

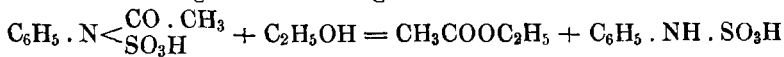
chlorid, und es bleibt als Rückstand eine hellgelbe, glasige Masse. Dieser Körper ist nicht unzersetzt destillirbar und lässt sich auch nicht durch Krystallisation reinigen. In den indifferenten Lösungsmitteln wie Aether, Benzol u. s. w. ist er unlöslich; von Wasser, Alkohol, Alkalien, wird er zwar aufgenommen, erleidet aber dabei eine Zersetzung. Die bei dieser Zersetzung auftretenden Producte machen aber wahrscheinlich, dass ihm folgende Formel zukommt:



Es würde also das Acetylderivat der neulich von Traube<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Anilin dargestellten Phenylsulfaminsäure sein.

Der Körper löst sich nämlich sehr leicht in Ammoniak. Die anfangs klare Lösung trübt sich aber von selbst nach einigen Minuten und erstarrt bald vollständig durch Ausscheidung von Krystallen von Acetanilid. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält Schwefelsäure aber keine Sulfanilsäure, ein Beweis dafür, dass die Substitution der Sulfogruppe am Stickstoff und nicht im Benzolkern stattgefunden hat.

Eine andere Zersetzung erleidet die Substanz, wenn sie in Alkohol gelöst wird. Langsam in der Kälte, rascher wenn man erwärmt, scheidet die Lösung Krystalle von Sulfanilsäure aus, indem Essigäther in reichlicher Menge in Alkohol gelöst bleibt. Wahrscheinlich wirkt Alkohol nach folgender Gleichung:



und dieser letztere Körper wandelt sich sofort in Sulfanilsäure um.

Genf, Universitätslaboratorium.

#### 489. Ferd. Tiemann: Ueber *o*-Oxybenzylamin (Salicylamin).

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCLXXXIX.]

(Eingegangen am 7. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem Ferienhefte dieser Zeitschrift<sup>2)</sup> berichten H. Goldschmidt und H. W. Ernst über *o*-Oxybenzylamin (Salicylamin). Sie haben diesen Körper durch Reduction von *o*-Methoxybenzaloxim, mit Natriumamalgam und Essigsäure in alkoholischer Lösung, und Entmethylierung des dadurch erhaltenen *o*-Methoxybenzylamins dargestellt, da sie zu erheblicheren Mengen desselben bei der directen Reduction des Oxybenzaloxims (Salicylaloxims) nicht gelangen konnten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1653.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 2740.

Während der letzten beiden Semester sind im hiesigen Laboratorium die Condensationsproducte aus Aldehyden, Ketonen und den Hydrazinbenzoëssäuren Gegenstand der Untersuchung gewesen. Im Verlauf dieser Arbeiten hat Hr. Berthold Schwarz aus Salicylaldehyd und *m*-Hydrazinbenzoëssäure die Salicyl-*m*-hydrazonbenzoëssäure,  $(\text{HO})\overset{1}{\text{C}}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}:\overset{2}{\text{N}} \cdot \overset{1}{\text{NHC}}_6\overset{3}{\text{H}}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})$ , dargestellt. Es ist das eine aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirende Verbindung, welche bei  $195^\circ$  schmilzt, sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, schwieriger in Benzol und Chloroform löst und nur saure Eigenschaften zeigt:

I. 0.1902 g gaben 0.4567 g Kohlensäure und 0.0798 Wasser.

II. 0.1032 g gaben 10 ccm feuchten Stickstoff bei  $23^\circ$  und 762.1 mm Barometerstand.

Elementaranalyse:

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	65.63	65.49	—	»
H	4.69	4.66	—	»
N	10.94	—	11.01	»

Die Salicyl-*m*-hydrazonbenzoëssäure wird durch Zinkstaub und verdünnte Schwefelsäure in *o*-Oxybenzylamin,  $(\text{HO})\overset{1}{\text{C}}_6\text{H}_4 \cdot \overset{2}{\text{CH}_2} \cdot \text{NH}_2$ , und *m*-Amidobenzoëssäure,  $(\overset{1}{\text{H}_2\text{N}}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\overset{3}{\text{CO}_2\text{H}})$  gespalten, welche Verbindungen sich leicht von einander trennen lassen.

Man übergiesst die Salicyl-*m*-hydrazonbenzoëssäure mit 5 procentiger Schwefelsäure, fügt Zinkstaub hinzu und erhitzt, bis die erstere in Lösung gegangen ist. Die von überschüssigem Zinkstaub abfiltrirte saure Lösung wird mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt und behufs Entfernung harziger Nebenproducte mit Aether ausgeschüttelt.

Der mit Natriumcarbonat gelinde übersättigten, filtrirten Flüssigkeit entzieht Aether das gebildete *o*-Oxybenzylamin, während die *m*-Amidobenzoëssäure in der wässerigen Lösung zurückbleibt und daraus nach dem Eindampfen durch vorsichtiges Versetzen mit Säuren abgeschieden werden kann. Das durch Auflösen in heissem Benzol und Fällen mit Ligroïn gereinigte *o*-Oxybenzylamin bildet hellgelbe, derbe Krystalle, welche bei  $125^\circ$  schmelzen und bereits weit unterhalb des Schmelzpunktes sublimiren. Das leichte Sublimiren ist äusserst charakteristisch, man erhält z. B. ein aus weissen, glänzenden Blättchen bestehendes Sublimat, wenn man eine concentrirte, ätherische Lösung des *o*-Oxybenzylamins bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lässt. Die letzten Antheile des verdampfenden Aethers be-

fördern in diesem Falle die Sublimation. Der sublimirte Körper schmilzt ebenfalls bei  $125^{\circ}$ .

Das *o*-Oxybenzylamin löst sich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, aber nicht in Ligroin. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid tief violettblau gefärbt, wird aber beim Erwärmen dunkelroth. Das *o*-Oxybenzylamin bildet mit Säuren wohlcharakterisirte Salze; das neutrale Oxalat scheidet sich in weissen, glänzenden Blättchen aus, wenn man zu einer ätherischen Lösung der Base allmählich eine alkoholische Lösung von Oxalsäure fügt. Andererseits zeigt das *o*-Oxybenzylamin auch phenolartige Eigenschaften und wird z. B. leicht von Alkalilauge aufgenommen:

Elementaranalyse:

I. 0.1593 g gaben 0.3982 g Kohlensäure und 0.1081 g Wasser.

II. 0.1551 g gaben 16 ccm feuchten Stickstoff bei  $25^{\circ}$  und 763.1 mm Barometerstand.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_7H_9NO$	I.	II.
C	68.29	68.17	— pCt.
H	7.32	7.54	— „
N	11.38	—	11.63 „

Das *o*-Oxybenzylamin lässt sich, wie Hr. Schwarz beobachtet hat, direct aus dem Salicylaldoxim am leichtesten gewinnen, wenn man diese Verbindung in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam und verdünnter Schwefelsäure reducirt. Von letzterer ist soviel hinzuzufügen, dass die Lösung stets schwach sauer reagirt.

Hr. Schwarz hat eine Anzahl von Derivaten des *o*-Oxybenzylamins dargestellt und wird über die von ihm ausgeführten Versuche später ausführlich berichten.

#### 490. O. Loew: Katalytische Spaltung des salpetrigen Ammoniaks.

(Eingegangen am 7. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie bekannt, nimmt die Fähigkeit des salpetrigen Ammoniaks, sich in wässriger Lösung beim Erwärmen in Stickstoff und Wasser zu spalten, bei zunehmender Verdünnung ab. Je verdünnter die Lösung, desto höhere Temperatur ist zur Zersetzung nöthig, und sehr verdünnte Lösungen lassen sich sogar auf dem Wasserbade bis zu einem gewissen Punkt ohne Zersetzung einengen.

Ich fand nun, dass während eine 4–5 procentige Lösung selbst beim Kochen nur sehr langsam zersetzt wird, dieses bei Gegenwart von Platinmohr schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt.