

bindung des Salicylamids angegebenen Vorschrift einwirken, und verarbeitet das Reactionsproduct in der dort beschriebenen Weise, so erhält man das Carbonyl-*p*-Kresotinsäureamid, welches aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 233° krystallisirt. Die Verbindung ist in Chloroform und Aether schwer, aber in verdünnter Natronlauge leicht löslich; mit Eisenchlorid giebt sie keine Farbenreaction.

0.2202 g Sbst.: 0.4927 g CO₂, 0.0766 g H₂O.

C₉H₇O₃N. Ber. C 61.01, H 3.95.

Gef. » 61.02, » 3.87.

604. Alfred Einhorn und Julius Schmidlin:

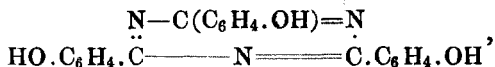
Zur Kenntniss des Carbonylsalicylamids.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 22. October 1902.)

In der vorhergehenden Abhandlung von Mettler und dem Einen von uns wurde gezeigt, dass die Carbonylverbindung aus dem Salicylamid und Phosgen sowohl in verdünnter Natronlauge als auch in Pyridinlösung entsteht, dass sie sich aber am besten mit Chlorkohlensäureester in erwärmter Pyridinlösung darstellen lässt. Im Gegensatz hierzu wird das Amid in Gegenwart von Natronlauge vom Chlorkohlensäureester überhaupt nicht verändert, und beim directen Erhitzen beider Verbindungen entsteht die Carbonylverbindung nur in ungenügender Menge. Wir haben nun noch eine Reihe neuer Bildungsweisen derselben beobachtet, als wir andere carbonylhaltige Verbindungen mit dem Salicylamid in Reaction treten liessen; dieselben dürften aber für die Darstellung der Verbindung kaum in Betracht kommen.

Erhitzt man nämlich Salicylamid mit normalen und cyclischen Phenolcarbonaten, Phenylisocyanat oder Harnstoff, so bildet sich immer in geringer Menge Carbonylsalicylamid. Im letzteren Fall erhält man als Nebenproduct das sogenannte Polynitril der Salicylsäure, eine Verbindung, welche Limpricht¹⁾ zuerst unter Händen gehabt hat, und von welcher wir haben feststellen können, dass sie trimolekular und daher wohl als symmetrisches Trioxytriphenyltriazin oder Trioxykyaphenin,



¹⁾ Ann. d. Chem. 98, 261.

anzusprechen ist. Schliesslich haben wir auch beobachtet, dass beim Zusammenschmelzen von Salicylsäure und Harnstoff eine geringe Menge Carbonylsalicylamid entsteht.

Experimenteller Theil.

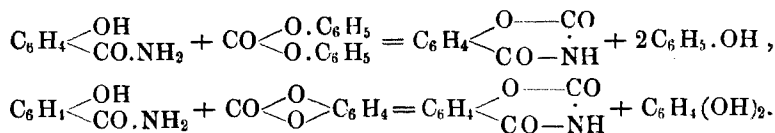
Einwirkung von Chlorkohlensäureamylester auf Salicylamid.

Wir haben das Salicylamid mit verschiedenen Chlorkohlensäureestern direct erhitzt, und erhielten die besten Ausbeuten an Carbonylverbindung, als wir 3 g Amid mit 4.5 g Chlorkohlensäureamylester eine Stunde kochten; hierbei geht das Amid zunächst in Lösung, dann entweicht Salzsäure, und bald scheidet sich die Carbonylverbindung ab. Nimmt man nach beendeter Einwirkung die Reaktionsmasse in Alkohol auf, so krystallisirt beim Erkalten 1.5 g Carbonylsalicylamid vom Schmp. 227° aus.

Einwirkung der Phenolcarbonate auf Salicylamid.

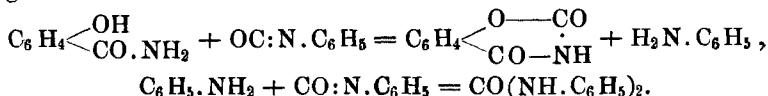
Erhitzt man 3.8 g Salicylamid und 6 g Phenolcarbonat etwa 6 Stunden auf 250°, so destillirt nach und nach Phenol ab, und es hinterbleibt Carbonylsalicylamid, das zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt wird.

Werden gleiche Theile Brenzcatechincarbonat und Salicylamid während 5 Stunden auf 200° erhitzt, so erhält man eine Schmelze, der sich mit Wasser Brenzcatechin entziehen lässt. Löst man den Rückstand nun in warmem Alkohol auf, so scheidet sich beim Erkalten Carbonylsalicylamid aus. Diese Prozesse verlaufen also im Sinne folgender Gleichungen:



Einwirkung von Phenylisocyanat auf Salicylamid.

In der Absicht, die Phenylcarbaminsäureverbindung, $\text{NH}_2.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{O}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$, darzustellen, liessen wir Carbanil auf Salicylamid einwirken, jedoch zeigte es sich, dass die Reaction unter Ringchluss zum Carbonylsalicylamid und Diphenylharnstoff führt; Letzterer dürfte sich wohl aus Phenylisocyanat und entstandenem Anilin gebildet haben.



Erwärmt man 6 g Salicylamid vorsichtig mit 5 g Phenylisocyanat, so erhält man eine klare Lösung, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt und dann successive mit 1½ L Wasser ausgekocht wird, wobei Diphenylharnstoff zurückbleibt, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 236° erhalten wird.

Aus dem heissen, wässrigen Auszug scheidet sich beim Erkalten Carbonylsalicylamid ab, welches aus Alkohol in Nadeln vom richtigen Schmelzpunkt krystallisirt.

0.1624 g Sbst.: 0.3511 g CO₂, 0.0458 g H₂O.

C₈H₅O₃N. Ber. C 58.89, H 3.07.

Gef. » 58.96, » 3.14.

Einwirkung von Harnstoff auf Salicylamid und Salicylsäure.

Werden 15 g Salicylamid und 8 g Harnstoff in offenem Gefässe auf 250° erhitzt, so entweicht Ammoniak, und es hinterbleiben nach 6 Stunden etwa 10 g eines Rohproductes. Denselben lassen sich durch Extraction mit siedendem Alkohol 2½ g Carbonylsalicylamid entziehen.

0.1028 g Sbst.: 0.2218 g CO₂, 0.0309 g H₂O.

C₈H₅O₃N. Ber. C 58.89, H 3.07.

Gef. » 58.84, » 3.33.

Der von der Carbonylverbindung befreite Rückstand wurde in warmer Natronlauge aufgelöst und nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure wieder ausgefällt und schliesslich aus viel Benzol umkrystallisirt. Man erhält dann 4½ g einer Verbindung, welche leichte, gelbe Nadelchen bildet und bei langsamem Erhitzen erst bei 208° schmilzt.

Diese Verbindung dürfte identisch sein mit dem sogenannten Polynitril der Salicylsäure, welches Limpricht¹⁾ aus dem Salicylamid durch Erhitzen auf 270° zuerst dargestellt hat und von dem angegeben wird, dass es schon bei 296—299° schmilzt. Es ist uns durch Bestimmung der Molekulargrösse gelungen, festzustellen, dass die Verbindung trimolekular ist; wir fassen sie daher, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, als symmetrisches Trioxyphenyltriazin, d. h. als Trioxykyphenin, auf.

¹⁾ Ann. d. Chem. 98, 261; Henry, diese Berichte 2, 492 [1869]; John A. Miller, diese Berichte 22, 2798 [1889]; Grimaux, Bull. soc. chim. 13, 26.

0.07081 g Sbst.: 0.1340 g CO₂, 0.02711 g H₂O. — 0.1224 g Sbst.: 13.5 ccm N (20.5°, 719.5 mm).

C₇H₅ON. Ber. C 70.58, H 4.20, N 11.76.

Gef. » 70.89, » 4.25, » 11.90.

Das Molekulargewicht wurde durch Siedepunktserhöhung in Benzol unter Anwendung des Landsberger'schen Apparates bestimmt:

0.2662 g Sbst. in 25.8 g Benzol erhöhen den Siedepunkt um 0.077°.

(C₆H₄< $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{C:N} \end{matrix}$ >)₃. Ber. M 357. Gef. M 358.

In ähnlicher Weise wie das Salicylamid liefert, allerdings in noch viel schlechterer Ausbeute, auch die Salicylsäure beim Zusammen-schmelzen mit Harnstoff Carbonylsalicylamid.

Werden 50 g Salicylsäure mit 18 g Harnstoff 6½ Stunden auf 220° erhitzt, so entsteht anfangs eine klare Flüssigkeit, aus der sich jedoch nach einiger Zeit Krystalle abscheiden. Im Verlaufe des Processes entwickelt sich Ammoniak, und neben dem Carbonylsalicylamid bilden sich auch Phenol und Cyanursäure. Wird die Reaktionsmasse nach dem Erkalten bei gewöhnlicher Temperatur mit möglichst wenig Alkohol solange digerirt, bis eine Probe sich mit Eisenchlorid nicht mehr färbt, dann mit nicht zu viel heissem Alkohol extrahirt, so scheidet dieser beim Erkalten und Eindunsten etwa 2 g Carbonylsalicylamid ab. Der Rückstand besteht nun aus Cyanursäure, die sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigen lässt.

Es lag die Vermuthung nahe, dass bei den beiden zuletzt besprochenen Versuchen nicht der Harnstoff, sondern aus diesem entstandene Cyanursäure die Bildung des Carbonylsalicylamids bewirken möchte; wir haben deshalb auch einige Versuche mit Cyanursäure in dieser Richtung angestellt, die jedoch resultatlos verlaufen sind. Demnach spielen sich die Prozesse im Sinne folgender Gleichungen ab:

