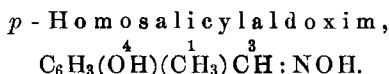


592. Otto Goldbeck: Zur Kenntniss der stickstoffhaltigen Abkömmlinge der *p*-Homosalicylsäure ¹⁾).

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLXIV; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Als Ausgangsmaterial zu nachstehender Arbeit diene einerseits der *p*-Homosalicylaldehyd, der mittelst der Chloroformreaction aus *p*-Kresol dargestellt wurde ²⁾). Derselbe wurde nach dem Verfahren von Lach ³⁾ in das *p*-Homosalicylaldoxim und alsdann in bekannter Weise in das entsprechende Nitril ⁴⁾ übergeführt. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf das Nitril sollte alsdann das entsprechende Amidoxim dargestellt werden. Da aber die Ausbeuten an *p*-Homosalicylaldehyd nur gering waren, suchte ich auf einem anderen Wege dasselbe Ziel zu erreichen. Ich führte zu dem Ende den Aethylester der *p*-Homosalicylsäure in das Amid derselben und dieses durch Schmelzen mit Phosphorpentasulfid in das entsprechende Thioamid über. Letzteres lieferte alsdann bei der Destillation das Nitril der *p*-Homosalicylsäure und bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat das entsprechende Amidoxim.



p-Homosalicylaldehyd wurde in Alkohol gelöst und mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin und der entsprechenden Menge krystallisirter Soda, beide in concentrirter wässriger Lösung, gemengt und über 24 Stunden ruhig stehen gelassen. Beim Verdampfen des Alkohols schied sich ein Oel aus, das beim Erkalten zu schönen, langen, weissen Nadeln erstarrte. Dieselben waren leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Ligroin und kaltem Wasser. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, schmolzen sie bei 105°.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₈	96	63.57	63.29	—
H ₉	9	5.96	6.14	—
N	14	9.27	—	8.95
O ₂	32	21.19	—	—
	151	100.00.		

¹⁾ Siehe auch O. Goldbeck, Inaugural-Dissertation. Berlin 1891.

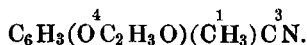
²⁾ Tiemann und Schotten, diese Berichte XI, 770.

³⁾ Diese Berichte XVI, 1785.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 1572.

Das *p*-Homosalicylaldoxim giebt in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine schmutzig violette Färbung.

Acetyl-*p*-Homosalicylsäurenitril,



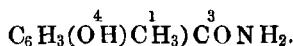
Das *p*-Homosalicylaldoxim wurde mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wurde durch Wasser zerstört und die gebildete Essigsäure durch Sodalösung neutralisirt. Das entstandene Acetyl-*p*-Homosalicylsäurenitril wurde in Aether aufgenommen und hinterließ beim Verdunsten desselben in schönen Krystallen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton, Chloroform und heissem Ligroïn, schwer löslich in Wasser. Durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn gereinigt, schmilzt es bei 56—57°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Gefunden	
			I.	II.
C ₁₀	120	68.57	68.59	—
H ₉	9	5.14	5.23	—
O ₂	32	18.28	—	—
N	14	8.00	—	8.37
	175	100.00.		

In Natronlauge löst sich das Acetyl-*p*-Homosalicylsäurenitril beim Erwärmen und geht dabei unter Abspaltung von Essigsäure in das später abzuhandelnde *p*-Homosalicylsäurenitril über.

p-Homosalicylamid,



Die *p*-Homosalicylsäure wurde mittelst Alkohols und gasförmiger Salzsäure in den Aethylester übergeführt, welchen zuerst Ihle¹⁾ dargestellt und welcher eine farblose, mit Wasserdämpfen flüchtige, sonst aber nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit von angenehmem Geruch bildet. Dieser wurde alsdann mit den drei- bis vierfachen Gewichtstheilen concentrirten wässrigen Ammoniaks im Einschlussrohr bei 100° erhitzt. Bis zur vollständigen Umwandlung des Esters ist 16—20stündiges Erhitzen nothwendig. Durch Eindampfen wurde das überschüssige Ammoniak sowie der gebildete Alkohol entfernt, und so das *p*-Homosalicylamid in braun gefärbten Blättchen erhalten. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und Chloroform, noch schwerer in Wasser. Zur Reinigung wurde es in Alkohol auf-

¹⁾ Journal für prakt. Chem. 14, 455.

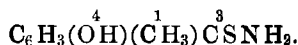
genommen und mit Thierkohle aufgekocht. Der Alkohol wurde nach dem Abfiltriren unter Zusatz von heissem Wasser verdampft, und schied sich so die oben genannte Verbindung in schönen, weissen Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 177—178° lag.

Das *p*-Homosalicylamid löste sich leicht in Alkalien, aus welcher Lösung es durch Säuren wieder gefällt werden konnte. Mit Eisenchlorid giebt es in wässriger Lösung eine schöne, dunkelviolette Färbung, mit Kupfersulfat und Silbernitrat zeigt es keine Reaction.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₈	96	63.57	63.51	—
H ₉	9	5.96	6.35	—
N	14	9.27	—	9.52
O ₂	32	21.19	—	—
	151	100.00.		

p-Homosalicylthioamid,



Gleiche Gewichtstheile *p*-Homosalicylamid und Phosphorpentasulfid wurden innig gemischt in völlig trockenem Zustande in einer Porzellanschale auf freier Flamme geschmolzen. Man muss darauf Bedacht nehmen, die Temperatur möglichst niedrig zu halten, da sonst unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff das *p*-Homosalicylthioamid in das *p*-Homosalicylsäurenitril übergeführt wird. Andererseits muss die Masse vollständig in Fluss kommen, da sonst die Reinheit des Präparates durch unverändertes *p*-Homosalicylamid zu sehr beeinträchtigt wird.

Die rothbraune Schmelze wird in siedendem Alkohol aufgenommen, und die Lösung sofort in die zwanzigfache Menge heissen Wassers filtrirt. Es scheidet sich dabei eine rothbraune Masse aus, die abfiltrirt werden muss, während die Flüssigkeit noch heiss ist. Beim Erkalten des Filtrats fällt das *p*-Homosalicylthioamid aus. Grössere Mengen gewinnt man durch Eindampfen der Mutterlauge.

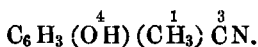
Das *p*-Homosalicylthioamid ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und heissem Wasser. Ferner löst es sich in Alkalien und wird aus der Lösung durch Säuren unverändert gefällt. Nach sehr häufigem Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol, sowie Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn, schmolz es bei 126—127°. Doch konnte es nicht völlig frei von unverändertem *p*-Homosalicylamid erhalten werden, weshalb auch die Analysen nicht völlig correcte Zahlen lieferten.

Mit Eisenchlorid giebt es eine dunkelviolette Färbung, mit Kupfersulfat einen grünen Niederschlag, der beim Erhitzen schwarz wird, mit Silbernitrat einen rothbraunen Niederschlag.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C ₈	96	57.48	58.41	—	—
H ₉	9	5.38	5.99	—	—
O	16	9.58	—	—	—
N	14	8.38	—	8.84	—
S	32	19.16	—	—	18.49
	167	100.00			

p-Homosalicylsäurenitril,

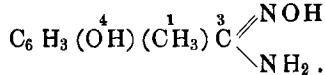


Das *p*-Homosalicylthioamid wurde in einem Fractionirkolben unter Anwendung einer gut saugenden Wasserstrahlpumpe erhitzt. Es erfolgte unter lebhaftem Aufschäumen Abspaltung von Schwefelwasserstoff, während bei weiterem Erhitzen *p*-Homosalicylsäurenitril als gelbes Oel überging, das in der Vorlage bald erstarrte. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, schwer löslich in Ligroin. In heissem Wasser schmilzt es und löst sich darin auf, doch konnte es nicht daraus umkrystallisirt werden. Durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin, sowie durch öfteres Umkrystallisiren aus heisser concentrirter Benzollösung wurde es analysenrein erhalten und zeigte den Schmelzpunkt 100 — 101°.

In Alkalien ist das *p*-Homosalicylsäurenitril leicht löslich und kann durch Säuren wieder aus der Lösung gefällt werden. Bei längerem Kochen mit Alkalien geht es unter Ammoniakentwicklung in die *p*-Homosalicylsäure über, die an ihrem Schmelzpunkt, ihrer Reaction mit Eisenchlorid, ihren Löslichkeitsverhältnissen und ihrer Krystallform erkannt wurde. Die wässrige Lösung des Nitrils giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blau-violette Färbung, mit Kupfersulfat und Silbernitrat keine Reaction.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₉	96	72.18	72.38	—
H ₇	7	5.26	5.43	—
O	16	12.03	—	—
N	74	10.50	—	10.76
	133	100.00.		

p-Homosalicylamidoxim,

15 Theile *p*-Homosalicylsäurethioamid wurden in Alkohol gelöst und mit 8 Theilen Hydroxylaminchlorhydrat und 16.5 Theilen krystallisirter Soda, beide in möglichst concentrirter wässriger Lösung, gemischt und am Rückflusskühler so lange gekocht, bis die anfangs sehr lebhaft Schwefelwasserstoffentwicklung aufhörte. Dieses ist nach Verlauf von 3—4 Stunden erreicht. Alsdann säuert man mit Salzsäure stark an, verdampft den Alkohol auf dem Wasserbade und filtrirt nach dem Erkalten von den ausgeschiedenen Verunreinigungen, die hauptsächlich aus *p*-Homosalicylamid bestehen, ab. Sodann neutralisirt man das Filtrat mit Natriumcarbonat, wobei das *p*-Homosalicylamidoxim ausfällt.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, heissem Wasser, Chloroform und Benzol. Aus den beiden letzteren Lösungen kann es durch Ligroin gefällt werden. Schwerer löslich ist es in kaltem Wasser.

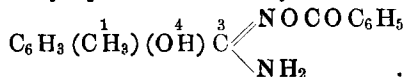
Man reinigt es, indem man es öfters in stark verdünnter Salzsäure löst und mit Natriumcarbonat fällt, dann wiederholt aus heissem Benzol umkrystallisirt. Aus letzterem krystallisirt es in schönen, blättrigen Krystallen, aus heissem Wasser in fächerförmig gruppirten Nadeln. In reinem Zustande schmilzt es bei 123—124°.

In wässriger Lösung giebt es mit Eisenchlorid eine kirschrothe bis röthlich-violette Färbung, mit Kupfersulfat ein hellgrünes Kupfersalz, mit Fehling'scher Lösung keinen Niederschlag. Das salzsaure Salz des Amidoxims, dargestellt durch Eindampfen der Lösung des letzteren in Salzsäure, schmilzt bei 215° unter Zersetzung.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ₈	96	57.83	57.97	—
H ₁₀	10	6.02	6.50	—
O ₂	32	19.27	—	—
N ₂	28	16.86	—	16.81
	166	100.00.		

Zur weiteren Charakterisirung des *p*-Homosalicylamidoxims wurden folgende Derivate desselben dargestellt:

Benzoyl-*p*-homosalicylamidoxim,

1 Mol. Amidoxim wurde mit 1 Mol. Benzoylchlorid in einer Schale innig zusammengerieben, wobei eine schwache Wärmeent-

wicklung beobachtet werden konnte. Die fein zerriebene Masse blieb alsdann, mit Wasser übergossen, kurze Zeit in mässiger Wärme stehen. Die dabei aus unverändertem Benzoylchlorid entstandene Benzoësäure wurde durch Waschen mit verdünntem Ammoniak entfernt, und so das Benzoyl-*p*-Homosalicylamidoxim als weisser pulveriger Körper erhalten.

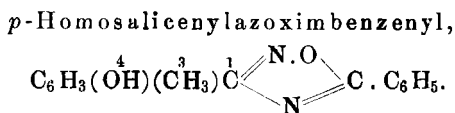
Derselbe löst sich garnicht in Wasser und Ligroïn, schwer in Alkohol, Aether, Benzol, etwas leichter in Chloroform, am leichtesten in Aceton. Durch Lösen in Aceton und Ausfällen mit Wasser, sowie Umkrystallisiren aus heisser Acetonlösung werden schöne, blätterige Krystalle, die bei 181—182° schmelzen, gewonnen.

Das Benzoyl-*p*-homosalicylamidoxim löst sich in Alkalien in der Kälte nur sehr allmählich, schneller beim Erhitzen. In Säuren ist es unlöslich. Die Lösung in Aceton und ebenso in Alkohol giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, mit Kupfersulfat keine Reaction.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₅	180	66.66	66.35	—
H ₁₄	14	5.18	5.44	—
O ₃	48	17.77	—	—
N ₂	28	10.37	—	10.80
	270	100.00.		

Dass die Benzoylgruppe den Wasserstoff der Oximidgruppe und nicht des Phenolhydroxyls ersetzt, erhellt daraus, dass das Benzoyl-*p*-homosalicylamidoxim beim Behandeln mit Wasserdämpfen allmählich in das entsprechende Azoxim übergeführt wird.

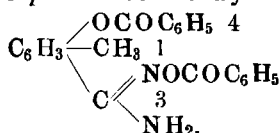


Die Umwandlung des Benzoyl-*p*-homosalicylamidoxims in das entsprechende Azoxim beim Behandeln mit Wasserdämpfen oder beim Kochen mit Wasser geht nur sehr langsam vor sich. Etwas beschleunigen lässt sich der Process dadurch, dass man im Einschlussrohr bei 100° erwärmt. Man trennt das gebildete Azoxim von unverändertem Benzoyl-*p*-homosalicylamidoxim durch Uebertreiben des ersteren im Dampfstrom und gewinnt auf diese Weise ein schwach gelblich gefärbtes Product, das zur Reinigung in absolutem Alkohol aufgenommen wird. Die Lösung wird mit Thierkohle aufgeköcht und sofort in heisses Wasser filtrirt, wobei das Azoxim sich in Form eines weissen, flockigen Niederschlages ausscheidet.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser. Auch von Alkalien wird es aufgenommen und kann durch Säuren wieder gefällt werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 151°. In alkoholischer Lösung giebt es mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, mit Kupfersulfat und Silbernitrat keine Reaction.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₁₅	180	71.42	71.16	—
H ₁₂	12	4.76	5.03	—
O ₂	32	12.69	—	—
N ₂	28	11.11	—	11.34
	252	100.00.		

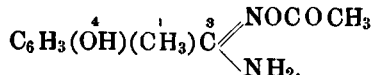
Dibenzoyl-*p*-Homosalicylamidoxim,

Das Dibenzoyl-*p*-homosalicylamidoxim wurde nach der Schotten-Baumann'schen Methode dargestellt, indem ein Mol. Amidoxim in der berechneten Menge Kalilauge gelöst und etwas mehr als 2 Mol. Benzoylchlorid unter stetigem Schütteln zugefügt wurden. Es schied sich sofort ein weisser, körniger Niederschlag aus, der mit wenig Ammoniak versetzt, einige Stunden stehen blieb, um die aus überschüssigem Benzoylchlorid gebildete Benzoesäure in Lösung zu bringen. Derselbe war leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren. Durch mehrmahliges Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser und schliessliches Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt, zeigte er den Schmelzpunkt 143°.

Das Dibenzoyl-*p*-homosalicylamidoxim fällt aus heisser Benzol-lösung beim Erkalten in schweren Körnern aus. In alkoholischer Lösung giebt es mit Eisenchlorid keine Färbung mehr, ebenso wenig mit Kupfersulfat ein Salz.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₂₂	264	70.58	70.39	—
H ₁₈	18	4.81	5.19	—
O ₄	64	17.11	—	—
N ₂	28	7.48	—	7.77
	374	100.00.		

Acetyl-*p*-Homosalicylamidoxim,

Gleiche Mol. Amidoxim und Essigsäureanhydrid werden unter Vermeidung jeder erheblichen Wärmeentwicklung innig zusammengerieben. Nach Beendigung der Reaction wird die Masse mit Wasser übergossen und auf einem Filter gesammelt. Man gewinnt auf diese Weise eine weisse, krystallinische Substanz, die leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, in Wasser dagegen nicht löslich ist. Ebenso wird sie leicht von verdünnten Säuren und von Alkalien aufgenommen.

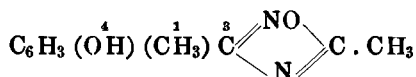
Beim Umkrystallisiren aus heissem Benzol fiel die Verbindung in schönen Blättchen aus, die bei 148—149° schmolzen.

In verdünnt alkoholischer Lösung giebt dieselbe mit Eisenchlorid eine violette Färbung, mit Kupfer- und Bleisalzen dagegen keine Reaction.

Elementaranalyse:

		Berechnet		Gefunden	
				I.	II.
C ₁₀	120	57.69		57.64	—
H ₁₂	12	5.77		6.12	—
O ₃	48	23.08		—	—
N ₂	28	13.46		—	13.87
		208	100.00		

Auch hier gelang der Nachweis, dass die Acetylgruppe das Wasserstoffatom der Oximidgruppe und nicht des Phenolhydroxylyl ersetzt hatte durch Ueberführung des Acetyl-*p*-homosalicylamidoxims in das entsprechende Azoxim.

p-Homosalicylazoximäthylenyl.

Weder durch anhaltendes Kochen mit Wasser noch mit Kalilauge gelang die Ueberführung des Acetyl-*p*-homosalicylamidoxims in das entsprechende Azoxim. Dagegen ging die Bildung desselben beim Erhitzen mit Wasser im Einschlussrohr ganz glatt vor sich. Schneller stellt man das Azoxim durch kurzes Kochen des Amidoxims mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler dar. In beiden Fällen schied sich ein braun gefärbtes Oel aus, das selbst nach tagelangem Stehen unter der Luftpumpe nicht fest wurde. Wiederholte Lösung in Alkohol und Aufkochen mit Thierkohle brachten kein besseres Resultat. Da-

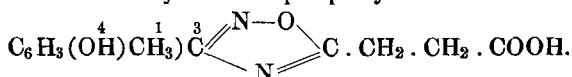
gegen wurde das Azoxim durch Uebertreiben im Dampfstrom sofort in schönen, weissen Flocken erhalten, die in Aether aufgenommen wurden. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieben feste, prismenartige Krystalle, die bei 45° schmolzen. Der Körper war leicht löslich in Alkalien, Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren.

In alkoholischer Lösung giebt das Azoxim mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, mit Kupfersulfat einen rothbraunen Niederschlag, mit Bleiacetat keine Reaction.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₀	120	63.15	63.38	—
H ₁₀	10	5.26	5.68	—
O ₂	32	16.84	—	—
N ₂	28	14.74	—	14.58
	190	100.00.		

p-Homosalicylazoximpropenyl- ω -carbonsäure,



Ein inniges Gemenge von 1 Molekül Amidoxim mit 1 Molekül Bernsteinsäureanhydrid wurde im Schwefelsäurebade bei ca. 115° so lange erhitzt, bis die ganze Masse in ruhigen Fluss gekommen war. Dieses war nach ca. ¾ Stunden erreicht. Nach dem Erkalten hinterblieb eine spröde, rothbraune Schmelze, die in heisser Natronlauge aufgenommen wurde. Die Lösung wurde mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt und alsdann mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten desselben hinterblieb eine braun gefärbte Masse. Dieselbe wurde in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle aufgeköcht und nach dem Abfiltriren mit Wasser versetzt, wobei die oben bezeichnete Verbindung in feinen, schön weissen Nadeln ausfiel.

Sie schmilzt bei 103°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, heissem Wasser, schwerer in Chloroform und kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₂	144	58.06	57.73	—
H ₁₂	12	4.84	5.29	—
O ₄	64	25.80	—	—
N ₂	28	11.29	—	11.77
	248	100.00		

Die wässrige Lösung der *p*-Homosalicenylazoximpropenyl- ω -carbonsäure giebt mit Baryum-, Calcium und Kupfersalzlösungen keine Fällung, mit Eisenchlorid eine schöne violette Färbung. Mit Silbernitrat fällt auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak ein weisses, krystallinisches Silbersalz, das in überschüssigem Ammoniak leicht löslich ist.

593. Ernst Paschen: Ueber Derivate des *o*-Homosalicylaldehyds und des *o*-Homo-*p*-oxybenzaldehyds.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLXV; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Die beiden aus dem *o*-Kresol darstellbaren isomeren Oxytoluylaldehyde sind bis jetzt noch nicht näher untersucht worden.

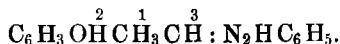
Ausser den von Barbier¹⁾ dargestellten Acetaten derselben und dem von Schotten²⁾ beschriebenen *o*-Nitro-*o*-homoparoxybenzaldehyd sind noch keine weiteren Derivate dieser Körper bekannt.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Tiemann habe ich es daher unternommen, diese Aldehyde durch eine Reihe von Umwandlungsproducten näher zu charakterisiren.

Bei der Darstellung der beiden Aldehyde bin ich im Wesentlichen der von Tiemann und Schotten³⁾ gegebenen Vorschrift gefolgt.

Umwandlungsproducte des o-Homosalicylaldehyds.

o-Homosalicylphenylhydrazon,



Den *o*-Homosalicylaldehyd unterwarf ich zunächst nach dem von Emil Fischer⁴⁾ angegebenen Verfahren der Einwirkung von Phenylhydrazin.

Es diente hierbei folgende Lösung als Reagens.

12 g reines, salzsaures Phenylhydrazin wurden mit 18 g krystallisirtem Natriumacetat in 150 ccm Wasser gelöst. Diese farblose Flüssig-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 435.

²⁾ Diese Berichte XI, 789.

³⁾ Diese Berichte XI, 767.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 572.