselben Zweck durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure zu erreichen.

Bei gewöhnlicher oder nur mässig gesteigerter Temperatur konnte überhaupt keine Einwirkung constatirt werden. Erwärmt man jedoch die Lösung von 1 Theil Salicynylamidoxim in 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf etwa 150°, so scheidet sich, wenn man nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt, oder besser, wenn man mit der zehnfachen Menge fünfzigprocentigen Alkohols verdünnt und den Alkohol auf dem Dampfbade vertreibt, ein krystallinischer Körper aus, der durch die Analyse als eine Salicynylamidoximmonosulfonsäure erkannt wurde.

Nach dem Abfiltriren wäscht man die Verbindung nacheinander mit kaltem Wasser, absolutem Alkohol und endlich mit Aether, und krystallisirt sie aus siedendem Wasser um.

Sie bildet krustenartig zusammenhängende, harte, weisse, stark glänzende Krystalle, welche bei 250° noch unverändert sind und, höher erhitzt, sich zersetzen, ohne vorher zu schmelzen.

In absolutem Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ist der Körper unlöslich, in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Von siedendem Wasser, heissem verdünntem Alkohol und Alkalien wird er leicht aufgenommen. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer und treibt lebhaft Kohlensäure aus Carbonaten aus.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche		
			I.	II.	III.
C ₇	84	36.20	36.60	—	—
H ₅	8	3.45	3.95	—	—
N ₂	28	12.07	—	12.26	—
S	32	13.80	—	—	14.01
O ₅	80	34.48	—	—	—
	232	100.00			

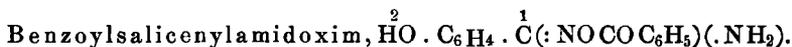
Die Alkali- und Erdalkalimetallsalze der Salicenylamidoximsulfonsäure sind leicht löslich. In der mit Ammoniak neutralisirten concentrirten Lösung entsteht weder durch Baryumchlorid oder Calciumchlorid noch durch Silbernitrat und Kupfersulfat eine Fällung.

Das Baryumsalz stellte ich durch Kochen der Säure mit überschüssigem Baryumcarbonat dar, wobei Kohlensäure lebhaft entweicht.

Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Salz in undeutlichen Krystallen ab, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein weiss sind. Aus concentrirter wässriger Lösung lässt sich das Salz durch Zusatz von Alkohol nicht fällen.

Baryumbestimmung:

	Ber. für $(C_7H_7N_2SO_5)_2Ba$		Gefunden	
			I.	II.
Ba	22.02	22.02	22.28	pCt.



Trägt man Salicenylamidoxim in die äquivalente Menge Benzoylchlorid ein, so entsteht unter Erwärmung und Entwicklung von Salzsäure das Benzoylsalicenylamidoxim. Nach Beendigung der Reaction lässt man die feinzerriebene Masse, mit Wasser übergossen, einige Zeit stehen, entfernt die aus dem unzersetzten Benzoylchlorid entstandene Benzoësäure durch Auswaschen mit verdünntem Ammoniak und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um.

Man erhält Nadeln, die bei 173° schmelzen und sich bei wenig höherer Temperatur unter Wasserabspaltung zersetzen.

Sie lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform sowie Benzol und werden aus der Benzollösung durch Ligroïn gefällt. In Wasser und Säuren ist der Körper unlöslich, löst sich dagegen, wenn auch schwierig, in Alkalien. Die letztere Eigenschaft wird durch das intact gebliebene Phenolhydroxyl bedingt. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird aus der Verbindung Wasser abgespalten, es tritt dabei Azoxibildung ein.

Mit Kupfersulfat giebt das Benzoylsalicenylamidoxim keinen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine röthlich-violette Färbung, mit überschüssigem Bromwasser einen bromhaltigen Niederschlag.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
			I.	II.
C_{14}	168	65.62	65.73	—
H_{12}	12	4.70	5.00	—
N_2	28	10.93	—	11.07
O_3	48	18.75	—	—
	<hr/>	<hr/>		
	256	100.00		

Acetylsalicylamidoxim, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{:NOCOCH}_3)(\text{:NH}_2)$.

Zur Darstellung des Acetylsalicylamidoxims übergießt man das in einer Schale befindliche Salicylamidoxim unter stetem Rühren mit der äquivalenten Menge Essigsäureanhydrid, indem man dafür Sorge trägt, dass die bei der Reaction auftretende Temperaturerhöhung nur ganz allmählich eintritt, mischt die bald hart und pulverförmig werdende Masse gut, vertheilt sie nach einiger Zeit in Wasser und filtrirt den ungelösten weissen Körper ab.

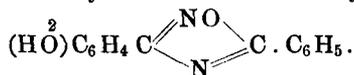
Zur Reinigung löst man ihn in möglichst wenig absolutem Alkohol und versetzt die Lösung mit der zwanzigfachen Menge lauwarmen Wassers. Bald scheidet sich die Verbindung in weissen, atlasglänzenden Blättchen ab, welche nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation rein sind. Sie schmelzen bei 117° , lösen sich schwer in Chloroform, Benzol und Wasser, leicht in Alkohol, Aether sowie in Alkalien und Säuren und werden aus den alkalischen und sauren Lösungen durch Neutralisiren gefällt.

Die Lösung des Acetylsalicylamidoxims in verdünntem Alkohol giebt mit Eisenchlorid eine röthlich-violette Färbung, mit Kupfersulfat, Bleiacetat und Silbernitrat keine Fällung. Mit Bromwasser entsteht ein weisser, bromhaltiger Niederschlag.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₉	108	55.67	55.48	—
H ₁₀	10	5.15	5.45	—
N ₂	28	14.44	—	14.57
O ₃	48	24.74	—	—
	194	100.00		

Salicylazoximbenzenyl,



Durch tagelanges Behandeln des Benzoylsalicylamidoxims mit Wasserdämpfen wird aus demselben ein Molekül Wasser abgespalten unter Bildung des Salicylazoximbenzenyls.

Die sehr langsam erfolgende Umwandlung lässt sich dadurch etwas beschleunigen, dass man das Benzoylsalicylamidoxim in einer 20procentigen Chlorcalciumlösung vertheilt und durch diese Flüssigkeit einen starken Dampfstrom treibt. Das Salicylazoximbenzenyl geht alsdann mit den Wasserdämpfen fast rein über und setzt sich theilweise schon im Kühler in Form weisser Flocken ab. Aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt es bei 128° . Die Aus-

beute ist eine fast quantitative. Die Verbindung lässt sich ferner, wenn auch weniger vorthellhaft, durch Erhitzen des Benzoylsalicenylamidoxims auf 180° darstellen, wobei unter Aufschäumen Wasserdämpfe entweichen. Der Versuch, denselben Zweck durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure zu erreichen, war ohne Erfolg. Selbst durch längeres Erwärmen einer Lösung in Schwefelsäure auf 100° blieb die Verbindung unverändert.

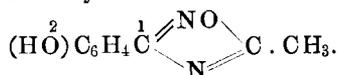
Das vorhandene intacte Phenolhydroxyl bedingt, dass Salicenylazoximbenzenyl sich in Alkalilauge, ja auch in Soda löst. Salzsäure scheidet die Verbindung aus diesen Lösungen unverändert wieder aus.

In Wasser ist Salicenylazoximbenzenyl völlig unlöslich, löst sich dagegen leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. In verdünntem Alkohol gelöst, giebt es mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung, die bald verschwindet. Weder mit Silbernitrat, noch Bleiacetat entsteht eine Fällung, wohl aber giebt Kupfersulfat einen grünlichen Niederschlag, ebenso Bromwasser eine weisse Fällung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₄	168	70.59	70.56	—
H ₁₀	10	4.20	4.56	—
N ₂	28	11.77	—	11.99
O ₂	32	13.44	—	—
	238	100.00		

Salicenylazoximäthenyl,



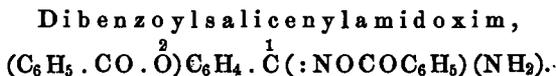
Das Salicenylazoximäthenyl bildet sich aus dem Acetylsalicenylamidoxim durch Erhitzen auf 125° , wobei unter Aufschäumen Wasserdämpfe entweichen, ebenso durch Behandlung der genannten Verbindung mit Wasserdämpfen, wobei es mit grosser Leichtigkeit mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigt. Am zweckmässigsten stellt man es durch zweistündige Digestion des Salicenylamidoxims mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler dar. Man giesst das Reactionsproduct in Wasser, neutralisirt mit Natriumcarbonat und isolirt das Azoxim aus der Flüssigkeit durch Uebertreiben im Dampfstrom. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol stellt es feine seidenglänzende Nadeln dar, die bei 77° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol sowie in Alkalien, auch sind sie in Wasser etwas löslich.

In verdünntem Alkohol gelöst, giebt das Salicenylazoximäthenyl mit Eisenchlorid eine intensive blaviolette Färbung, mit Kupfersulfat

ein grünlich-gelbes Kupfersalz, das in Wasser und verdünntem Alkohol schwer löslich ist. Mit Silbernitrat und Bleiacetat giebt es keine Fällung, mit Bromwasser dagegen einen weissen, bromhaltigen Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol gut krystallisirt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₉	108	61.36	61.60	—
H ₈	8	4.55	4.93	—
N ₂	28	15.91	—	16.03
O ₂	32	18.18	—	—
	176	100.00		



Zur Darstellung des Dibenzoylsalicenylamidoxims löst man 46 Gewichtstheile Natrium in absolutem Alkohol, fügt hierzu 152 Theile Salicenylamidoxim und lässt, nachdem dasselbe sich gelöst hat, 280Theile Benzoylchlorid, die vorher mit dem dreifachen Volum Aether verdünnt wurden, langsam hinzutropfen, wobei sich Chlornatrium in reichlicher Menge ausscheidet. Temperaturerhöhung ist sorgfältig zu vermeiden.

Nachdem man den Aether bei gewöhnlicher Temperatur hat verdunsten lassen, fällt man die gebildete Verbindung mit viel Wasser, wobei dieselbe zuweilen als Oel abgeschieden wird, das jedoch alsbald erstarrt.

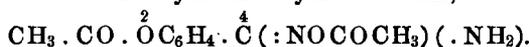
Zur Reinigung vertheilt man das abfiltrirte Product in wenig kaltem Alkohol und saugt die Lösung, welche den als Nebenproduct gebildeten Benzoësäureäthyläther enthält, ab. Alsdann löst man die Verbindung in ziemlich viel kaltem Alkohol und fällt sie mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, welche Operation mehrmals zu wiederholen ist. Man erhält sie auf diese Weise in Form weisser, kleiner, undeutlicher Krystalle, welche bei 127° schmelzen, in Säuren unlöslich sind und durch Alkalien in der Kälte langsam, in der Wärme schnell zersetzt werden, indem Benzoësäure abgespalten und Benzoylsalicenylamidoxim gebildet wird.

Das Dibenzoylsalicenylamidoxim ist leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich, unlöslich in Wasser. Mit Eisenchlorid giebt es keine Färbung, ebensowenig mit Kupfersulfat ein Salz. Durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt sowie durch Behandlung mit Wasserdampf wird aus der Verbindung mit Leichtigkeit ein Molekül Wasser abgespalten unter Bildung des entsprechenden Azoxims. Mit Bromwasser entsteht ein weisser, bromhaltiger Niederschlag.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₂₁	252	70.00	69.78	—
H ₁₆	16	4.44	4.60	—
N ₂	28	7.78	—	7.94
O ₄	64	17.78	—	—
	360	100.00		

Diacetylsalicenylamidoxim,

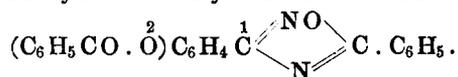


Die Darstellung des Diacetylsalicenylamidoxims wurde in analoger Weise versucht wie die des Dibenzoylsalicenylamidoxims; indess konnte selbst bei grösster Vorsicht und steter Kühlung durch Eis kein einheitliches Product erhalten werden. Es wurde vielmehr ein Oel gebildet, das nach einiger Zeit erstarrte und durch Auflösen in wenig absolutem Alkohol und Versetzen der Lösung mit kaltem Wasser zwar feine Krystalle ergab, welche jedoch selbst nach mehrfachem Umkrystallisiren keinen constanten Schmelzpunkt ergaben. Sie bestanden zweifellos aus einem Gemisch von Diacetylsalicenylamidoxim und Acetylsalicenylazoximäthenyl; darauf deuten auch die ausgeführten Analysen hin.

Die Reaction des Acetylchlorids auf das Natriumsalz des Salicenylamidoxims verläuft mithin trotz Abkühlung und Verdünnen mit Aether so heftig, dass das sich bildende Diacetylsalicenylamidoxim alsbald theilweise in das entsprechende Azoxim übergeht.

Diese Umwandlung ist vollständig zu bewirken, wenn man das Reactionsproduct mit heissem Wasser behandelt. Alkalien führten es ebenso leicht in das Salicenylazoximäthenyl über.

Benzoylsalicenylazoximbenzenyl,



Durch Behandlung des Dibenzoylsalicenylamidoxims mit siedendem Wasser sowohl als auch beim Erhitzen im trockenen Zustande auf 150° geht dasselbe in das entsprechende Azoxim über, welches man durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt.

Dieselbe Verbindung wird aus dem Salicenylazoximbenzenyl erhalten, indem man dasselbe in alkoholischer Lösung mit der äquivalenten Menge Natriumalkoholat zusammenbringt und unter Abkühlung die äquivalente Menge Benzoylchlorid hinzufügt. Man fällt die entstandene Verbindung aus der Lösung durch Wasser, wobei das

ausgeschiedene Kochsalz in Lösung geht, und reinigt sie durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol.

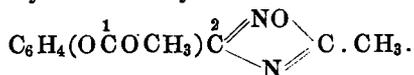
Die letztere Darstellungsweise ist die bequemste, da sie quantitative Ausbeuten giebt, und das Salicenylazoximbenzenyl leichter als das Dibenzoylsalicenylamidoxim zu erhalten ist.

Das Benzoylsalicenylazoximbenzenyl stellt weisse, verfilzte Nadeln dar, welche bei 120° schmelzen und sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform, etwas weniger leicht in Alkohol lösen. In Wasser ist die Verbindung unlöslich, ebenso in Säuren. Von Alkalien wird sie in der Kälte nicht aufgenommen; indessen schon bei gelindem Erwärmen wird die am Benzolkern baftende Benzoylgruppe abgespalten und Salicenylazoximbenzenyl zurückgebildet. Mit Eisenchlorid giebt das Benzoylsalicenylazoximbenzenyl keine Färbung und ebenso wenig mit Kupfersulfat, Bleiacetat und Silbernitrat eine Verbindung. Mit Bromwasser dagegen entsteht ein weisser, bromhaltiger Niederschlag.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₂₁	252	73.67	73.59	—
H ₁₄	14	4.09	4.39	—
N ₂	28	8.19	—	8.41
O ₃	48	14.04	—	—
	<u>342</u>	<u>100.00</u>		

Acetylsalicenylazoximäthenyl,



Wie oben erwähnt, wurde das Acetylsalicenylazoximäthenyl bei dem Versuch, das Diacetylsalicenylamidoxim darzustellen, erhalten. Dieselbe Verbindung wurde ferner aus dem Salicenylazoximäthenyl durch Zusammenbringen mit der äquivalenten Menge Natriumalkoholat in absolut alkoholischer Lösung und Hinzufügen der äquivalenten Menge mit Aether verdünnten Acetylchlorids gewonnen. Nach Beendigung der Reaction vertreibt man den Aether durch Erwärmen auf etwa 50° und fällt die Verbindung durch Wasser.

Den anfangs häufig ölig sich ausscheidenden, später aber fest werdenden Körper reinigt man dadurch, dass man ihn in möglichst wenig absolutem Alkohol löst und die Lösung mit warmem Wasser versetzt. Nach einiger Zeit scheiden sich weisse, bei 74° schmelzende Nadeln aus, deren alkoholische Auflösung mit Eisenchlorid eine Farbenreaction nicht mehr giebt.

Der Körper wird von Wasser nur schwer aufgenommen, durch Alkalien jedoch sofort in das Salicenyloximäthyl zurückverwandelt. In Alkohol, Aether, Chloroform, auch Ligroïn ist er ausserordentlich leicht löslich. Mit Kupfersulfat giebt er kein Salz, mit Bromwasser einen weissen Niederschlag.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₁	132	60.55	60.36	—
H ₁₀	10	4.59	4.90	—
N ₂	28	12.84	—	13.16
O ₂	48	22.02	—	—
	218	100.00		

Salicenyloximäthyläther,



Das Salicenyloxim wird in absolut alkoholischer Lösung mit Natriumalkoholat im Verhältniss der Molekulargewichte zusammengebracht und der Mischung Jodäthyl im geringen Ueberschuss hinzugefügt. Nach zweistündiger Digestion am Rückflusskühler wird der Alkohol auf dem Dampfbad verdunstet und der Rückstand in Wasser und Aether aufgenommen, behufs Trennung des Jodnatriums vom gebildeten Salicenyloximäthyläther.

Die ätherische Lösung wird sodann mit stark verdünnter Natronlauge geschüttelt, durch welche der Salicenyloximäthyläther aufgenommen wird, während der als Nebenproduct entstehende Aethylsalicenyloximäthyläther, $(\text{C}_2\text{H}_5\overset{2}{\text{O}})\text{C}_6\text{H}_4\overset{1}{\text{C}}(\text{:NO}\overset{1}{\text{C}}_2\text{H}_5)(\text{NH}_2)$, im Aether zurückbleibt. Die alkalische Lösung wird nach genauer Neutralisation mit Salzsäure der Destillation im Dampfstrom unterworfen, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt und letzterer nach dem Abheben und Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium verdunstet, wobei ein schwach gelbliches Oel zurückbleibt, welches aus dem Salicenyloximäthyläther besteht.

Durch Destillation im luftverdünnten Raume wurde die Verbindung weiter gereinigt.

Sie bildet ein farbloses Oel von schwach aromatischem Geruch, welches bei -10° noch nicht erstarrt, bei gewöhnlichem Luftdruck und vorsichtigem Erhitzen bei 278° und bei etwa 150 mm Druck bei 220° unzersetzt siedet. Die Verbindung löst sich leicht in Säuren wie Alkalien und scheidet sich aus beiden Lösungen beim Neutralisiren unverändert wieder aus. Mit absolutem Alkohol, mit Aether, Chloroform und Benzol ist sie in jedem Verhältniss mischbar. In Ligroïn

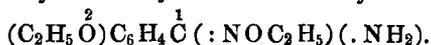
löst sie sich schwer, in Wasser ist sie unlöslich. In verdünntem Alkohol gelöst, giebt sie mit Eisenchlorid eine violette Färbung und mit Bromwasser einen weissen Niederschlag.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₉	108	60.00	60.12	—
H ₁₂	12	6.67	6.91	—
N ₂	28	15.56	—	15.32
O ₂	32	17.77	—	—
	180	100.00		

Diese Zahlen zeigen, dass eine Aethylgruppe für ein Wasserstoffatom in das Molekül des Salicenylamidoxims eingetreten ist. Um zu entscheiden, ob die Aethylgruppe das Wasserstoffatom der Oximidgruppe oder das des Phenolhydroxyls vertreten habe, das heisst, ob der entstandene Körper als Salicenylamidoximäthyläther, C₆H₄(OH)²(C¹(:NOC₂H₅)(.NH₂)) oder als Aethylsalicenylamidoxim, C₆H₄(OC₂H₅)²(C¹(:NOH)(.NH₂)) aufzufassen sei, wurde derselbe mit Natriumnitrit und Salzsäure behandelt. Im ersteren Falle musste sich Salicenyläthoximchlorid, (HO)²C₆H₄¹(:NOC₂H₅).Cl bilden, im letzteren Falle das Amid der Aethylsalicylsäure oder diese selbst entstehen. Wie unten gezeigt werden wird, wurde hierbei das Salicenyläthoximchlorid erhalten, woraus erhellt, dass die Aethylgruppe an die Oximidgruppe getreten ist.

Aethylsalicenylamidoximäthyläther,



Um zu einer Verbindung zu gelangen, in welcher die sauren Gruppen des Salicenylamidoxims, die Oximidgruppe und das Phenolhydroxyl, ätherificirt sind, änderte ich das soeben erläuterte Verfahren zur Darstellung des Salicenylamidoximäthyläthers in der Weise ab, dass auf 1 Mol. Salicenylamidoxim je 2 Mol. Natriumalkoholat und Jodäthyl angewendet wurden. Die ätherische Lösung des Reactionproducts schüttelte ich mehrmals mit verdünnter Natronlauge aus, wodurch alles unveränderte Salicenylamidoxim sowie der soeben beschriebene Salicenylamidoximäthyläther entfernt wurden. Die im Aether verbleibende Verbindung wurde der Destillation im Dampfstrom unterworfen, dem Destillat durch Aether entzogen und in der ätherischen Lösung durch Chlorcalcium getrocknet.

Bei dem Verdampfen des Aethers resultirte ein schwach gelbliches Oel, welches der Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen wurde. Ich erhielt so den Aethylsalicenylamidoximäthyläther

als ein unter 180 mm Druck bei 195° siedendes, farbloses, öliges Liquidum von schwachem, wenig angenehmem Geruch. In Säuren löst sich die Verbindung leicht und wird beim Neutralisiren der Lösung wieder gefällt. In Alkalien und Wasser ist sie ganz unlöslich. Mit Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol mischt sie sich in jedem Verhältniss, auch in Ligroin ist sie löslich.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₁	132	63.46	63.65	—
H ₁₆	16	7.69	7.79	—
N ₂	28	13.69	—	13.70
O ₂	32	15.38	—	—
	208	100.00		

Salicenyldäthoximchlorid, (HO)C₆H₄C²(:NOC₂H₅)Cl.

Löst man den Salicenyldäthoximäthyläther in der doppelten Menge der zur Bildung des salzsauren Salzes erforderlichen Salzsäure und mischt die verdünnte Lösung mit einer Lösung von Natriumnitrit, so dass genau ein Molekül des letzteren auf ein Molekül des Aethers kommt, so trübt sich die Mischung bald in Folge der Abscheidung eines Oeles und unter Entwicklung von Stickstoff. Durch gelindes Erwärmen führt man die Reaction zu Ende und entzieht der Flüssigkeit das gebildete Oel durch Aether. Man reinigt es nach dem Verdampfen des letzteren durch Uebertreiben mit Wasserdampf, entzieht es dem Destillat wieder durch Aether, trocknet die ätherische Lösung und destillirt den nach dem Verdampfen des Aethers bleibenden Rückstand im luftverdünnten Raume. Man erhält auf diese Weise das Salicenyldäthoximchlorid als wasserhelles Oel, welches unter gewöhnlichem Druck bei vorsichtigem Erhitzen bei 233—234°, bei etwa 20 mm Druck bei 178° siedet. Mit Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin mischt es sich in jedem Verhältniss. In Wasser und verdünnten Säuren ist es unlöslich, löst sich dagegen leicht in Alkalien und zersetzt sich beim Kochen dieser Lösung. Mit Eisenchlorid giebt es eine röthlich violette Färbung, mit Bromwasser einen weissen Niederschlag.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₉	108	54.13	54.10	—	—
H ₁₀	10	5.01	5.21	—	—
N	14	7.02	—	7.13	—
O ₂	32	16.05	—	—	—
Cl	35.5	17.79	—	—	17.65
	199.5	100.00			

Salicenylphenyluramidoxim,
 $(\overset{2}{\text{H}}\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\overset{1}{\text{C}}(:\text{NOH})(\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5)$.

Das Salicenylamidoxim verbindet sich mit Phenylisocyanat (Carbanil) bei gewöhnlicher Temperatur leicht zu Salicenylphenyluramidoxim.

Die Darstellung dieser Verbindung geschieht zweckmässig in der Weise, dass man äquivalente Mengen der beiden Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur in einem Mörser innig mischt, wobei das Gemisch sich etwas erwärmt und sehr bald pulverförmig wird. Das Reactionsproduct löst man in kaltem Alkohol und versetzt die Lösung mit dem fünffachen Volum Wasser von 30—40°, wodurch die Verbindung in atlasglänzenden Blättchen abgeschieden wird. Diese Operation wiederholt man, bis die Krystalle sich vollkommen in kalter, verdünnter Natronlauge lösen. Man trocknet sie bei einer Temperatur, die 60° nicht übersteigt.

Beim Erhitzen der trockenen Substanz fängt dieselbe wenig über 100° an, sich zu zersetzen. Als Product dieser Zersetzung, bei der Wasser abgespalten wird, konnte nur Diphenylharnstoff nachgewiesen werden. Im Röhrchen schnell erhitzt, schmilzt der Körper bei 119°, indem unter Aufschäumen Wasserdämpfe entweichen und wieder Diphenylharnstoff entsteht. In Alkalien ist das Salicenyluramidoxim leicht löslich, etwas schwer in Säuren. Von Benzol und Chloroform wird es ziemlich leicht aufgenommen, von Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser ist es unlöslich. Mit Eisenchlorid giebt es dieselbe Färbung wie das Salicenylamidoxim, mit Bromwasser einen weissen Niederschlag.

Elementaranalyse:

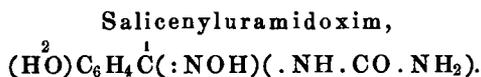
	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₄	168	61.99	61.77	—
H ₁₃	13	4.80	5.02	—
N ₃	42	15.50	—	15.53
O ₃	48	17.71	—	—
	271	100.00		

Mit derselben Leichtigkeit, wie mit Salicenylamidoxim, vereinigt sich Carbanil auch mit Salicenylamidoximäthyläther sowie mit Aethylsalicenylamidoximäthyläther.

Die betreffenden Verbindungen sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, schmelzen ziemlich niedrig, sind in Wasser unlöslich und krystallisiren schlecht; ich habe sie nicht weiter untersucht.

Weniger leicht als Carbanil wirkt Phenylsenföl auf Salicenylamidoxim ein. Es tritt zwar beim Erhitzen eines Gemisches beider

Verbindungen eine heftige Reaction ein, bei welcher jedoch ausser Salicenylthiouramidoxim, $(\overset{2}{\text{HO}})\text{C}_6\text{H}_4\overset{1}{\text{C}}(:\text{NOH})(\text{NH}.\text{CS}.\text{NHC}_6\text{H}_5)$, immer Diphenylthiobarnstoff in reichlicher Menge entsteht. Es ist mir nicht gelungen, beide Körper in befriedigender Weise von einander zu trennen.



Wenn man concentrirte, wässrige Lösungen äquimolekularer Mengen von Salicenylamidoximchlorhydrat und Kaliumcyanat mit einander mischt, so entsteht sofort ein krystallinischer, weisser Niederschlag. Derselbe wird in schwach erwärmtem Alkohol gelöst und die Lösung mit dem fünfzehn- bis zwanzigfachen Volum Wasser von mittlerer Temperatur versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich der neue Körper in weissen, glänzenden Blättchen aus, welche nach wiederholtem Fällen aus der alkoholischen Lösung durch Wasser bei 148° unter Aufschäumen und Abspalten von Wasser und Ammoniak schmelzen.

Das Salicenyluramidoxim löst sich leicht in Säuren und Alkalien, ebenso in Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Chloroform und Aether. In Wasser ist es schwer löslich. Mit Eisenchlorid giebt es eine äusserst intensive, roth-violette bis braun-rothe Färbung. Durch Kochen mit Wasser sowie durch längeres Erwärmen im trockenen Zustande auf etwas über 100° wird es ebenfalls zersetzt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_8	96	49.23	49.39	—
H_9	9	4.75	4.75	—
N_3	42	21.53	—	21.34
O_3	48	24.62	—	—
	195	100.00		