

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.

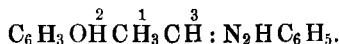
Ausser den von Barbier¹⁾ dargestellten Acetaten derselben und dem von Schotten²⁾ beschriebenen *o*-Nitro-*o*-homoparoxybenzaldehyd sind noch keine weiteren Derivate dieser Körper bekannt.

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 krystallisiertem 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.

keit wurde zu dem in Alkohol gelösten Aldehyd in geringem Ueberschuss gefügt, worauf sich das gebildete *o*-Homosalicylphenylhydrazon sofort als blätterig krystallinischer Niederschlag ausschied.

Von den anhaftenden färbenden Verunreinigungen war der Körper nur schwer durch häufiges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zuhilfenahme von Tbierkohle zu befreien. Aus absolut alkoholischer Lösung erhielt ich die Verbindung in Form von weissen, rhombischen Tafeln, die bei 95° schmolzen und sich an der Luft bald wieder grünlich färbten.

Das *o*-Homosalicylphenylhydrazon ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer löslich in heissem Wasser und unlöslich in kaltem Wasser und Lignoïn.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₄	168	74.34	74.11	—
H ₁₄	14	6.20	6.36	—
N ₂	28	12.39	—	12.62
O	16	7.07	—	—
	226	100.00.		

o-Homosalicylaldoxim, C₆H₃OH²CH₃¹CH³:NOH.

12 g *o*-Homosalicylaldehyd wurden in Alkohol gelöst und mit einer möglichst concentrirten Lösung der berechneten Mengen Hydroxylaminchlorhydrat und Soda versetzt. Nachdem das Gemisch 12 Stunden sich selbst überlassen, wurde der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt, worauf das *o*-Homosalicylaldoxim in langen, flachen, farblosen Nadeln auskrystallisirte.

Der Körper wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser analysenrein erhalten und schmolz dann bei 99°.

Derselbe ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser und Lignoïn.

Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung eine violette Färbung, Fehling'sche Lösung eine braunrothe Fällung.

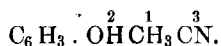
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₈	96	63.58	63.30	—
H ₉	9	5.96	6.26	—
N	14	9.27	—	9.5
O ₂	32	22.19	—	—
	151	100.00.		

Acetyl-*o*-homosalicylonitril, $C_6H_5O(C_2H_3O)CH_3.CN$.

1 g des *o*-Homosalicylaldoxims wurden mit der zehnfachen theoretischen Menge Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückflusskühler zum starken Sieden erhitzt. Dann wurde die Flüssigkeit in Sodalösung gegossen, worauf sich ein rothbraunes Oel abschied, das selbst bei längerem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum und in einer Kältemischung nicht erstarrte. Da die Menge zu gering war, um sie der Destillation zu unterwerfen, konnte die Substanz nicht weiter gereinigt werden. Bei der Anwendung von analysenreinem Aldoxim resultirte ein gelbes Oel. Leider lieferte auch dieses Product bei der Elementaranalyse keine völlig stimmenden Zahlen. Der Körper ist jedoch zweifellos das gesuchte acetylrte Nitril der *o*-Homosalicylsäure, da derselbe beim Behandeln mit Alkali unter Innehaltung geeigneter Bedingungen glatt übergeht in das:

o-Homosalicylonitril.



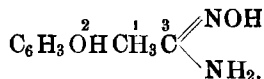
Es wurde das Acetyl-*o*-homosalicylonitril, mit verdünnter Natronlauge übergossen, unter Vermeidung von Temperaturerhöhung so lange geschüttelt, bis eine klare Lösung entstand, was etwa 3—4 Stunden in Anspruch nahm. Die alkalische Lösung wurde unter Abkühlung mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig übersättigt und mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb eine noch stark nach Essigsäure riechende, braune Krystallmasse, die durch kräftiges Abpressen zwischen Thonplatten, Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in massiven, weissen Tafeln erhalten wurde.

Das reine Nitril schmilzt bei 88.5°.

Es löst sich mit Leichtigkeit in Alkohol, Aether, Berzol, Chloroform und heissem Wasser. Schwer löslich ist es in kaltem Wasser und unlöslich in Ligroin.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₈	96	72.18	71.87	—
H ₇	7	5.26	5.47	—
N	14	10.53	—	10.63
O	16	12.03	—	—
	133	100.00.		

o-Homosalicylamidoxim,

Eine concentrirte, absolut-alkoholische Lösung des vorher beschriebenen Nitrils wurde mit einer concentrirten, wässrigen Lösung der äquivalenten Mengen Hydroxylaminchlorhydrat und Soda gemengt, und soviel Wasser resp. Alkohol hinzugefügt, bis die Trübung verschwunden war.

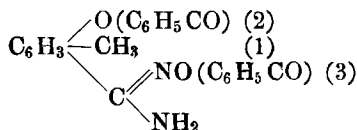
Dieses Gemisch wurde in Verschlussflaschen 15 Stunden lang bei 60° digerirt, dann der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt, wobei das gebildete *o*-Homosalicylamidoxim in grossen, farblosen Tafeln ausfiel.

Dieselben wurden durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und zeigten dann den Schmelzpunkt 126.5°. Das *o*-Homosalicylamidoxim ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und heissem Wasser, unlöslich in Ligroïn.

Auf Zusatz von Fehling'scher Lösung zeigt es deutlich die charakteristische Amidoximreaction, die schmutzig-grüne Fällung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₈	96	57.83	58.01	—
H ₁₀	10	6.03	6.23	—
N ₂	28	16.87	—	16.93
O ₂	32	19.27	—	—
	166	100.00.		

Dibenzoyl-*o*-homosalicylamidoxim,

2 g *o*-Homosalicylamidoxim wurden in der berechneten Menge Natronlauge gelöst und die berechnete Menge Benzoylchlorid in sehr kleinen Portionen allmählich hinzugesetzt, worauf der neugebildete Körper als rother Niederschlag ausfiel. Derselbe wurde durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt und bildete dann kleine, weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 164°.

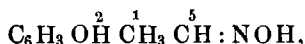
Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn.

Das *o*-Homoparoxybenzphenylhydrazon ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwer löslich in heissem Wasser und unlöslich in Ligroin.

Elementaranalyse:

	Ber. für C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O		Gefunden	
C ₁₄	168	74.34	74.52	—
H ₁₅	14	6.20	6.40	—
N ₂	28	12.39	—	12.60
O	16	7.07	—	—
	226	100.00		

o-Homoparoxybenzaldoxim,

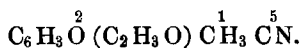


Aequimolekulare Mengen von *o*-Homoparoxybenzaldehyd und Hydroxylaminchlorhydrat wurden in möglichst wenig Alkohol bezw. Wasser gelöst, und dann mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Nach 12stündigem Stehen wird das Reactionsproduct mit Salzsäure schwach angesäuert und der Alkohol auf dem Wasserbade verdunstet. Die Flüssigkeit erstarrt nach dem Erkalten zu einer schwachröthlich gefärbten Krystallmasse, die durch Kochen mit Thierkohle in wässriger Lösung rein weiss erhalten wird. Das *o*-Homoparoxybenzaldoxim bildet feine, schneeweiße Nadeln vom Schmelzpunkt 143.5°. Mit Eisenchlorid giebt dasselbe eine schwarzgrüne, mit Fehling'scher Lösung eine hellgrüne Färbung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
			I.	II.
C ₈	96	63.58	63.52	—
H ₉	9	5.96	6.26	—
N	14	9.27	—	9.44
O ₂	32	21.19	—	—
	151	100.00		

Acetyl-*o*-homoparoxybenzonitril,



12 g des vorher beschriebenen Aldoxims wurden mit dem Zehnfachen der theoretischen Menge Essigsäureanhydrid versetzt und am Rückflusskühler in starkem Sieden erhalten, bis ein Tropfen der heissen Flüssigkeit, in Sodalösung gegossen, alsbald erstarrt. Sodann wird das noch heisse Reactionsproduct mit Natriumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, wobei sich das gebildete acetylirte Nitril als ein in wenigen Minuten krystallinisch erstarrendes roth-

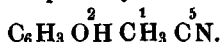
braunes Oel ausscheidet. Der Körper wird durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn von den anhaftenden Verunreinigungen befreit und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es ergaben sich rein weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 75—76°.

Das Acetyl-*o*-homoparoxybenzonitril ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₀	120	68.57	68.35	—
H ₉	9	5.14	5.37	—
N	14	8.00	—	8.17
O ₂	32	18.20	—	—
	175	100.00.		

o-Homoparoxybenzonitril,

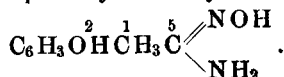


Es wurde das Acetyl-*o*-homoparoxybenzonitril mit verdünnter Natronlauge versetzt und so lange auf dem Wasserbade unter zeitweiligem Umschütteln gelinde erwärmt, bis eine klare Flüssigkeit entstanden war. Nach dem Erkalten wurde vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein binnen Kurzem krystallinisch erstarrendes Oel. Das Product wurde in Benzol gelöst, mit Ligroïn gefällt und dann noch mehrere Male aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das *o*-Homoparoxybenzonitril bildet feine weisse Nadelchen, die bei 93° schmelzen.

Der Körper ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in kaltem Wasser und unlöslich in Ligroïn. Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₈	96	72.18	71.93	—
H ₇	7	5.26	5.50	—
N	14	10.53	—	10.7
O	16	12.03	—	—
	133	100.00.		

o-Homoparoxybenzenylamidoxim,



Es wurde ein Gemenge von 10 g reinem, in Alkohol gelöstem *o*-Homoparoxybenzonitril und von den äquivalenten Mengen Hydroxyl-

aminchlorhydrat und Soda in concentrirter, wässriger Lösung etwa 15 Stunden in Verschlussflaschen digerirt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit in grosse flache Schalen gegossen und zur Krystallisation gestellt. Es schied sich nach 3—4 Tagen ein blaugrauer, anscheinend amorpher Körper aus, der jedoch unter dem Mikroskop deutlich blättrig krystallinische Structur erkennen liess. Derselbe war noch mit unangegriffenem Nitril und anderen, färbenden Beimengungen verunreinigt. Trotzdem keine der bekannten Reinigungsmethoden unversucht gelassen wurde, gelang es nicht, den Körper rein zu erhalten; derselbe war vielmehr nach jedesmaligem Umkrystallisiren unreiner als vorher und ging schliesslich in eine zähe Schmiere über. Die mannichfachsten Modificationen bei der Herstellung desselben, wie Aenderung der Concentration der Lösungen, längeres oder kürzeres Digeriren bei höherer oder niederer Temperatur konnten hierin keine Besserung hervorrufen.

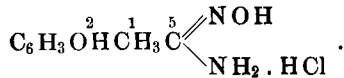
Mit Fehling'scher Lösung ergab der Körper zwar nicht die charakteristische Fällung, wohl aber eine blaugrüne Färbung. Da dies in letzter Zeit mehrfach an Amidoximen, die ein Phenolhydroxyl enthalten, beobachtet wurde, so zweifelte ich nicht, dass der gebildete Körper das gesuchte Amidoxim repräsentire und führte ihn durch mehrmaliges Abdampfen mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade in das salzsaure Salz über. Durch Waschen mit Aether, Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus heissem Wasser konnte dasselbe rein weiss erhalten werden. Das so gereinigte Product wurde wieder in wenig Wasser gelöst und mit der zur Freimachung des Amidoxims erforderlichen Menge Natronlauge versetzt, worauf das Amidoxim ausfiel und von der Flüssigkeit durch Absaugen getrennt wurde. Das mit Wasser ausgewaschene und bei 100° getrocknete Product lieferte bei der Elementaranalyse die weiter unten angegebenen Zahlen, die den Körper unzweifelhaft als den gesuchten bestätigen.

Das *o*-Homoparoxybenzenylamidoxim bildet kleine weisse Schuppen, die bei 152° unter Zersetzung schmelzen. An der Luft färben sich dieselben allmählich blau-grau. Leicht löslich ist der Körper in Alkohol, schwer löslich in Aether und heissem Wasser, unlöslich in Benzol und Ligroïn.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₈	96	57.83	57.61	—
H ₁₀	10	6.03	6.32	—
N ₂	28	16.87	—	16.97
O ₂	32	19.27	—	—
	166	100.00.		

o-Homoparoxybenzenylamidoximchlorhydrat,

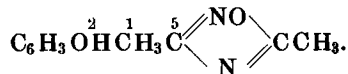


Wie oben angegeben, wurde dasselbe aus dem unreinen Amidoxim durch mehrmaliges Abdampfen mit concentrirter Salzsäure und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Wasser erhalten. Dasselbe bildet derbe Nadeln, von denen oft zwei zu einem Kreuz verwachsen sind.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C ₈	96	47.41	47.25	—	—
H ₁₁	11	5.43	5.60	—	—
N ₂	28	13.83	—	14.10	—
O ₂	32	15.80	—	—	—
Cl	35.5	17.53	—	—	17.67
	202.5	100.00.			

o-Homoparoxybenzenylazoximäthenyl,



Es wurden 2 g des *o*-Homoparoxybenzenylamidoxims mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid mehrere Minuten in einem Kölbchen am Rückflusskühler erhitzt. Die heisse Flüssigkeit wurde darauf in Sodalösung gegossen, worauf sich ein Oel ausschied, das nach mehreren Stunden erstarrte. Dasselbe wurde durch Lösen in Benzol und Fällen mittels Ligroïn und danach durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol in feinen, weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 89° erhalten. Das *o*-Homoparoxybenzenylazoximäthenyl ist unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₀	120	63.17	62.97	—
H ₁₀	10	5.26	5.41	—
N ₂	28	14.73	—	15.22
O ₂	32	16.84	—	—
	190	100.00.		