

Über äthylirten Salicylaldehyd

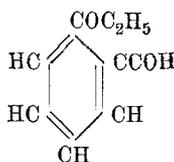
von

Moriz Löw.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juli 1891.)

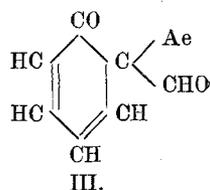
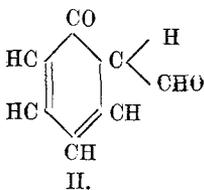
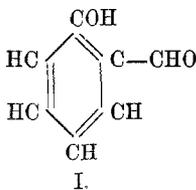
Perkin hat in seiner Arbeit über Äthylsalicylwasserstoff ¹ die Constitution desselben mit der Formel



angegeben.

Was man damals über die chemischen Vorgänge bei der Alkylierung von Phenolen mit Jodalkyl und Kali wusste, hat ihn zu dieser Annahme vollauf berechtigt.

Die umfangreichen Arbeiten von Herzig und Zeisel über Bindungswechsel bei Phenolen ² liessen die Vermuthung aufkommen, dass auch hier die Äthylgruppe direct und nicht erst durch Vermittlung von O an C gebunden sei, was durch die Annahme eines Bindungswechsels im Sinne der nachfolgenden Formeln in den Bereich der Möglichkeit gerückt erscheint.



¹ Annalen, 1868, S. 306.

² Monatshefte, 1888.

Der Salicylaldehyd der tertiären Form (I) könnte durch Wasserstoffwanderung in seine secundäre Modification übergehen, deren Methin in unmittelbarer Nähe zweier Carbonyle befindlich, jenen Grad von Reactivität zeigen könnte, wie die Methylengruppe des Malonsäureesters. Der Eintritt von Kalium für das H dieser Methingruppe, und nachfolgender Ersatz des Metallatoms durch Alkyl war also nicht ausgeschlossen.

Die diesbezüglichen Vorversuche schienen zu einer Untersuchung in der angedeuteten Form zu ermuntern. Der Äthoxylgehalt von rohem, nach Perkin dargestelltem äthylirten Salicylaldehyd erreichte nicht einmal die Hälfte des für Äthoxybenzaldehyd berechneten. In der Folge hat sich herausgestellt, dass der Grund hiefür nicht in einer Beimengung des durch Formel III veranschaulichten Isomeren, sondern in einer unvollständigen Zerlegung des Äthylsalicylwasserstoffes durch Jodwasserstoff liegt. Es scheint beim Erhitzen der Verbindung mit Jodwasserstoffsäure ein in der wässerigen Säure vollkommen unlösliches, harziges, noch Äthoxyl enthaltendes Product zu entstehen, das nicht weiter angegriffen wird. Als ich nach der Vorschrift von Herzig,¹ sowie Herzig und Zeisel² der Jodwasserstoffsäure vor ihrer Verwendung zur Äthoxylbestimmung Essigsäureanhydrid zufügte, erhielt ich beim inzwischen gereinigten Äthylsalicylaldehyd, der ohne Essigsäureanhydridzusatz viel zu geringen Äthoxylgehalt ergeben hatte, im Sinne der Perkin'schen Formel richtige Äthoxylzahlen.

Eines der Ergebnisse meiner Untersuchung besteht somit in dem Nachweise, dass der Perkin'sche Äthylsalicylaldehyd äthoxylirter Benzaldehyd ist. Ich habe diese Verbindung, die von Perkin als Öl beschrieben wurde, krystallisirt und anscheinend in reinerem Zustande gewonnen, als dieser Forscher.

Zur näheren Charakteristik desselben, habe ich das bisher noch nicht dargestellte Oxim, aus diesem einerseits das *o*-äthoxylirte Benzylamin, und andererseits das *o*-äthoxylirte Benzonitril dargestellt. Aus letzterem liess sich das *o*-äthoxylirte Benzamid und die *o*-äthoxylirte Benzoësäure gewinnen.

¹ Quercetin und seine Derivate, Monatshefte 1888, S. 537.

² Äthylirung von Resorcin, Monatshefte 1890, V. Mittheilung.

Äthylirung des Salicylaldehydes mittelst Jodäthyl und Kali.

In einem Kolben wurde alkoholisches Kali auf dem Wasserbade und Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, während eine Mischung von Jodäthyl und Salicylaldehyd durch einen Tropftrichter langsam zufluss. Für ein Moleculargewicht Aldehyd wurden drei Moleculargewichte Jodäthyl und Kali verwendet. Erhitzt wurde bis zum Verschwinden der alkoholischen Reaction; der Kolbeninhalt nimmt alsdann eine gelbliche Farbe an. Nach dem Abdestilliren der leichtflüchtigen Antheile löst man durch Zusatz von Wasser bei der Reaction gebildetes Jodkalium, schüttelt mit Äther aus. Die ätherische Ausschüttlung wird mit wässriger Kalilauge geschüttelt, bis sie sich nicht mehr färbt. Sodann wäscht man die ätherische Ausschüttlung noch mehrmals mit Wasser. Nach Abdestilliren des Äthers, destillirt man den Rückstand, der fast nur äthylirtes Salicylaldehyd enthält, im Vacuum, vorerst aus dem Wasserbade, hierauf aber aus dem Ölbade ab. Die Antheile, die bei einer Temperatur von 143 bis 147°, Druck 25 mm, übergangen, erwiesen sich bei der Verbrennung als reiner äthylirter Salicylaldehyd.

Die Elementaranalysen ergaben:

- I. 0·32025 g Substanz lieferten 0·84135 g CO₂ und 0·19225 g H₂O.
 II. 0·165 g Substanz lieferten 0·4340 g CO₂ und 0·0985 g H₂O.

Äthoxylbestimmungen (mit Essigsäureanhydrid) ergaben:

- I. 0·2130 g Substanz lieferten 0·332 g AgJ.
 II. 0·225 g Substanz lieferten 0·34875 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für C ₆ H ₄ $\left\{ \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{COH} \end{array} \right.$
	I.	II.	im Mittel	
C	71·66	71·74	—	72
H	6·66	6·63	—	6·67
C ₂ H ₅ O	29·98	30·2	30·09	30·00

Die Ausbeute betrug 54% des Ausgangsmaterials an äthylirtem Salicylaldehyd.

Durch Abkühlung auf 0° erstarrte das Öl grösstentheils. So konnte durch fractionirtes Erstarrenlassen und Schmelzen, der Äthylsalicylaldehyd in noch reinerer Form gewonnen werden. In diesem Zustande zeigte er den Schmelzpunkt 20—22°.

o-Äthoxylirtes Benzaldoxim.

Äthylirter Salicylaldehyd wird mit Hydroxylaminchlorhydrat und Sodalösung im Überschuss versetzt, gut umgeschüttelt und sodann etwa $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Abkühlen erstarrte die Substanz, die Anfangs als ein Öl an der Oberfläche der Flüssigkeit schwamm, zu farblosen derben Prismen. Dieselben wurden nach Abpressen zwischen Filterpapier aus Petroläther umkrystallisirt. Das Oxim schmilzt bei 57—59°.

Die Elementaranalyse, ausgeführt mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihydroxyd, ergab:

0·251 g Substanz lieferten 0·59975 g CO₂ und 0·1485 g H₂O.

Äthoxylbestimmungen (mit Essigsäureanhydrid) ergaben:

I. 0·2162 g Substanz lieferten 0·3035 g AgJ.

II. 0·228 g Substanz lieferten 0·3205 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{C} \begin{cases} \text{H} \\ \text{=NOH} \end{cases} \end{cases}$
	I.	II.	im Mittel	
C	65·2	—	—	65·45
H	6·6	—	—	6·67
C ₂ H ₅ O	26·99	27·01	27	27·27

Das Oxim ist sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol, fast nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser löslich, destillirt mit Wasserdampf schwierig über. Die Verbindung besitzt einen schwachen, eigenthümlichen Geruch. Die Bildung eines isomeren Oxims konnte ich unter den angegebenen Umständen nicht beobachten.

Chlorhydrat des *o*-äthoxylirten Benzaldoxims.

o-Äthoxylirtes Benzaldoxim wird in trockenem Äther gelöst. In die Lösung leitet man trockenes Salzsäuregas ein. Es scheiden

sich sofort kleine, gelblich gefärbte Nadelchen aus, die man absetzen lässt. Nach längerem Stehen zieht man den oberstehenden Äther ab und ersetzt ihn zwei- bis dreimal durch neuen Äther. Schliesslich wird rasch durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt, das man möglichst bedeckt hält. Die am Filter verbliebene Substanz bleibt 24 Stunden im Exsiccator neben Kalk und Schwefelsäure stehen. Hierauf wird sie im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 123—125°.

Die Elementaranalyse ergab:

0·269 g Substanz lieferten 0·491 g CO₂ und 0·1355 g H₂O.

Die Chlorbestimmung ergab:

0·3665 g Substanz lieferten 0·257 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{C} \begin{cases} \text{H} \\ \text{NOH.HCl} \end{cases} \end{cases} \end{array}$
C	49·85	50·13
H	5·6	5·9
Cl	17·35	17·57.

Das Chlorhydrat wird durch Wasser schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen in das Oxim und HCl zerlegt. Das Wasser nahm bei dem entsprechenden Versuche eine intensive saure Reaction an. Nach dem Erwärmen war die HCl-Verbindung in ein Öl umgewandelt worden, welches nach kurzem Abkühlen nicht erstarrte, hingegen wurde es sofort fest, als eine Spur krystallisirten Oxims eingetragen und darin geschüttelt wurde. Das Öl war somit freies Oxim, und zwar dasselbe, von dem ich bei Bereitung des Chlorhydrats ausgegangen war.

o-Äthoxylirtes Benzylamin.

o-Äthoxylirtes Benzaldoxim wurde in wenig Alkohol gelöst, worauf in die Lösung, die durch successiven Zusatz von Eisessig stets sauer erhalten wurde, nach und nach 4% Natriumamalgam

eingetragen wurde, und zwar im Verhältniss von 1 Molekül Oxim zu 4 Molekülen Natrium. Hierauf verdünnte man mit Wasser, neutralisirte mit Kalilauge und schüttelte mit Äther aus. Nach dem Abdestilliren von Äther hinterblieb die Base als schwach gefärbtes Öl, das in wenig HCl gelöst und zur vollständigen Entfernung des Äthers und Alkohols kurze Zeit auf dem Wasserbade in offener Schale erwärmt und schliesslich ins Platindoppelsalz umgewandelt wurde.

Vorerst wurde Platinchlorid in ungenügender Menge zugefügt, wodurch sich eine kleine Quantität eines braunen Niederschlages abschied, von dem ich abfiltrirte. Das Filtrat lieferte, mit überschüssigem Platinchlorid versetzt, eine gelbe krystallinische Fällung, die filtrirt und mit Wasser nachgewaschen wurde. Zum Trocknen strich ich sie auf eine Thonplatte, um sie später bei 100° bis zur Gewichtskonstanz trocknen zu lassen. Der Schmelzpunkt dieses Platindoppelsalzes liegt bei 182°.

Die Platinbestimmung dieses Salzes ergab:

0·32 g Substanz lieferten 0·087 g Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{NH}_2\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$
Platin...	27·20	27·30.

Phenylhydrazinverbindung des äthylirten Salicylaldehyds.

In eine kleine Menge Alkohol wird Phenylhydrazin und äthylirter Salicylaldehyd in gleichen Mengen eingetragen. In kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einer weisslichen Krystallmasse. Man bringt sie auf ein Filter, saugt die flüssigen Antheile ab und wäscht mit Alkohol nach.

Die Phenylhydrazinverbindung wird sodann auf eine Thonplatte zum Trocknen aufgestrichen. Unter dem Einflusse des Sauerstoffes der atmosphärischen Luft verändert die Verbindung bald ihr Aussehen. Sie nimmt eine ganz dunkelrothe Färbung an und verwandelt sich in eine schmierige Masse. Unter diesen Umständen war es nicht möglich, sie zur Analyse zu bringen.

Die Aufnahme von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft durch die Verbindung wird durch folgenden Versuch bewiesen:

Etwa 0·03 g der Verbindung werden in Alkohol gelöst und diese lichtgelbe Flüssigkeit über Quecksilber in einer oben geschlossenen, graduirten Glasröhre aufsteigen gelassen, in der sich eine gemessene Menge Sauerstoff befindet; der Stand der Flüssigkeit genau notirt. Bald zeigt die Flüssigkeit einen anderen Stand, der sich erst nach 48 stündigem Stehen nicht mehr ändert. In dieser Zeit hat die Flüssigkeit ihr Aussehen geändert und eine braunrothe Färbung angenommen. Es wurden 3·3 cm^3 Sauerstoff absorhirt (reducirt auf 760 mm Barometerstand und 0° Temperatur).

Diese Oxydationsfähigkeit, die meines Wissens bei anderen Hydrazonen nicht beobachtet wurde, ist immerhin sehr auffallend. Auch wenn ich statt Alkohol als Lösungsmittel für den Aldehyd und Phenylhydrazin, Essigsäure anwandte, erhielt ich ein Hydrazon von denselben Eigenschaften.

***o*-Äthoxylirtes Benzonitril.**

o-Äthoxylirtes Benzaldoxim wird mit Essigsäureanhydrid im Verhältniss von 1 Molekül Oxim zu 4 Molekülen Anhydrid am Rückflusskühler durch zwei Stunden erhitzt, hierauf Sodalösung portionenweise zugefügt, bis zur dauernden Neutralisirung. Man schüttelt sodann mehrmals mit Äther aus und destillirt den Äther ab. Den Destillationsrückstand fractionirt man weiter. Die Hauptfraction geht zwischen 252—254° über. Sie stellt ein farbloses Öl vor, dessen corrigirter Siedepunkt bei 260·7° liegt. Das Nitril wurde mit geschmolzenem Chlorealcium getrocknet, sodann analysirt.

Die Elementaranalyse, ausgeführt mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd, ergab:

0·22475 g Substanz lieferten 0·60325 g CO₂ und 0·127 g H₂O.

Äthoxylbestimmung (mit Essigsäureanhydrid) ergab:

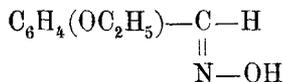
0·2275 g Substanz lieferten 0·36 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_6H_4 \begin{cases} OC_2H_5 \\ CN \end{cases}$
C.....	73·43	73·47
H.....	6·23	6·14
C_2H_5O	30·42	30·60.

Die Ausbeute betrug 30⁰/₀ des Ausgangsmateriales an *o*-äthoxylirtem Benzonitril.

Dieser Reaction zufolge gehört das *o*-äthoxylirte Benzaldoxim in die von Hantzsch¹ als Nitriloxime bezeichnete Classe von Isonitrosoverbindungen. Seine Configuration wird, wenn man sich überhaupt auf Erörterung stereochemischer Fragen einlassen will, durch den Ausdruck



veranschaulicht.

o-Äthoxylirte Benzoësäure und *o*-äthoxylirtes Benzoësäureamid.

o-Äthoxylirtes Benzonitril wird mit alkoholischem Kali im Überschusse durch zwei Stunden im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, der Inhalt des Rohres sodann in eine Schale geleert und der Alkohol zum Verdunsten gebracht. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich Krystalle aus, die das Amid der *o*-äthoxylirten Benzoësäure vorstellen, während das Kaliumsalz der äthoxylirten Benzoësäure in Lösung geht. Zur Gewinnung dieser Säure wird vom Amid abgesaugt, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Äthers bleibt ein dickes gelbliches Öl zurück, das die Säure vorstellt. Das Säureamid wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und stellt sodann schöne, seidenglänzende, platte Nadeln dar, die zwischen 132—133° schmelzen. Zur Analyse wurden die Krystalle auf eine Thonplatte aufgestrichen und im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

¹ Berliner Berichte, 1891.

Die Elementaranalyse, ausgeführt mit Bleichromat und vor-
gelegtem Bleihydroxyd, ergab:

0·1565 g Substanz lieferten 0·375 g CO₂ und 0·0925 g H₂O.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab:

0·3344 g Substanz lieferten 0·0335 g NH₃.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{CONH}_2 \end{cases}$
C	65·30	65·45
H	6·59	6·65
N	8·25	8·00.

Zur Darstellung der äthoxylirten Benzoësäure aus ihrem Amide wurde das *o*-äthoxylirte Benzoësäureamid mit alkoholischem Kali im Überschusse im zugeschmolzenen Rohre durch drei Stunden auf 120° erhitzt. Nach Verdampfen des Alkohols schied sich sofort auf Zusatz von Wasser unverändertes Säureamid aus, während nur wenig gebildetes Kalisalz der Säure in Lösung ging. Das Filtrat wurde wie bereits angegeben behandelt, und die dabei erhaltene kleine Menge öligler Säure mit der kleinen Fraction vereinigt, die aus dem Nitril durch Verseifen mit alkoholischem Kali erhalten worden war. Zur Analyse wurde das Kalksalz der Säure dargestellt. Zwischen Papier abgepresst, verlor es beim Trocknen auf 100° nicht merklich an Gewicht und lieferte bei der Analyse, die dem krystallwasserfreien *o*-äthoxylirten benzoësäuren Calcium entsprechenden Zahlen.

0·16975 g Substanz lieferten 0·0255 g Ca O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{COO} \end{cases} \text{Ca}$
Ca	10·73	10·81.