

623. Alfred Einhorn und Gustav Haas: Ueber die Carbonate des Salicylnitrils und Salicylaldehyds.

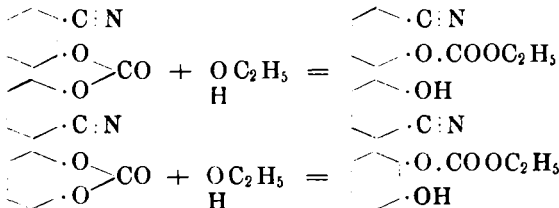
[Mitth. aus dem chem. Laborat. d. Königl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. October 1905.)

Nach einer Beobachtung von Ladisch¹⁾ und dem Einen von uns entsteht bei der Einwirkung von Phosgen auf eine Lösung von Salicylamid in verdünnter Natronlauge ausser Carbonylsalicylamid und Salicylnitril in geringer Menge ein in der Lauge unlöslicher Körper vom Schmp. 116°.

Da wir denselben für das Carbonat des Salicylnitrils hielten, haben wir versucht, ihn direct aus dem Nitril darzustellen, was in natronalkalischer Lösung mit Phosgen auch leicht gelingt. Dabei entsteht als Nebenproduct Carbonylsalicylamid. Das Carbonat des Nitrils interessirte uns deshalb, weil wir hofften, von demselben über das Carbonat des Salicylamids zum Carbonat der Salicylsäure gelangen zu können. was auf diesem Wege jedoch ebenso wenig möglich ist, als wie durch Einleiten von Phosgen in eine Lösung von Salicylsäure in Soda, Bicarbonat, Alkalilauge oder Pyridinwasser. Die Verbindung entsteht auch nicht durch Oxydation des Salicylaldehydcarbonats, welches sich aus dem Aldehyd mit Phosgen und Natronlauge in der Wärme darstellen lässt, nicht aber mit Pyridin, in welchem Falle sich der schon lange bekannte, sogenannte Disalicylaldehyd bildet, dessen Constitution noch gänzlich unbekannt ist.

Das Salicylnitrilcarbonat zeigt ein auffallendes Verhalten gegen Alkohol und zerfällt schon beim Eindunsten der alkoholischen Lösung in Salicylnitrilkohlensäureäthylester und Salicylnitril, ein Vorgang, der lebhaft an die Umwandlung des Brenzkatechin-²⁾ oder Pyrogallolcarbonats³⁾ mit Alkohol in die entsprechenden Kohlensäureester erinnert.



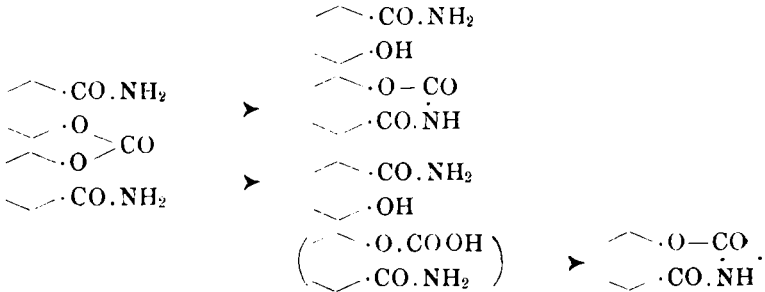
Bei der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd spaltet das Salicylnitrilcarbonat nur Kohlensäure ab und regenerirt das Nitril; mit con-

¹⁾ Diese Berichte 35, 3649 [1902].

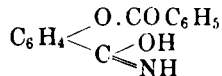
²⁾ Ann. d. Chem. 300, 135 [1898].

³⁾ Diese Berichte 37, 101 [1904].

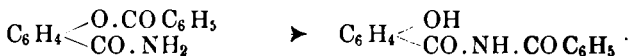
centrirter Schwefelsäure wurde das erwartete Salicylamidcarbonat ebenfalls nicht erhalten, statt desselben entstehen Carbonylsalicylamid und Salicylamid. Dieser Process verläuft offenbar in mehreren Phasen. Zunächst dürfte sich wohl vorübergehend das Carbonat des Amids wirklich bilden; dasselbe ist aber, wie es scheint, unbeständig und zerfällt entweder direct oder unter intermediärer Bildung der gleichfalls unbeständigen Salicylamidkohlensäure in die erwähnten Reactionsproducte. Eine Entscheidung darüber, welche dieser Auffassungen richtig ist, liess sich nicht treffen.



Titherley und Hicks¹⁾ haben bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Salicylamid in verdünnter Sodalösung kürzlich das *o*-Benzoylsalicylamid vom Schmp. 144° dargestellt und gezeigt, dass es ausserordentlich leicht in eine isomere Verbindung, nämlich in das schon lange bekannte, gewöhnliche, sehr beständige Benzoylsalicylamid von Gerhardt und Chiozza²⁾ vom Schmp. 208° übergeht. Für diese Verbindung nehmen die englischen Forscher aus Gründen, die uns nicht stichhaltig zu sein scheinen, die Formel:



in Anspruch; sie fassen dieselbe also als die *O*-Benzoylverbindung des Salicylimidohydrins auf. Nach den Untersuchungen, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit Schupp³⁾ unlängst veröffentlicht hat, und nach den Ausführungen von Auwers⁴⁾ im letzten Hefte dieser Berichte dürfte die Verbindung jedoch nichts anderes als das *N*-Benzoylsalicylamid sein. Demnach besitzt das *O*-Benzoylsalicylamid die Tendenz, ausserordentlich leicht in das *N*-Benzoylsalicylamid überzugehen:



¹⁾ Transact. chem. Soc. 87, 1207 [1905].

²⁾ Ann. chim. Phys. 46 [1856]; Jahresber. 1856, 502.

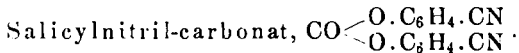
³⁾ Diese Berichte 38, 2792 [1905]. ⁴⁾ Diese Berichte 38, 3256 [1905].

Dieses Verhalten entspricht vollständig dem von uns gedeuteten Verlauf der Reaction zwischen Carbonylsalicylnitril und Schwefelsäure. Wie in dem Titherley und Hicks'schen Fall die *O*-Benzoyl-Gruppe, so strebt dann in unserem das *O*-Carbonyl des hypothetischen Salicylamidcarbonats dem *N* des Salicylamids zu.

Das Salicylaldehydcarbonat, welches sich nur recht mühsam vollständig rein darstellen lässt, liefert in normaler Weise ein Oxim und Phenylhydrazon, hingegen wird mit Hydrazin- und Semicarbazid-Salzen schon in der Kälte Kohlensäure abgespalten und Dioxybenzalazin gebildet.

Die Versuche, das Aldehydcarbonat zum Carbonat der Salicylsäure zu oxydiren, wurden mannigfach variirt, führten indessen stets unter Abspaltung von Kohlensäure zur Salicylsäure. Es scheint, dass die Beständigkeit der Carbonate der Salicylderivate abhängig ist von dem Charakter des neben der Hydroxylgruppe sitzenden Substituenten.

Je negativer Letztere sind, um so labiler erscheinen die Carbonate, und das stark negative Carboxyl dürfte in den Fällen, welche die Bildung des Salicylsäurecarbonats erwarten lassen, die spontane Spaltung desselben in Kohlensäure und Salicylsäure bewirken, etwa in ähnlicher Weise, wie nach der Beobachtung von Cobliner und Einhorn¹⁾ die negativen Nitrogruppen schon bei -16° den Zerfall des Dinitropyrogallolcarbonats in Kohlensäure und Dinitropyrogallol verursachen.



Eine Lösung von 16 g Salicylnitril in 200 ccm 12-procentiger Natronlauge schüttelt man mit 150 ccm käuflicher Phosgen-Toluollösung durch, wobei eine beträchtliche Temperaturerhöhung eintritt, und trennt die beiden Flüssigkeiten, von welchen die untere noch schwach alkalische Reaction zeigen soll. Säuert man die alkalische Flüssigkeit an so fallen 2.8 g Carbonylsalicylamid aus. Fügt man zur Toluollösung eine hinreichende Menge Gasolin, so scheiden sich 9.5 g Salicylnitrilcarbonat ab. Dasselbe wird bei vorsichtigem Umkrystallisiren aus Alkohol in weissen, verfilzten Nadeln erhalten und schmilzt bei 116° ; es ist leicht in Benzol, Chloroform und Aether, schwer in Ligroin löslich, mit Eisenchlorid entsteht keine Farbenreaction. Giebt man Natronlauge zum Carbonat, so wird es zunächst nicht verändert, erst bei mehrtägiger Berührung mit derselben zersetzt es sich nach und nach und geht als Salicylnitril in Lösung, dieselbe Spaltung vollzieht sich beim Kochen des Carbonats mit Wasser allmählich.

¹⁾ Diese Berichte 37, 120 [1904].

0.2389 g Sbst.: 0.5989 g CO₂, 0.067 g H₂O. — 0.225 g Sbst.: 22.1 ccm N (15°, 716 mm). — 0.2105 g Sbst.: 20.04 ccm N (15°, 715 mm).

C₁₅H₈O₃N₂. Ber. C 68.18, H 3.03, N 10.61.

Gef. » 68.37, » 3.14, » 10.82, 10.66.

Das Salicylnitrilcarbonat wird beim Erwärmen mit absolutem Alkohol ausserordentlich leicht zersetzt, was zuerst bemerkt wurde, als wir das Carbonat aus warmem Alkohol umkrystallisirten und das Filtrat der abgeschiedenen Carbonatkrystalle in Wasser eintrugen. Dabei erhält man eine milchartige Masse, die nach einigen Stunden zu feinen centimeterlangen Nadelchen des Salicylnitril-kohlensäureäthylesters erstarrt. Dem Filtrat lässt sich nach dem Aussalzen mit Kochsalz durch Extraction mit Aether Salicylnitril entziehen.

Der Salicylnitril-kohlensäureäthylester, C₆H₄ $\left\langle \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{O} \cdot \text{COO} \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\rangle$, ist in Alkohol und Aether leicht löslich, unlöslich in Wasser und schmilzt bei 47°.

0.2008 g Sbst.: 0.4617 g CO, 0.0857 g H₂O. — 0.2546 g Sbst.: 17.4 ccm N (16°, 710.5 mm).

C₁₀H₉NO₃. Ber. C 62.83, H 4.71, N 7.33.

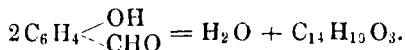
Gef. » 63.11, » 4.77, » 7.44.

Fügt man zur kalten, alkoholischen Salicylnitrilcarbonatlösung 30-procentige oder verdünntere Hydroperoxydlösung und lässt die Flüssigkeit nach einigen Stunden freiwillig verdunsten, so hinterbleibt Salicylnitril.

Trägt man Salicylnitrilcarbonat unter starker Kühlung in die 10-fache Menge concentrirter Schwefelsäure ein, lässt über Nacht stehen und giesst die Lösung dann auf Eis, so fällt Carbonylsalicylamid aus, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 227° schmilzt. Im sauren Filtrat ist Salicylamid enthalten, das durch Extraction mit Aether isolirt wird; es schmilzt bei 138°.

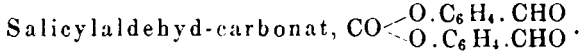
Einwirkung von Phosgen auf Salicylaldehyd.

Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur Phosgen in eine Lösung von Salicylaldehyd in Pyridin ein, so bleibt der Aldehyd ganz unverändert; erwärmt man die Flüssigkeit jedoch, so entsteht Disalicylaldehyd, indem aus 2 Molekülen Aldehyd Wasser austritt.



Werden z. B. 4 g Phosgen in einer Lösung von 5 g Salicylaldehyd und 20 g Pyridin aufgefangen, die Flüssigkeit 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sie sich tief roth färbt, und nach einiger Zeit in Eis und Salzsäure gegossen, so scheidet sich eine rothe, syru-

pöse Masse ab. Dieselbe erstarrt allmählich und liefert beim Umkrystallisiren aus Alkohol 2 g Disalicylaldehyd in Form weisser Nadeln vom Schmp. 131°.



Ebenso wenig wie in kalter Pyridinlösung wirkt Phosgen auf eine kalt gehaltene Lösung von Salicylaldehyd in verdünnter Natronlauge ein, erwärmt man hingegen, so entsteht das Carbonat.

Zur Darstellung desselben kann man z. B. die gelbe alkalische Aldehydlösung unter freiwilliger Entfaltung der Reactionswärme allmählich bis zur Entfärbung mit Phosgen-Toluollösung durchschütteln, das Toluol, in welchem das Carbonat nun gelöst ist, theilweise abdestilliren und mit Gasolin versetzen, wobei die neue Verbindung in Krystallen ausfällt. Das auf diese Weise gewonnene Rohproduct lässt sich indessen nur sehr schwer vollständig reinigen, da demselben sehr hartnäckig eine chlorhaltige Beimengung anhaftet.

Es ist daher zweckmässiger, das Carbonat herzustellen durch Einleiten von Phosgengas in eine auf 70–80° erwärmte Lösung von 7 g Salicylaldehyd in 100 ccm 12-procentiger Natronlauge, bis Entfärbung eingetreten ist. Dabei scheidet sich das rohe Carbonat als eine zähflüssige Masse aus, die nach der Entfernung der überstehenden alkalischen Lauge mit Wasser gewaschen wird und beim Abkühlen erstarrt. Zur Reinigung krystallisirt man die Verbindung wiederholt aus Gasolin um, in welchem sie zwar sehr schwer (1 : 100) löslich ist, das sich aber am besten dazu eignet, sie chlorfrei zu erhalten; sie scheidet sich aus demselben in verfilzten, weissen Nadeln ab, aus Tetrachlorkohlenstoff krystallisirt sie in grossen Rhomboëdern und schmilzt bei 88–89°.

Das reine Salicylaldehydcarbonat löst sich spielend in Aceton, Benzol, Essigester und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol, Sprit und Holzgeist. Dasselbe kann nur in völlig reinem Zustande aufbewahrt werden, da sich die chlorhaltige Verbindung unter Entbindung von Salzsäure und intensiver Rothfärbung zersetzt.

0.1779 g Sbst.: 0.4344 g CO₂, 0.0604 g H₂O.

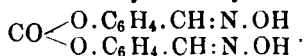
C₁₅H₁₀O₅. Ber. C 66.60, H 3.80.

Gef. » 66.67, » 3.70.

Bei den Versuchen, das Salicylaldehydcarbonat mit Chromsäure Permanganat, Hydroperoxyd, Silberoxyd etc. zu oxydiren, entstand stets Salicylsäure; beim 1½-stündigen Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade wurde das Triacetat des Salicylaldehyds erhalten.

Löst man das Carbonat in mit Sprit versetzter Natriumbisulfitlösung, so krystallisirt alsbald statt der erwarteten Bisulfitverbindung des Carbonats diejenige des Salicylaldehyds aus.

Dioxim des Salicylaldehyd-carbonats,



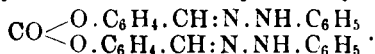
Trägt man 1 g Salicylaldehydcarbonat in eine Solution von 0.6 g salzsaurem Hydroxylamin, 15 g Sprit und 3 g Wasser ein, so entsteht eine klare Lösung, die man nach 24 Stunden auf Eis giesst, wobei sich 0.7 g Dioxim abscheiden. Die Verbindung krystallisirt aus Methylalkohol in farblosen Nadelchen und schmilzt bei 121–122°; sie ist leicht löslich in Essigester, Sprit und Holzgeist, schwer in Aether, sehr schwer in Gasolin.

0.2421 g Sbst.: 20.2 ccm N (16°, 728 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$. Ber. N 9.33 Gef. N 9.31.

In verdünnter Natronlauge löst sich das Dioxim des Salicylaldehydcarbonats mit gelber Farbe auf und zerfällt gleichzeitig in Kohlensäure und das Oxim des Salicylaldehyds, welches sich als Oel abscheidet, wenn man Kohlensäure in die Flüssigkeit einleitet, und sich bald in gelbstichige, weisse Nadelchen vom Schmp. 57° verwandelt.

Bisphenylhydrazon des Salicylaldehyd-carbonats,



Lässt man freies Phenylhydrazin auf Salicylaldehydcarbonat einwirken, so entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure das Phenylhydrazon des Salicylaldehyds; in essigsaurer Lösung hingegen bildet sich leicht das Bisphenylhydrazon des Carbonats.

Man fügt eine mit etwas Alkohol versetzte essigsaurer Lösung von 2.4 g Phenylhydrazin zu einer in der Wärme bereiteten Auflösung von 3 g Salicylaldehydcarbonat in 100 g Sprit; es scheiden sich dann bald 3.9 g Bisphenylhydrazon des Carbonats ab. Dasselbe krystallisirt aus absolutem Alkohol in gelben Blättchen, schmilzt bei 179–180° und ist schwer in Benzol und Alkohol löslich.

0.2523 g Sbst.: 27.5 ccm N (13.5°, 729.5 mm).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_4$. Ber. N 12.24. Gef. N 12.34.

Es ist nicht gelungen, das Dihydrazon und Disemicarbazon des Salicylaldehydcarbonats darzustellen; fügt man Hydrazinsulfat oder salzsaures Semicarbazid zu einer kalten Lösung des Carbonats in Sprit, so entsteht in beiden Fällen Dioxybenzalazin vom Schmp. 213–214°.