

## 167. L. Henry: Zur Geschichte der Salicylverbindungen.

## Dritter Theil.

I. Salicylsäure-Nitril  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} HO \\ CO \\ CN \end{smallmatrix}$ 

Die Salicylsäure  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} HO \\ COHO \end{smallmatrix}$  muss in ihrer Eigenschaft als einbasische Säure zwei Ammoniakderivate geben können, nämlich ein Amid  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} HO \\ COH_2N \end{smallmatrix}$  und ein Nitril =  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} HO \\ CN \end{smallmatrix}$

Diese beiden Körper sind schon ziemlich lange bekannt. Der erste wurde 1844 von Cahours dargestellt, sein Studium darauf wieder aufgenommen und vervollständigt von Limprecht\*) 1856. Diesem gelang es auch, dasselbe zu entwässern durch Erhitzen auf ungefähr 270° und so die Verbindung  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} HO \\ CN \end{smallmatrix}$  zu erhalten.

Der damals herrschenden Idee gemäss, dass die Salicylsäure zweibasisch sei, betrachtete Limprecht die von Cahours erhaltene Verbindung  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} HO \\ COH_2N \end{smallmatrix}$  als eine amidierte Säure, die Salicylamidsäure und deren Entwässerungsprodukte  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} HO \\ CN \end{smallmatrix}$  als ein Imid, als Salicylimid.

Diese Benennungen und die Folgerungen, die sich daran knüpfen über die chemische Constitution dieser Körper, sind nicht mehr übereinstimmend mit den heutigen Ansichten über die Salicylsäure; es müssen davon ebenso viele Ammoniakderivate und von derselben Constitution bestehen, als von der Benzoësäure, nur müssen dieselben neben den Funktionen eines Amids oder Nitrils auch die eines Phenols zeigen, wie die Salicylsäure selbst. — Die Sachlage ist einfach in Bezug auf die Verbindung  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} HO \\ COH_2N \end{smallmatrix}$ , deren Eigenschaften so weit als Amid und Phenol gut bekannt sind; auch hat der Körper seit längerer Zeit seinen eigentlichen Namen Amid wieder. Ich will daher nur auf eine Reaktion aufmerksam machen, die seine eigentliche Natur deutlich zeigt und darin besteht, dass der Körper mit fünffach Chlorphosphor sich in Metachlorobenzonitril  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} Cl \\ CN \end{smallmatrix}$  verwandelt.

Der zweite Körper  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} HO \\ CN \end{smallmatrix}$  dagegen ist wenig bekannt und studirt. Seit Limprecht denselben entdeckte, 1856, ist nichts weiter über ihn bekannt geworden, auch ist er noch unter seiner ersten Be-

\*) Annal. der Chemie und Pharmacie. B, 98, S. 256. 1856.

nennung „Salicylsäure-Imid“ in den neuesten Werken von Strecker\*) und von Butlerow\*\*) aufgeführt.

Dass die Verbindung  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} HO \\ CN \end{smallmatrix}$  das Salicylsäure-Nitril ist und die Gruppe (HO) einschliesst, geht aus seiner Bereitungsart auf Kosten des Salicylsäure-Amids, aus seiner Zusammensetzung und aus den Eigenschaften, die Limprecht festgestellt hat, hervor; seine Lösung giebt auch, wie das Salicylsäure-Amid, die betreffenden Niederschläge mit den verschiedenen Metallsalzlösungen. Sie besitzt überdies die so charakteristische Eigenschaft aller Salicylverbindungen, mit Eisenchlorid eine violette Färbung zu geben.\*\*\*) Die doppelte Eigenschaft als Phenol und Nitril dieses Körpers geht aber überdies und ganz besonders aus dem weiter unten beschriebenen Verhalten gegen Benzoylchlorid und gegen fünffach Chlorphosphor hervor. Das Salicylsäure-Nitril bietet endlich noch folgende Eigenthümlichkeiten: Es ist sehr schwierig schmelzbar, bei  $260^{\circ}$  ist es noch halb fest, beginnt aber schon Dämpfe zu entwickeln; bei ungefähr  $270^{\circ}$  ist es dickflüssig, von bräunlicher Farbe und gesteht sehr schnell zu einer durchscheinenden bräunlichen Masse, die sich kurze Zeit darauf zersetzt und als eine pulverige, aus kleinen, glänzenden, krystallinischen, schmutzig-gelben Blättchen gebildete Masse darstellt. Diese Eigenthümlichkeit scheint charakteristisch für den Körper. Das Salicylsäure-Amid bildet nach dem Erkalten eine feste, blättrig krystallinische Masse, die sich aber nicht verändert. In einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure löst sich der Körper unter Wärme- aber ohne Gas-Entwickelung. Aus dieser dunkelrothen Lösung fällt Wasser einen dunkelgelben Körper, das Nitrosalicylsäure-Nitril  $C_6H_3(NO_2) < \begin{smallmatrix} HO \\ CN \end{smallmatrix}$ .

II. Benzoylosalicylsäure-Nitril  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} (C_7H_5O)O \\ CN \end{smallmatrix}$   
(Benzoylsalicylimid von Limprecht.)

Der Körper wird leicht erhalten, wenn man in einem kleinen Kolben, der mit einem Kühlapparat in Verbindung ist, ein Gemisch von gleichen Molekülen Salicylsäure-Nitril und Benzoylchlorür gelinde erhitzt. Obgleich das Nitril für sich sehr schwierig schmilzt, so tritt doch bei Gegenwart von Benzoylchlorür, indem es sich gleichsam darin auflöst, schon bei sehr gelinder Wärme Schmelzung ein. Man hört auf zu erwärmen, wenn sich keine Salzsäure mehr entwickelt; es bleibt dann eine braune, flüssige, schlüpfrige Masse zurück, die mit

\*) Strecker, kurzes Lehrbuch der org. Chemie. 1868. S. 643.

\*\*) Butlerow, Lehrbuch der org. Chemie. 1868. S. 591.

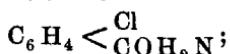
\*\*\*) Ich muss bemerken, dass ich keine violette, sondern eine dunkelrothe Färbung erhielt.

kaltem Alkohol behandelt wird, um etwa zurückgebliebenes Benzoylchlorür zu entfernen. Die gelbe Masse wird durch Aufnehmen mittelst kochenden Alkohols und Behandeln mit Thierkohle in reinem krystallisirten Zustande erhalten. Das so dargestellte Benzoylsalicylsäure-Nitril stellt kleine, spröde, glänzende, schneeweisse Blättchen dar. Es ist schwierig löslich in kaltem Alkohol, viel leichter in kochendem. Von Wasser sind ungefähr 1100 Theile nöthig zu seiner Lösung. Die heiss bereitete alkoholische Lösung färbt sich roth durch Zusatz von Eisenchlorid. Es schmilzt bei 148—149° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, die durch das Erkalten zu einer glasartigen, durchsichtigen und farblosen Masse wird.



Ich habe den Körper durch folgende Reaktionen erhalten:

- 1) durch Einwirkung von Fünffach-Chlor- und auch von Fünffach-Schwefelphosphor auf Metachlorobenzamid



- 2) durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf das Salicylsäure-Amid  $\text{C}_6\text{H}_4 < \text{C}^{\text{HO}}_{\text{OCH}_2\text{N}}$  und

- 3) durch Einwirkung desselben Reagens auf das Salicylsäure-Nitril  $\text{C}_6\text{H}_4 < \text{C}^{\text{HO}}_{\text{CN}}$

Bei allen diesen Reaktionen ist Anwendung von Wärme nöthig; sie verlaufen dann unter den gewöhnlichen Erscheinungen und liefern in allen drei Fällen ein identisches Produkt. Ich habe besonders mit dem Salicylsäure-Amid gearbeitet. Ein Molecül Chlorphosphor mit einem Molecül des Amids wurden zusammen gelinde erwärmt. Die Masse schmilzt leicht zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit unter Entwicklung von Salzsäure. Bei stärkerem Erwärmen bläht sich nun die Masse auf, tritt dann in's Kochen bei ungefähr 120° und lässt Phosphoroxychlorür überdestilliren.

Bei 150° geht etwas Fünffach-Chlorphosphor über, dann steigt die Temperatur rasch auf 260—270°, wo sie stationär bleibt, während ein farbloses, fast reines Produkt überdestillirt. Bei 280—290° tritt Verkohlung unter starkem Aufblähen ein. Das bei 260—270° übergegangene Produkt wird durch Waschen mit Wasser und kohlensaurem Natron u. s. w. gereinigt. Wie bei allen derartigen Reaktionen ist die Ausbeute geringer als der theoretischen Berechnung entspricht. Aus 29 Grammen Salicylsäure-Amid erhielt ich 8—9 Gr. Produkt;  $8\frac{1}{2}$  Nitril gaben 3—4 Gr. Die so geringe Ausbeute röhrt jedenfalls von der Bildung von Phosphaten, durch Einwirkung des Oxychlorürs auf die Phenolseite des Amid- oder Nitrilmoleküls, her.

Das Metachlorobenzonitril krystallisiert sowohl durch Erkalten der kochenden wässerigen, als durch Verdampfen der ätherischen Lösung in langen, prächtig weissen Nadeln. Es ist unlöslich in kaltem, nur wenig löslich in kochendem Wasser; Alkohol und Aether lösen es leicht auf, sein Geruch ist der des Bittermandelöls oder des Benzonitrils. Bei  $42-43^{\circ}$  schmilzt der Körper zu einer farblosen Flüssigkeit, die durch Erkalten zur krystallinischen Masse erstarrt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur, besser bei ganz gelinder Wärme, sublimirt er in Nadeln, bei  $232^{\circ}$  (nicht corrigirt) kocht er ohne Zersetzung. Durch Auflösung in einem Gemisch von rauchender Salpeter- und Schwefelsäure bildet sich Metachloronitrobenzonitril  $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2 < \text{Cl} \atop \text{CN}$ .

Während einiger Stunden in einem verschlossenen Rohre mit verdünnter Salzsäure auf circa  $150^{\circ}$  erhitzt, verwandelt er sich in Metachlorbenzoësäure (Chlorosalicylsäure), schmelzbar bei  $137^{\circ}$ .

So wie es drei gechlorten Benzoësäuren giebt, so müssen auch drei gechlorten Benzonitrile bestehen, das soeben beschriebene Produkt gehört der Meta-Reihe an, und entspricht dem Nitril der Chlorosalicylsäure. Ein isomerer dieses Körpers ist schon bekannt, es ist das von Limpicht und von Uslar\*) durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf das Sulfo-benzamid erhaltene Chlorobenzonitril. Dieser Körper gehört jedenfalls der Ortho-Reihe an, in der That erhält man durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf Sulfobenzoësäure die Orthochlorbenzoësäure schmelzbar bei  $152^{\circ}$ . Das Nitril unterscheidet sich indess schon äusserlich von dem meinigen, indem es in abgeplatteten Prismen krystallisiert.

#### IV. Metachloronitrobenzonitril $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) < \text{Cl} \atop \text{CN}$ .

Durch Auflösen des vorher besprochenen Körpers in einem kalten Gemisch concentrirter, rauchender Salpeter- und Schwefelsäure erhält man unter starker Erwärmung, ohne dass sich ein Gas entwickelt, eine roth gefärbte Lösung. Daraus wird der jetzt zu besprechende Körper durch Wasser gefällt. Durch Auflösen in heissem Alkohol und Erkaltenlassen krystallisiert er in kleinen seideglänzenden Nadeln. Er schmilzt bei  $105-106^{\circ}$  und erstarrt bei circa  $90-92^{\circ}$ . Er ist unlöslich in Wasser, wenig in kaltem, aber leicht löslich in kochendem Alkohol. Dieser Körper ist das Nitril der Chlorenitrosalicylsäure, dargestellt von Hübner, durch directe Nitrirung der Chlorosalicylsäure. Er gehört zur Meta-Reihe durch sein Chlor, zur Ortho-Reihe durch sein Azotyl  $\text{NO}_2$ .

\*) Annalen der Chem. u. Pharm. B. 106. S. 35. (1858.)

Alle hier besprochenen Körper sind analysirt worden und finden sich die Resultate in der in dem Bulletin der belgischen Akademie gedruckten Notiz.

Ich bin eben mit dem Studium der Nitrile der Anissäure, Oxybenzoësäure (Paraoxybenzoësäure) und deren Derivate beschäftigt, und gedenke die Resultate in einer nächsten Notiz niederzulegen.

Löwen, Juli 1869 (in Berlin eingegangen im October).

---

#### Nachtrag zur Notiz über das Salicylsäure-Nitril.

Obige Notiz ist der belgischen „Academie des sciences“ in ihrer Sitzung vom 10. Juli d. J. vorgelegt worden. Am 2. Juli hat Herr Grimaux in der Sitzung der chemischen Gesellschaft zu Paris allgemeinere Mittheilungen gemacht über die Existenz des Salicylsäure-Nitrils und einige Eigenschaften dieses Körpers beschrieben. Der gedruckte Bericht dieser Sitzung erschien im Bulletin der Gesellschaft von September-October, welches in der Mitte des Monats September ausgegeben wurde. Wenn man somit die beiden Data vergleicht, so ist die absolute Unabhängigkeit meiner Arbeit von der des Hrn. Grimaux dargethan.

Ich füge indess noch bei, dass das Salicylsäure-Nitril nicht mehr zu entdecken war, es ist bereits bekannt seit 13 Jahren und es fehlt blos Aufklärung über seine eigentliche chemische Bedeutung als Phenol und als Nitril. Meine Arbeit ging eben dahin, diese seine chemische Natur festzustellen, was sie, wie ich glaube, erreicht hat.

---

#### 168. L. Henry: Ueber eine neue allgemeine Bildungsweise der Nitrile.

(Fortsetzung.)

In einer früheren Arbeit\*) habe ich eine neue Methode der Darstellung der Nitrile mitgetheilt, die auf Entwässerung der Amide durch Phosphorpentasulfid basirt ist. Ich habe damals gleichzeitig die in dieser Weise ausgeführte Darstellung des Acetonitrils,  $C_2H_3N$ , des Benzonitrils,  $C_7H_5N$ , und des Cyans,  $C_2N_2$ , besprochen.

Unterstützt von einem meiner früheren Schüler, Hrn. J. de l'Escaillie, habe ich nun diese Reaction auf andere Amide ausgedehnt, um die Methode zu verallgemeinern.

Wir haben so das Butyronitril,  $C_4H_7N$ , das Valeronitril,  $C_5H_9N$ , das Capronitril,  $C_6H_{11}N$ , das Cumonitril, das Cin-

---

\*) Diese Berichte, 1869, Heft 11, S. 305.