

## 105. O. Anselmino: Abbau von Phenylhydrazonen.

(Eingegangen am 6. Februar 1903.)

Das Phenylhydrazon des Salicylaldehyds lässt sich bei vermindertem Druck unzersetzt destilliren, und zwar siedet es unter 28 mm Druck bei 234°. Erhitzt man es bei gewöhnlichem Druck in einem Fractionirkölbchen im Oelbade, so schmilzt es bei 142° und verändert sich bei langsamem Steigen der Temperatur zunächst nicht; zeigt das Thermometer im Oelbade 294°, so tritt eine plötzliche, äusserst lebhaft e Zersetzung ein, das Thermometer im Dampfraum des Kölbchens steigt auf 380–390° und die Zersetzungsproducte gehen über. Bei späteren Versuchen habe ich das Erhitzen zweckmässiger in einer Retorte vorgenommen über freier Flamme, welche, wenn die Reaction eingeleitet ist, entfernt werden kann; erst zum Schluss macht sich erneutes Erhitzen nothwendig.

Während der Zersetzung entwich aus dem Tubus der gut gekühlten Vorlage mit grosser Heftigkeit Ammoniak, identificirt durch Kupfersulfatpapier und als Platinsalmiak. Diese Dämpfe waren brennbar, aber nicht, weil das »Ammoniak« doch ein Amin wäre, sondern weil es mit Benzol beladen war; leitete man nämlich den Gasstrom durch ein System stark gekühlter leerer Waschflaschen, so büsste er seine Brennbarkeit ein, und das so zurückgehaltene Benzol konnte nach dem Nitriren und Reduciren als Anilin mittels der Chlorkalk- und Bichromat-Reaction nachgewiesen werden. In der Retorte blieben 25 pCt. der angewandten Hydrazonmenge als Kohle zurück.

Das Destillat bestand aus wenig Wasser, einer öligen Flüssigkeit und einem festen Körper; die beiden Letzteren liessen sich mittels Aether gut trennen, in welchem die feste Substanz unlöslich ist. Es waren silberglänzende Blättchen von intensivem, an *Foenum graecum* erinnerndem Geruch, sublimirbar, leicht löslich in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln, kaum löslich in siedendem Aether, Chloroform oder Benzol, aber mit deren Dämpfen flüchtig. Der Schmelzpunkt lag bei 140–142°, die wässrige Lösung bläute Lakmus, färbte einen salzsauren Fichtenspahn ziegelroth, reducirte Fehling'sche Lösung nicht. Der Stickstoffgehalt betrug 20.5 pCt. Die salzsaure Lösung ergab ein Platindoppelsalz mit 43.23 pCt. Platin, woraus sich das Mol.-Gew. der Base zu 21.7 berechnet. Die dieser Zahl zunächst liegende Base ist Ammoniak mit Mol.-Gew. 17 und Platinsalmiak erfordert 43.8 pCt. Platin. Demnach könnte dem bei 142° schmelzenden Körper durch Behandeln mit Salzsäure Ammoniak entzogen worden sein und der Rest müsste in der salzsauren Lösung zurückgeblieben sein; thatsächlich liess sich auch durch Aether ein bei 96° schmelzender Körper ausschütteln. Nach mehrfacher Reinigung war der Schmelzpunkt constant bei 98° und die

Elementaranalyse wie die Identitätsreactionen mit Lakmus und Eisenchlorid ergaben das Vorliegen des mehrfach untersuchten *o*-Cyanphenols, des Nitrils der Salicylsäure (I).

0.0765 g Sbst.: 0.1970 g CO<sub>2</sub>, 0.0297 g H<sub>2</sub>O. — 0.1395 g Sbst.: 14 ccm N (14°, 770 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>ON. Ber. C 70.60, H 4.20, N 11.77.

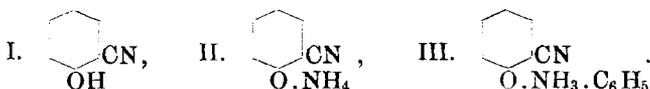
Gef. » 70.23, » 4.31, » 11.96.

Durch Verreiben mit Ammoniak geht das *o*-Cyanphenol in seine Ammoniumverbindung (II)<sup>1)</sup> über, und damit ist auch die Constitution des bei 142° schmelzenden Körpers erklärt.

0.0870 g Sbst.: 15 ccm N (8°, 749 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. N 20.59. Gef. N 20.51.

Die ziegelrothe Färbung eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn ist charakteristisch für *o*-Cyanphenol.



Von dem ätherlöslichen Theil des Destillates wurde das Lösungsmittel verjagt und das zurückgebliebene Oel der fractionirten Destillation bei vermindertem Druck unterworfen. Bei 86° und 15 mm Druck ging eine Flüssigkeit über, der dann bei 149° und 14 mm Druck folgende Theil erstarrte in der Vorlage, bei höherem Erhitzen machten sich Zersetzungserscheinungen geltend; die Destillation wurde unterbrochen, und der Kolbeninhalt war nach dem Erkalten festgeworden.

Die zuerst übergegangene Flüssigkeit siedete unter gewöhnlichem Druck bei 183° und gab sich durch die Chlorkalk-, Bichromat- und Fichtenspahn-Reaction, ebenso durch den Schmp. 192° des salzsauren Salzes, als Anilin zu erkennen.

Die in der Vorlage erstarrte Fraction war *o*-Cyanphenol. Im Kolben blieb zurück ein Gemisch von etwas unverändertem Hydrazon, Cyanphenol und einem dritten Körper, der sich als ein *o*-Cyanphenolanilin (III) erwies und mit einem durch Vereinigung molekularer Mengen Anilin und Cyanphenol bereiteten Vergleichspräparat identisch war.

Diese Substanz wird von den organischen Lösungsmitteln, auch von heissem Ligroin, leicht aufgenommen, kann unbeschadet mit Wasser gekocht werden und krystallisirt daraus in langen, flachen Nadeln, die bei 78° schmelzen. Die wässrige Lösung röthet Lakmus; leitet man in die benzolische Lösung Ammoniakgas ein, so fällt die oben erwähnte Ammoniumverbindung (II) aus; durch Mineralsäuren wird der Körper zu dem Cyanphenol verseift.

<sup>1)</sup> Auwers und Walker, diese Berichte 31, 3040 [1898].

