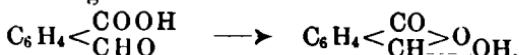


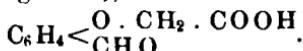
471. H. Cajar: Ueber *o*-Aldehydophenoxyäuren<sup>1</sup>).

Vorgetragen in der Sitzung vom 12. April 1897 von Hrn. A. Bistrzycki.)  
(Eingegangen am 28. October.)

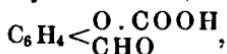
Die umfassenden Arbeiten, welche C. Liebermann, Bistrzycki, Wegscheider und ihre Schüler<sup>2</sup>) über die Tautomerie der *o*-Aldehydophenoxyäuren veröffentlichten, hatten bisher immer nur die *o*-Aldehydophenoxyäuren zum Gegenstande, Körper, welche in ihrer tautomeren Form einen Fünfring bilden:



Es schien von Interesse, auch solche Aldehydophenoxyäuren zu untersuchen, welche, falls sie zum Uebergang in eine desmotrope Form befähigt waren, in dieser einen Ring von sechs oder sieben Gliedern enthielten. Als ein Vertreter der letzteren Körperklasse erscheint die *o*-Aldehydophenoxyessigsäure<sup>3</sup>),



Für die erstere Gattung waren bisher noch keine Beispiele bekannt; doch war der Gedanke naheliegend, das nächst niedere Homologe der *o*-Aldehydophenoxyessigsäure, die *o*-Aldehydophenoxyameisensäure oder *o*-Aldehydophenylkohlensäure,



aus Salicylaldehyd und Chlorkohlensäureester in Form ihres Esters und Natriumsalzes darzustellen. Allerdings war es zweifelhaft, ob diese Säure in freiem Zustande existenzfähig sein würde, da die ihr analoge Phenylkohlensäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{COOH}$ , beim Versuch, sie aus ihren Estern oder Salzen darzustellen, in Phenol und Kohlendioxyd zerfällt. Da jedoch die Beständigkeit ringförmiger Atomkomplexe im Allgemeinen grösser ist, als die der entsprechenden offenen Ketten, so lag immerhin die Möglichkeit vor, dass die *o*-Aldehydophenylkohlensäure, aus ihren Estern oder Salzen freigemacht, nicht in Salicylaldehyd und Kohlendioxyd zerfallen, sondern in die desmotrope Form übergehen:



und in dieser beständig sein könnte.

<sup>1</sup>) Vergl. die gleich betitelte Inaug.-Dissert. des Verfassers. Freiburg (Schweiz). 1897.

<sup>2</sup>) Vergl. z. B. diese Berichte 19, 2284; 21, 2518; 27, 2632; Monatsh. f. Chem. 13, 252.

<sup>3</sup>) Rössing, diese Berichte 17, 2990.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. A. Bistrzycki habe ich es unternommen, einerseits den *o*-Aldehydophenylkohlensäureester darzustellen und in dem erwähnten Sinne zu untersuchen, andererseits die *o*-Aldehydophenoxyessigsäure auf ihre Tautomerisirbarkeit und ihre event. Befähigung zu Condensationen zwischen den Seitenketten zu prüfen.

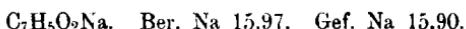
*I. Der *o*-Aldehydophenylkohlensäureäthylester und seine Derivate.*

Zur Darstellung des *o*-Aldehydophenylkohlensäureesters ging ich von dem bisher noch nicht beschriebenen normalen Salicylaldehyd-Natrium aus, das ich auf folgende Weise erhielt:

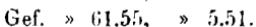
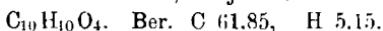
Zu einer Lösung von 9.4 g metallischem Natrium in der nöthigen Menge absoluten Alkohols lässt man 50 g Salicylaldehyd, gelöst in seinem etwa 30-fachen Volumen absoluten Alkohols, unter stetem Umschütteln langsam hinzutropfen. Das Salz scheidet sich als hellgelbes Pulver aus, welches bisweilen Theile der schon von Ettling<sup>1)</sup> beschriebenen weissen Doppelverbindung von der Formel



enthält. In völlig reinem Zustande wird das normale Salicylaldehyd-Natrium leicht bei Anwendung einer noch grösseren Menge absoluten Alkohols unter sonst gleichen Bedingungen erhalten. An feuchter Luft schwärzt es sich leicht.



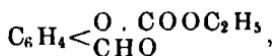
Zur Darstellung des *o*-Aldehydophenylkohlensäureesters wird die aus 50 g Salicylaldehyd erhaltene Menge des Natriumsalzes scharf abgesaugt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und sofort mit etwa 120 ccm Benzol in einem Rundkolben zu einem dünnen Brei angerührt. Zu der Suspension giebt man durch einen Rückflusskühler unter gutem Umschütteln 45 g Chlorkohlensäureäthylester in Portionen so rasch hinzu, dass die Flüssigkeit in's Sieden geräth, lässt dann das Gemisch weitere 10 Minuten kochen, saugt nach dem Erkalten das entstandene Chlornatrium ab, erhitzt das Filtrat im Wasserbade zur Verjagung des Benzols und destillirt das zurückbleibende Oel im Vacuum. Die Hauptmenge (höchstens 40 g) ging bei 90 mm Druck und 197° über als farbloses, dickflüssiges Oel, das mit den üblichen Lösungsmitteln, ausser mit Wasser, in jedem Verhältniss mischbar ist.



Der Körper zeigt Aldehydcharakter; er reducirt ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen und bildet, in ätherischer Lösung mit concentrirter Natriumbisulfit-Lösung geschüttelt, eine krystallinische, in Wasser sehr leicht lösliche Doppelverbindung. Er stellt also nach

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 35, 247.

Bildungsweise, Verhalten und Analyse des *o*-Aldehydophenylkohlen-säureesters,



dar. Die alkoholische Lösung des Esters färbt sich mit einem Tropfen Ferrichlorid-Lösung tief rothbraun. Der Ester verursacht auf Schleimhäuten heftiges Brennen.

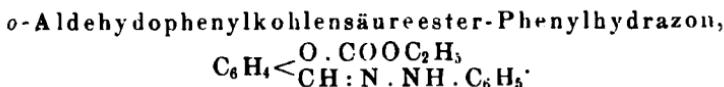
#### Verseifung des *o*-Aldehydophenylkohlen-säureesters.

Durch kaltes, wässriges Alkali wird der Ester nur sehr langsam in die Alkaliverbindung des Salicylaldehyds und Kaliumcarbonat gespalten. Sehr rasch verläuft die Zersetzung, wenn man dem Gemisch Alkohol hinzusetzt, bis Alles gelöst ist. Beim Ansäuern findet dann lebhafte Kohlendioxydentwickelung und Ausscheidung eines gelben Oeles statt, welches durch Ueberführung in das Phenylhydrazon als Salicylaldehyd erkannt wurde.

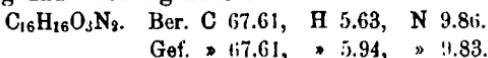
Bei der Verseifung des Esters mit alkoholischem Natron wurde in unbefriedigender Ausbeute ein Salz erhalten, welches durch Wasser schon in der Kälte unter Abscheidung von nach Salicylaldehyd riechenden Oeltröpfchen zersetzt wurde, sich also analog wie phenylkohlen-saures Natrium<sup>1)</sup> verhält. Der Körper bestand jedoch nicht aus reinem *o*-aldehydophenylkohlen-saurem Natrium, wie die Analyse ergab (gef. 16 pCt. statt 12.23 pCt. Natrium). Sehr wahrscheinlich wurde auch bei Ausschluss von Wasser ein Theil des Esters in Salicylaldehyd-Natrium und Natriumcarbonat übergeführt, wodurch sich der zu hohe Alkal Gehalt des Salzes erklärt.

Die freie *o*-Aldehydophenylkohlen-säure konnte also durch Verseifung ihres Esters nicht erhalten werden. Es scheint demnach, dass die *o*-substituierende Aldehydgruppe weder die Stabilität der Gruppe .O. COOH erhöht, noch mit letzterer unter Bildung einer desmotropen Form reagiert.

Um die Anwesenheit der unveränderten Aldehydgruppe in dem Ester mit Sicherheit festzustellen, liess ich einige der üblichen Aldehydreaktien darauf einwirken, wobei zum Theil unerwartete Resultate erhalten wurden:



Durch kurzes Kochen des Esters mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung und nachfolgendes Ausfällen mit Wasser erhalten.



<sup>1)</sup> R. Schmitt, Journ. f. prakt. Chem. [2] 31, 405.

Vergl. Hentschel, Journ. f. prakt. Chem. [2] 27, 41.

Sternförmig grupperte, glänzende, schwach gelbliche Nadeln aus Benzol-Ligroin. Schmp. 101—102°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausser in Wasser und Ligroin.

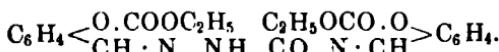
**Bis-*o*-Aldehydophenylkohlensäureester-Semicarbazon.**

Lässt man den Ester mit einer wässrigen Lösung von etwas weniger, als der berechneten Menge Semicarbazidchlorhydrat 12 Stunden stehen, so erstarrt das Oel zu einer gelblichen Masse. Sie wurde gepulvert, durch mehrfaches Durchschütteln mit sehr verdünnter Natronlauge von einem in Alkali löslichen Product befreit und aus Alkohol umkristallisiert. So wurden feine, hellgelbe, zu charakteristischen, kugelförmigen Aggregaten vereinigte Nadeln vom Schmp. 111° erhalten, leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Aether.

$C_{21}H_{21}O_7N_3$ . Ber. C 59.02, H 4.87, N 9.84.

Gef. » 58.65, » 5.39, » 10.37.

Die Analyse zeigt, dass zwei Moleküle des Esters sich mit einem Molekül Semicarbazid unter Austritt von 2 Molekülen Wasser vereinigt haben, was bemerkenswerth ist, da Semicarbazid gewöhnlich mit der äquimolekularen Menge eines Aldehyds reagirt. Wahrscheinlich kommt der vorliegenden Verbindung die Formel zu:



Das Product enthält vielleicht geringe Mengen des Körpers von der Formel:



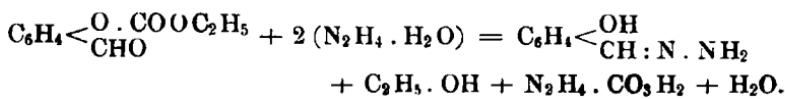
(ber. C 52.6, H 5.2, N 16.7), worauf die nicht ganz befriedigend bestimmenden Analysenresultate hindeuten.

**Salicylhydrazon.**

Fügt man Hydrazinhydrat in der käuflichen, 50-prozentigen, wässrigen Lösung tropfenweise zu einer concentrirten alkoholischen Lösung von *o*-Aldehydophenylkohlensäureester und kocht das Gemisch einmal auf, so krystallisiren daraus beim Erkalten glänzende, farblose, rhombische Blätter vom Schmp. 96° in leider ziemlich schlechter Ausbeute (20 pCt. vom Gewicht des Esters). Sie lösen sich leicht in Aether, Benzol und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, fast gar nicht in Ligroin. Wie die Analyse, das Verhalten und die gleich zu beschreibende Synthese dieses Körpers aus Salicylaldehyd und Hydrazin beweisen, liegt hier das bisher unbekannte Salicylhydrazon,



vor, das aus dem angewandten Ester nach folgender Gleichung entstanden ist:



$\text{C}_7\text{H}_8\text{ON}_2$ . Ber. C 61.76, H 5.89, N 20.59.

Gef. » 61.97, » 6.15, » 21.01.

Das Salicylhydrazon ist in kalter, verdünnter Kalilauge mit orangefarbener Farbe sehr leicht löslich. Beim Uebergießen mit Mineralsäuren, beim Kochen mit Eisessig oder beim Erhitzen über den Schmelzpunkt geht es in das von Curtius und Jay<sup>1)</sup> dargestellte Oxybenzalazin,



über. An feuchter Luft zersetzt sich das Hydrazon nur langsam zu Oxybenzalazin und Hydrazinhydrat.

Das Salicylhydrazon lässt sich nahezu rein auch direct aus Salicylaldehyd darstellen, jedoch nur bei Innehaltung bestimmter Bedingungen. Wenn man nämlich die 50-procentige, wässrige Hydrazinhydratlösung, vermischt mit etwas absolutem Alkohol, zu einer concentrirten alkoholischen Lösung der äquimolekularen Menge von Salicylaldehyd giebt, so erhält man im Wesentlichen Oxybenzalazin<sup>2)</sup>, welches Curtius und Jay aus Salicylaldehyd und Hydrazinsulfat in wässriger Lösung dargestellt haben.

Lässt man dagegen den Salicylaldehyd (1 Mol.-Gew.), gelöst in seinem zwanzigfachen Gewicht absoluten Alkohols, zu einer Mischung von (1 Mol.-Gew.) Hydrazinhydrat (50-prozentige, wässrige Lösung) mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols unter Umschütteln langsam hinzufliessen, so scheidet sich beim Erkalten des Reactionsgemisches fast reines Salicylhydrazon in guter Ausbeute ab. Zur Analyse wurde es einmal aus Alkohol umkristallisiert.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{ON}_2$ . Ber. C 61.76, H 5.89.

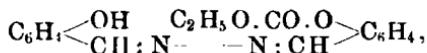
Gef. » 62.19, 62.22, » 5.96, 6.22.

Das analysirte Product enthielt übrigens — unter dem Mikroskop erkennbar — noch sehr geringe Mengen von Oxybenzalazin, die sich auch durch öfteres Umkristallisiren nicht entfernen liessen. Das Salicylhydrazon reagirt, wie zu erwarten, mit Aldehyden und Ketonen; doch sind die entstehenden Verbindungen meist schwer zu isoliren.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 48.

<sup>2)</sup> Die genannten Forscher beschreiben ihr Oxybenzalazin als silberglänzende Blättchen vom Schmp. 205°. Ich erhielt es, wie stets, auch aus Salicylaldehyd und Hydrazinsulfat in langen, hellgelben Nadeln vom Schmp. 213°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. N 11.66. Gef. N 11.62.

*o-Oxybenzal-o-Aldehydophenylkohlensäureesterhydrazon,*

entsteht, wenn man gleichviel Moleküle Salicylhydrazon und *o*-Aldehydophenylkohlensäureester, ersteres gelöst in etwas mehr. als der nötigen Menge absoluten Alkohols, eine halbe Stunde in der Kälte reagiren lässt.

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ . Ber. C 65.38, H 5.13, N 8.97.

Gef. » 65.38, » 5.31, » 8.97.

Schwach gelbliche, atlaßglänzende, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 114—115°. Löslich in verdünntem, wässrigem Alkali; beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt Oxybenzalazin (Schmp. 213°) aus.

Das Letztere entsteht auch aus Salicylhydrazon und Salicylaldehyd in alkoholischer Lösung.

Das aus Salicylhydrazon und Acetessigester dargestellte Product bildet lange, feine, glänzende Nadeln vom Schmp. 113—114°. Es wurde erst nach mehrfacher fractionirter Krystallisation rein erhalten. Seine Menge war für die Analyse nicht ausreichend.

*Bis-*o*-Aldehydophenylkohlensäureester-hydrazon,*

Wesentlich milder, als das Hydrazinhydrat wirkt Hydrazinsulfat auf den Aldehydoester ein. Schüttelt man letzteren mit einer wässrigen Lösung des Sulfats und lässt die ausgeschiedene zähe Masse aus Alkohol krystallisiren, so erhält man ein Product, das in seiner Zusammensetzung den aus andern Aldehyden und Hydrazinsulfat bereits dargestellten Verbindungen entspricht.

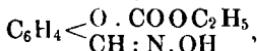
$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2$ . Ber. C 62.50, H 5.21, N 7.29.

Gef. » 62.19, » 5.31, » 7.55.

Hellegelbe, zu Sternen vereinigte Nadeln. Schmp. 109—110°. Unlöslich in verdünnten, wässrigen Alkalien.

*Salicylaldoximkohlensäureester.*

Da aus dem *o*-Aldehydophenylkohlensäureester und Hydroxylamin der gewünschte Aldoximester,



nicht zu erhalten war, wurde versucht, diesen Ester, der zu einer intramolekularen Condensation geeignet schien, aus Salicylaldoxim (1 Mol.-Gew.) und Chlorkohlensäureester (1 Mol.-Gew.) darzustellen, indem die concentrirte, alkoholische Lösung beider Substanzen bis zum einmaligen schwachen Aufkochen erwärmt wurde. Beim Erkalten der Lösung schied sich ein Product aus, das, aus Alkohol umkristallisiert, die erwartete Zusammensetzung besitzt.

$C_{10}H_{11}O_4N$ . Ber. C 57.42, H 5.26.  
Gef. » 57.39, » 5.40.

Da aber, wie ich festgestellt habe, freier Salicylaldehyd unter den angegebenen Bedingungen mit Chlorkohlensäureester nicht reagirt, ist der obige Körper wahrscheinlich nicht als der gewünschte Alloximester, sondern als eine Verbindung von der Formel



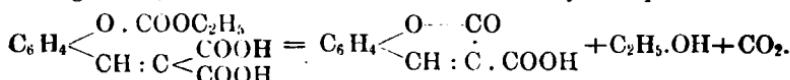
Salicylaldoximkohlensäureester, zu betrachten. Sie bildet farblose, klare Prismen vom Schmp. 69.5°, zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (selbst in alkoholischer Lösung) und durch Einwirkung wässrigen Alkalis unter Bildung eines ähnlich wie Nitrobenzol riechenden Oeles.

#### Einwirkung von Malonsäure

auf den *o*-Aldehydophenylkohlensäureester unter den üblichen Bedingungen (dreistündiges Erhitzen auf dem schwach siedenden Wasserbade) führt zur Cumarincarbonsäure<sup>1)</sup>,  $C_6H_4<\begin{matrix} O \\ CH:C.COOH \end{matrix}$ , die durch die Analyse, ihren Schmelzpunkt (187°) und die Ueberführung in Cumarin (bei der Destillation) identifizirt wurde.

$C_{10}H_6O_4$ . Ber. C 63.16, H 3.16.  
Gef. » 63.05, » 3.31.

Wahrscheinlich wird bei der Reaction zuerst eine zweibasische Säure gebildet, die dann Alkohol und Kohlendioxyd abspaltet:



#### II. Derivate der *o*-Aldehydophenoxyessigsäure.

Die Darstellung der *o*-Aldehydophenoxyessigsäure geschah nach der Vorschrift von Rössing<sup>2)</sup> durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit Monochloressigsäure und Natronlauge. Es erwies sich dabei als vortheilhaft, die bimolekulare Menge Natronlauge vom spec. Gewicht 1.2 anzuwenden. Unter diesen Bedingungen erhielt ich 45 pCt. der von der Theorie verlangten Ausbeute.

#### *o*-Aldehydophenoxyessigsäuremethylester.

Wie Wegscheider<sup>3)</sup> gezeigt hat, bildet die am besten untersuchte *o*-Aldehydbenzoësäure, die Opiansäure, in der üblichen Art esterifizirt, Pseudoester, z. B.  $(CH_3O)_2C_6H_2<\begin{matrix} CO \\ CH \end{matrix}>OCH_3$ . Es

<sup>1)</sup> Stuart, Journ. of the Chem. Soc. 49, 366.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 2992.

<sup>3)</sup> Wiener Monatshefte 13, 252.

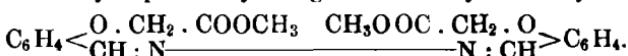
war daher von einem Interesse, festzustellen, ob die *o*-Aldehydophenoxyessigsäure beim Erwärmen mit Methylalkohol, der 3 pCt. Salzsäuregas enthielt, gleichfalls einen Pseudo- oder aber einen normalen Ester liefern würde. Der so dargestellte Ester bildet lange, farblose Nadeln (aus Alkohol oder Aether) vom Schmp. 55—56°.

$C_{10}H_{10}O_4$ . Ber. C 61.85, H 5.15.

Gef. » 61.41, » 5.21.

Um zu entscheiden, ob der Ester noch eine Aldehydgruppe enthalte, d. h. normal sei, oder nicht, wurde er der Einwirkung von Hydrazinhydrat unterworfen.

**Bis-*o*-Aldehydophenoxyessigsäuremethylesterhydrazon,**



Kocht man 2 g des Esters in absolut-alkoholischer Lösung mit 1.2 g der 50-prozentigen Lösung von Hydrazinhydrat auf, so scheiden sich bald kurze, hellgelbe Nadelchen ab, die, aus Alkohol umkristallisiert, bei 159—160° schmelzen. In den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

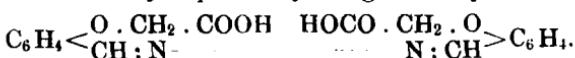
$C_{20}H_{20}O_6N_2$ . Ber. C 62.50, H 5.21, N 7.29.

Gef. » 62.12, » 5.35, » 7.66.

Bildungsweise und Analyse weisen dem Körper die in der Ueberschrift gegebene Formel zu.

Der obige *o*-Aldehydophenoxyessigsäuremethylester besitzt dem nach die normale Form  $C_6H_4 < \begin{matrix} O \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3 \\ CHO \end{matrix} > C_6H_4$ .

**Bis-*o*-Aldehydophenoxyessigsäurehydrazon,**



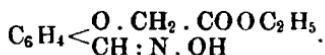
Die dem eben beschriebenen Esterhydrazon entsprechende Säure entsteht aus der in wässrigem Alkali gelösten Aldehydosäure beim Aufkochen mit (1/2 Mol.-Gew.) Hydrazinhydrat und nachfolgendem Ansäuern.

$C_{18}H_{16}O_6N_2$ . Ber. C 60.67, H 4.49, N 7.87.

Gef. » 60.11, 60.50, » 4.80, 4.88, » 7.91.

Tief gelbe Nadelchen (aus viel kochendem Wasser), welche bei 222° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Benzol. Von verdünnter Sodalösung wird die Verbindung leicht aufgenommen. Bemerkenswerth ist, dass die *o*-Aldehydophenoxyessigsäure gegen Hydrazinhydrat wesentlich anders reagirt als die *o*-Aldehydobenzoësäure<sup>1)</sup>), welche damit Phthalazon,  $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot NH \\ CH : N \end{matrix} >$ , liefert.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 535, 523.

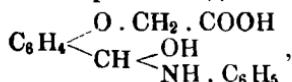
*o*-Aldoximphenoxyessigsäureäthylester,

Die Einwirkung von Hydroxylamin in kalter, alkalischer Lösung auf die *o*-Aldehydphenoxyessigsäure ist bereits von Elkan<sup>1)</sup> untersucht worden, welcher dabei die zu erwartende Oximsäure erhielt. In der Hoffnung, unter abgeänderten Versuchsbedingungen ein cyclisches Oximanhydrid<sup>2)</sup> zu erhalten, wurde 1 Theil der Säure mit 0.5 Theilen salzaurem Hydroxylamin und 15 Theilen 80-gewichtsprozentigem Alkohol zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Das aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser ausgeschiedene und aus wenig Alkohol unkrystallisierte Reactionsproduct bildet farblose Prismen vom Schmp. 80°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ . Ber. C 59.19, H 5.83.  
Gef. » 59.27, » 5.90.

Die Analyse führte also zu den Zahlen für einen Oximäthylester der verwendeten Säure. Dem entsprechend liess sich der Körper durch kurzes Kochen mit verdünnter Kalilauge und Ansäuern der alkalischen Lösung in die *o*-Aldoximphenoxyessigsäure von Elkan überführen.

Dieselbe verestert sich also schon in 80-prozentigem Alkohol bei Gegenwart von etwa 0.8 pCt. Salzsäuregas (aus dem salzauren Hydroxylamin), ein bemerkenswerthes Verhalten, welches, wie die Bildung des von Rössing aus *o*-Aldehydphenoxyessigsäure und Anilin dargestellten Additionsproductes<sup>3)</sup>,



darauf hinzudeuten scheint, dass hier eigenthümliche, noch nicht näher zu definirende Verhältnisse vorliegen.

Freiburg i. d. Schweiz. I. chem. Universitäts-Laboratorium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 3051.

<sup>2)</sup> Vgl. Liebermann, diese Berichte 19, 2923; Allendorff, diese Berichte 24, 2346, 3264.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 17, 2992.