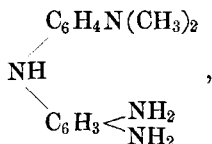


filtriren und Auswaschen erst mit Alkohol und dann mit Wasser bronzeglänzende Schuppen vom Schmelzpunkt 168° darstellt. In viel kochender verdünnter Salzsäure löst sich die Verbindung auf, und die Lösung scheidet beim Erkalten das Chlorhydrat in kleinen gelben Krystallen ab, die durch Wasser sofort dissociirt werden.

0.3140 g des Salzes gaben 0.1280 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{14}H_{14}O_4N_4 \cdot HCl$	Gefunden
Cl 10.45	10.07 pCt.

Uebergiesst man die Base mit verdünnter Salzsäure und trägt unter Erwärmen Zinkstaub ein, so geht die Flüssigkeit durch Roth und Blau und wird schliesslich wasserhell. Sie enthält offenbar jetzt das Dimethyltriamidodiphenylamin, d. i. die Leukobase desjenigen blauen Indamins, welches durch gleichzeitige Oxydation von *p*-Amidodimethylanilin und *m*-Phenylendiamin gebildet wird,



denn lässt man die neutral oder schwach alkalisch gemachte Lösung an der Luft stehen, so scheidet sich an der Oberfläche bald ein blauer Farbstoff ab, der jenem Homologon des Toluylenblaus in jeder Beziehung ähnlich ist und auch wie dieser beim Kochen in das violette Azinderivat übergeht.

439. Heinrich Goldschmidt und Heinrich W. Ernst: Ueber *o*-Anisamin und Salicylamin.

(Eingegangen am 14. August.)

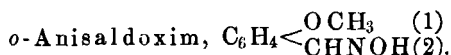
Schon vor einigen Jahren hat der Eine von uns¹⁾ Versuche an- gestellt, das *o*-Oxybenzylamin oder Salicylamin, $C_6H_4 \begin{array}{l} \leftarrow OH \\ \leftarrow CH_2 \cdot NH_2 \end{array}$ (1) darzustellen. Als Ausgangsmaterial wurde damals Salicylaldoxim, $C_6H_4 \begin{array}{l} \leftarrow OH \\ \leftarrow CH \cdot NOH \end{array}$ (2) benutzt. Dieses wurde der Reduction mit Natriumamal- gam und Essigsäure unterworfen. Während aber bei dieser Methode die meisten Oxime in guter Ausbeute primäre Amine liefern, verhielt sich das Salicylaldoxim anders. Nur in ganz geringer Menge

¹⁾ H. Goldschmidt, diese Berichte XX, 729.

entstand die erwartete Base; durch verschiedene Modificationen des Reduktionsverfahrens konnte die Ausbeute nicht erheblich verbessert werden.

Um das Salicylamin in grösseren Quantitäten darstellen zu können, schien uns der Weg geeignet, den auch H. Salkowski¹⁾ eingeschlagen hat, um zum *p*-Oxybenzylamin zu gelangen. Derselbe ging vom Anisamin, $C_6H_5 \left\langle \begin{array}{l} OCH_3 \\ CH_2 \end{array} \right. \cdot NH_2$ (1) aus. Durch Erhitzen mit Salzsäure wurde die Methylgruppe abgespalten, so dass *p*-Oxybenzylamin, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} OH \\ CH_2 \end{array} \right. \cdot NH_2$ (1) entstand. In ähnlicher Weise musste sich das Salicylamin gewinnen lassen, vorausgesetzt, dass es gelang, das noch unbekannte *o*-Methoxybenzylamin oder *o*-Anisamin, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} OCH_3 \\ CH_2 \end{array} \right. \cdot NH_2$ (2) darzustellen.

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieser Base diente der Methyläther des Salicylaldehyds oder *o*-Anisaldehyd, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} OCH_3 \\ CHO \end{array} \right.$ (1), den wir aus Salicylaldehyd nach den Angaben von Perkin²⁾ bereiteten. Dieser wurde in das Oxim übergeführt und letzteres reducirt, wobei *o*-Anisamin entstand.

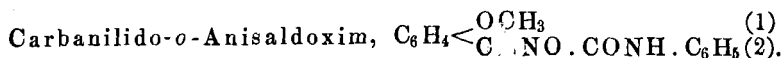


o-Anisaldehyd geht beim Erwärmen mit einer neutralen Hydroxylaminlösung schnell in das Oxim über. Dieses wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 92° erhalten.

0.1968 g sahen 16.9 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 720 mm Druck.

Gefunden	Ber. für $C_8H_9NO_2$
N 9.38	9.27 pCt.

Das Oxim bildet beim Einleiten von Salzsäuregas in seine ätherische Lösung ein salzsaures Salz, das beim Zerlegen mit Sodalösung kein Isooxim, sondern den ursprünglichen, bei 92° schmelzenden Körper liefert.



Der Phenylcarbaminsäureester des *o*-Anisaldoxims entsteht leicht bei Vereinigung gleicher Moleküle von Oxim und Phenylcyanat in Benzollösung. Die Mischung wird kurze Zeit erwärmt und sodann im Vacuum eingedunstet. Die zurückbleibende Krystallmasse wird aus

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2142.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 146, 372.

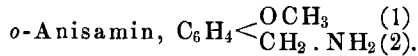
Alkohol umkrystallisirt. So erhält man weisse, drusenförmig angeordnete Nadelchen, welche bei 105° ohne Gasentwicklung schmelzen.

0.1923 g gaben 18.9 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 724 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₃
N	10.67	10.37 pCt.

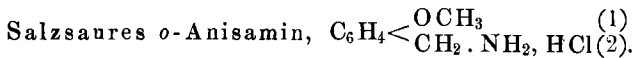
Das Carbanilido-*o*-anisaldoxim zerfällt nach Art derartiger Verbindungen beim Erwärmen mit Alkali leicht in Oxim, Kohlensäure und Anilin.

Reduction des *o*-Anisaldoxims.



Die Reduction des Oxims wurde in folgender Weise vorgenommen: Zu der auf ca. 60° erwärmten Lösung des Oxims in wenig Alkohol wurden successive die berechneten Mengen 2½ procentiges Natriumamalgam und Eisessig eingetragen, wobei darauf geachtet wurde, dass die Mischung stets schwach sauer reagirte. Nach Beendigung der Reduction wurde die Flüssigkeit alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt, wobei die Base überging. Das Destillat wurde mit Salzsäure versetzt und eingedampft. Aus der concentrirten Lösung des salzsauren Salzes wurde die Base in Freiheit gesetzt.

Das *o*-Anisamin ist in reinem Zustande eine farblose Flüssigkeit, welche bei 224° (Barometerstand 724 mm) destillirt. Die Base ist in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch. Die Base zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an und erstarrt bald zu einer weissen Krystallmasse, einem Carbonat. Um ihre Zusammensetzung festzustellen, wurde das salzsaure Salz analysirt.



Dieses Salz wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in weissen, prismatischen Kryställchen erhalten. In Wasser ist es sehr leicht löslich. Es schmilzt bei 150°.

- I. 0.1521 g gaben 0.3071 g Kohlensäure und 0.0985 g Wasser.
- II. 0.2023 g gaben 15.9 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 720 mm Druck.
- III. 0.1854 g gaben 0.153 g Chlorsilber.

	Gefunden			Ber. für C ₈ H ₁₂ ClNO
	I.	II.	III.	
C	55.06	—	—	55.34 pCt.
H	7.19	—	—	6.92 »
N	—	8.62	—	8.07 »
Cl	—	—	20.38	20.46 »

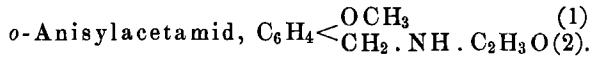
Das aus dem salzsauren Salze gewonnene Platindoppelsalz stellt nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser goldgelbe, glänzende Blättchen vor, welche bei 187° schmelzen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $(C_8H_{11}NO, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

0.1318 g verloren beim Trocknen bei 120° 0.0066 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{24}N_2O_2PtCl_6 + 2H_2O$
H ₂ O	5.01	4.96 pCt.

0.1252 g des getrockneten Salzes gaben 0.036 g Platin.

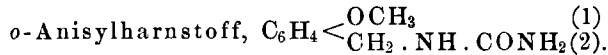
	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{24}N_2O_2PtCl_6$
Pt	28.75	28.45 pCt.



Dieser Körper wurde bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf *o*-Anisamin gewonnen. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet er lange, farblose Nadeln, welche bei 97° schmelzen und in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

0.1868 g gaben 13.7 ccm feuchten Stickstoff bei 19.5° und 728 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $O_{10}H_{13}NO_2$
N	8.05	7.83 pCt.

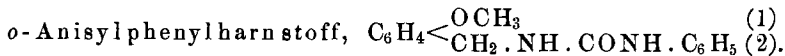


Wird eine concentrirte wässrige Lösung von salzsaurem *o*-Anisamin mit der äquivalenten Menge Kaliumcyanat erwärmt, so scheidet sich beim Erkalten der Harnstoff als weisse, krystallinische Masse aus. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird er gereinigt.

0.1536 g gaben 21.4 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 720 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{12}N_2O_2$
N	15.71	15.56 pCt.

Der *o*-Anisylharnstoff bildet lange, durchsichtige Nadeln vom Schmelzpunkt 127°.



Dieses Einwirkungsproduct äquivalenter Mengen *o*-Anisamin und Phenylecyanat stellt, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 145° vor. Der Körper ist in Alkohol und Aether leicht, in Benzol weniger löslich.

0.2341 g gaben 23.5 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 725 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O_2$
N	10.99	10.94 pCt.

o-Oxybenzylamin oder Salicylamin, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \text{ (1)} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$.

Zur Gewinnung dieser Base wurde salzsaures *o*-Anisamin mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre mehrere Stunden lang auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwich ein mit grüner Flamme brennendes Gas, Chlormethyl. Der Röhreninhalt wurde eingedampft, wobei salzsaures Salicylamin auskrystallisirte. Die wässerige Lösung wurde mit Ammoniak versetzt. Zur Isolirung der Base wurde mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine schwach gelblich gefärbte Krystallmasse. Zur Reinigung wurde mehrmals aus Aether, worin die neue Verbindung nicht allzuleicht löslich ist, umkrystallisirt. So wurden weisse, büschelförmig angeordnete Nadelchen erhalten, welche bei 121° schmolzen und einen an Aldehydammoniak erinnernden Geruch besaßen. Aus der Analyse ging hervor, dass das gesuchte *o*-Oxybenzylamin oder Salicylamin vorlag.

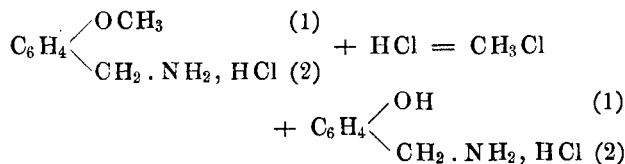
I. 0.1906 g gaben 0.4768 g Kohlensäure und 0.1288 g Wasser.

II. 0.1803 g gaben 18.3 cem feuchten Stickstoff bei 16.5° und 724 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet für C_7H_9NO
	I.	II.	
C	68.21	—	68.29 pCt.
H	7.51	—	7.32 »
N	—	11.28	11.32 »

Das Salicylamin zeigt nicht nur basischen, sondern auch phenolartigen Charakter. Es löst sich in kaustischen Alkalien und die Lösungen seiner Salze geben mit Eisenchlorid Blaufärbung.

Die Entstehung des Körpers aus dem salzsauren *o*-Anisamin wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Salzsaures Salicylamin, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \text{ (1)} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2, \text{HCl (2)} \end{matrix}$.

Durch langsames Verdunsten der weingeistigen Lösung wird das Salz in strahlenförmig angeordneten, farblosen Nadeln erhalten.

0.3427 g gaben 0.3052 g Chlorsilber.

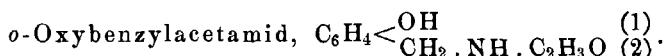
	Gefunden	Ber. für C_7H_9NO, HCl
Cl	22.03	21.94 pCt.

Das Salz ist in Wasser äusserst leicht löslich.

Das Platindoppelsalz entsteht beim Fällen einer sehr concentrirten Lösung des salzsauren Salzes als ein aus goldgelben Nadelchen bestehender Niederschlag. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Bei 197° schmilzt es unter Zersetzung. Der Analyse zufolge besitzt es 2 Moleküle Krystallwasser.

0.1862 g verloren beim Erhitzen auf 110° 0.0105 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
		für $C_{14}H_{20}N_2O_2PtCl_6 + 2H_2O$
H_2O	5.63	5.20 pCt.



Wird Salicylamin mit Essigsäureanhydrid gekocht, so tritt rasch Reaction ein. Das aus Aether umkrystallisirte Reactionsproduct ist der Analyse zufolge *o*-Oxybenzylacetamid.

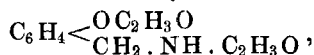
0.1292 g gaben 9.9 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 723 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{11}NO_2$
N	8.40	8.48 pCt.

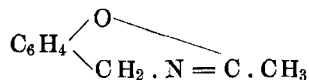
Der Körper bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 140°. Er ist in Alkalien löslich und zeigt mit Eisenchlorid Blaufärbung. Daraus, dass er sich noch als Phenol verhält, geht hervor, dass die Acetylgruppe nicht den Hydroxylwasserstoff, sondern einen Amidwasserstoff ersetzt hat. Die Formel der Verbindung ist demnach:



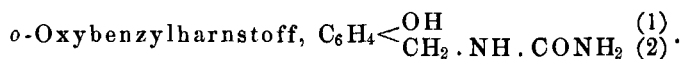
Es wurden auch Versuche angestellt, eine zweite Acetylgruppe einzuführen. Zu dem Zweck wurde Salicylamin mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat anhaltend gekocht. In dem Reactionsproduct war der bei 140° schmelzende Acetylkörper vorhanden, sowie eine kleine Menge einer öligen Verbindung, welche schwach basische Eigenschaften aufwies. Das Diacetylderivat,



konnte kaum vorliegen. Eher war anzunehmen, dass vielleicht der Monoacetylkörper unter Wasserabspaltung in eine Anhydrobase



übergegangen war. Dies soll später näher untersucht werden.



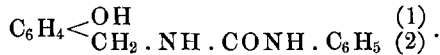
Dieser Körper wird beim Erwärmen einer wässrigen Lösung von salzsaurem Salicylamin mit Kaliumcyanat erhalten. Das aus Alkohol

umkrystallisirte Product bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt 170°. Der Körper löst sich leicht in heissem Wasser, in Alkohol und in Alkalien.

0.1329 g gaben 20.5 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 716 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₂
N	16.76	16.87 pCt.

o-Oxybenzylphenylharnstoff,



Gleiche Moleküle Salicylamin und Phenylcyanat wurden in Benzol-lösung erwärmt. Die nach dem Verdunsten des Benzols hinterbleibende Krystallmasse wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. So wurden kleine, sternförmig angeordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 155° gewonnen. Die Verbindung ist in Alkohol, Aether und Benzol löslich.

0.1311 g gaben 13.4 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 719 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂
N	11.31	11.56 pCt.

Der Körper ist in Alkalien löslich und zeigt die Blaufärbung mit Eisenchlorid. Demnach enthält er noch eine Hydroxylgruppe. Das Cyanat hat also auf die Amidgruppe eingewirkt, und dem Körper kommt die oben angegebene Formel zu.

Die Untersuchung des Salicylamins wird fortgesetzt.

Zürich. Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

440. Heinrich Goldschmidt: Einige Beobachtungen über die Oxime.

(Eingegangen am 14. August.)

1. Zur Umlagerung der Ketoxime.

Bei der von Beckmann entdeckten interessanten Umlagerung der aromatischen Ketoxime in Säureanilide ist ein Punkt noch nicht aufgeklärt. Es ist nämlich noch nicht erwiesen, ob nach der Lostrennung des einen Benzolkerns vom Carbonylkohlenstoff der Eintritt des Stickstoffatoms gerade an der Stelle erfolgt, an der sich vorher der Carbonylkohlenstoff befunden hat, oder an einer anderen. Beckmann hat diese Frage zu lösen gesucht, indem er von Wegerhoff¹⁾ die Umlagerung von *p*-Chlorbenzophenoxim und von *p*-Tolylphenyl-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 1.