

geben. Zum Beleg und zum Vergleich sind gleichzeitige Messungen von Natriumhydroxyd und Natriumacetat angegeben.

Die Zahlen stellen die molekularen Leitfähigkeiten in reziproken Ohms dar; die Konzentrationen V sind durch die Anzahl von Kilogrammen Wasser auf ein Gramm-Äquivalent Gelöstes ausgedrückt. Die Temperatur betrug in allen Fällen 89.75°. Die Resultate sind auf 1% des absoluten Wertes genau, was aus dem Vergleich der Daten für Natriumhydroxyd und Natriumacetat mit den besten vorhandenen Präzisionsmessungen hervorgeht¹⁾.

V	Natrium-Hydroxyd	Leitfähigkeit von	
		Natrium-Aacetat	Natrium-Palmitat
1	397	129.7	64.82
1/3	—	—	71.13
2	427.5	—	77.42
5	459.5	179.0	77.47
10	479.8	194.9	78.77
20	490.5	—	86.04
100	516.0	228.2	135.3

Außer den angeführten und weiteren Leitfähigkeitsversuchenedenken wir die Seifenlösungen vom Standpunkte der Ultrafiltration und der elektromotorischen Kraft aus zu untersuchen; wir möchten uns dieses Arbeitsgebiet für einige Zeit vorbehalten.

University of Bristol, Dezember 1909.

46. Alfred Einhorn und Alexander von Bagh: Über einige Derivate der Salicylsäure.

[Mitteilung a. d. Laborat. der Kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 14. Januar 1910.)

Läßt man *p*-Nitrobenzoylchlorid in Gegenwart von Dimethylanilin auf Salicylsäure oder in Pyridinlösung auf Salicylsäureäthylester einwirken, so entstehen die entsprechenden *p*-Nitrobenzoylverbindungen, von welchen wir letztere mit Zinchlorür in den *p*-Aminobenzoyl-salicylsäureäthylester übergeführt haben, der uns in physiologischer Hinsicht interessierte, aber ebensowenig besouders be-

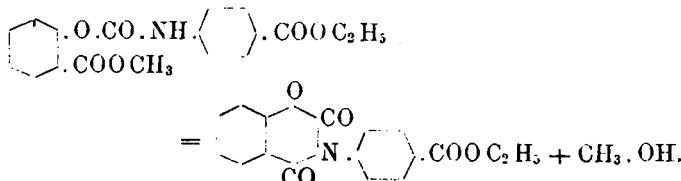
¹⁾ D. h. abgesehen von der kleinen absichtlichen Entstellung der Werte, die dadurch entstanden ist, daß das Volumen von jeder Lösung gleich dem Volumen von dem in ihr vorhandenen Wasser bei 89.75° genommen wurde.

merkenswerte Wirkungen zeigte, wie der *p*-Dimethylaminobenzoyl-salicylsäureäthylester, der bei der Einwirkung von Dimethylaminobenzoësäureanhydrid auf Salicylsäureester entsteht.

Als Ausgangsmaterial für eine andere Reihe von Verbindungen diente das Chlorocarbonat des Salicylsäure-methylesters, dessen Darstellung durch Einwirkung von Phosgen auf Salicylsäureester in Gegenwart von Chinolin, in Anlehnung an das Verfahren des D. R. P. 118557, am besten gelang, und das unseres Wissens bisher ebensowenig beschrieben wurde, wie die Carbamate, welche wir durch Einwirkung von Ammoniak resp. Diäthylamin auf dasselbe hergestellt haben.

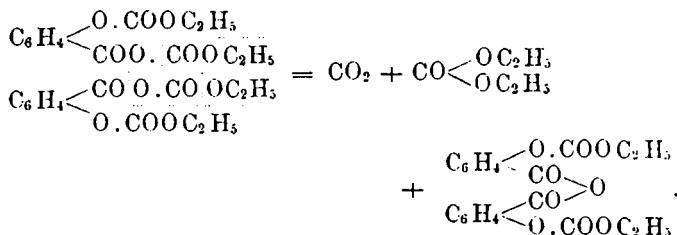
Die Versuche, aus dem Carbamat mit Formaldehyd und Alkalien eine Methylolverbindung zu gewinnen, scheiterten an dem Umstände, daß es von Alkalien unter Rückbildung von Salicylsäureester leicht zersetzt wird; auch die Bemühungen, die Kondensation durch vorsichtige Einwirkung von Salzsäure zu bewerkstelligen, führten nicht zum Ziel, und bei energischer Einwirkung von Halogenwasserstoff wurde das Salicylsäuremethylester-dichlordinethylcarbamid $C_6H_4(COOCH_3)_2O.CO.N(CH_2Cl)_2$, erhalten, eine Verbindung, die nur im Vakuum längere Zeit haltbar ist und schon an feuchter Luft Chlor und Formaldehyd abscheidet. Versucht man, sie vorsichtig mit Piperidin in Reaktion zu bringen, so zersetzt sie sich vollständig, und es entsteht neben Salicylsäureester hauptsächlich α -Piperidyl- β -N-piperidylmethyl-barnstoff, $CO(NC_5H_{10}).NH.CH_2.NC_5H_{10}$.

Bei der Einwirkung des Chlorocarbonats des Salicylsäuremethylesters auf die ätherische Lösung des *p*- und *m*-Amidobenzoësäureäthylesters und, wie besonders festgestellt wurde, auch auf die Pyridinlösung des letzteren, erhält man die Carboxyäthyl-phenylcarbaminsäure-salicylsäuremethylester der Formel $C_6H_4(COOCH_3)_2O.CO.NH.C_6H_4.COOC_2H_5$, von welchen es möglich erschien, daß sie unter Abspaltung von Methylalkohol in Derivate des Carbonylsalicylamids, nämlich in die Carbonyl-salicylamido-benzoësäureäthylester übergehen würden. In der Tat gelingt dieser Prozeß z. B. bei der *para*-Verbindung ganz leicht: sie verwandelt sich nämlich schon bei mehrstündigem Erhitzen auf 136—140° unter Abspaltung von Methylalkohol gemäß folgender Gleichung in die cyclische Verbindung:



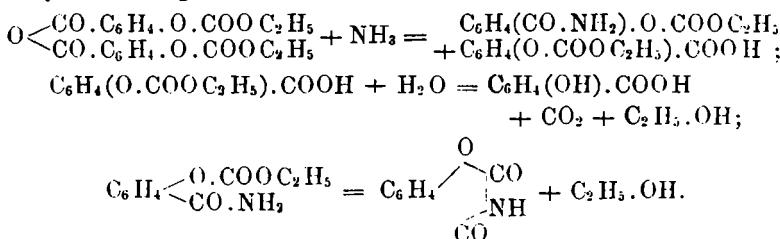
Ihre Muttersubstanz, das Carbonylsalicylamid, ist von Mettler und dem einen¹⁾ von uns schon früher beim Erwärmen von Salicylamid mit Chlorkoblenzsäureäthylester in Pyridinlösung erhalten worden. Wir haben sie jetzt auch aus dem Dicarbäthoxy-salicylsäureanhydrid darstellen können, zu dem wir gelangten, als wir das Salicylsäurediäthylcarbonat, das nach der Vorschrift des D. R.-P. 117267 durch Einwirkung der dimolekularen Menge Chlorkoblenzsäureäthylester auf Salicylsäure in Pyridin-Benzol-Lösung leicht zugänglich und rein auch gut haltbar ist, in nicht völlig vom Pyridin befreiten Zustand einige Wochen stehen ließen.

Der Vorgang, welcher sich hierbei vollzieht und auf den bei anderer Gelegenheit demnächst näher eingegangen werden soll, ist, wie antizipierend bemerkt sei, der, daß unter dem Einfluß des Pyridins spontan Kohlensäurediäthylester und Koblenzsäure aus 2 Molekülen Salicylsäurediäthyldicarbonat austreten und die Reste zum Dicarbäthoxy-salicylsäureanhydrid zusammenentreten⁴⁾:



Läßt man auf dieses Anhydrid konzentriertes Ammoniak einwirken, so entsteht in annähernd äquimolekularer Menge Salicylsäure und Carbonylsalicylamid.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß hierbei das Ammoniak in der ersten Phase des Prozesses die Anhydridbindung löst, und daß vorübergehend die Carbäthoxyverbindungen der Salicylsäure und des Salicylamids entstehen, von welchen erstere dann zu Salicylsäure verseift wird und letztere unter Abspaltung von Alkohol in Carbonyl-salicylamid übergeht:

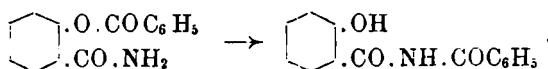


¹⁾ Diese Berichte **35**, 3647 [1902].

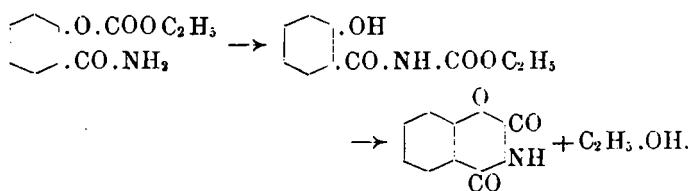
²⁾ Vergl. D. R.-P. 201325 und 201326.

Der eine von uns und Mettler¹⁾ haben früher angenommen, daß die Reaktion, welche bei der Einwirkung von $\text{Cl.COOC}_2\text{H}_5$ auf Salicylamid in Pyridinlösung zum Carbonylsalicylamid führt, nur in 2 Phasen verläuft und sich zuerst das *O*-Carbäthoxy-salicylsäureamid bildet, welches dann sofort unter Austritt von Alkohol in Carbonylsalicylamid übergeht.

Durch die Untersuchungen von Gerhardt und Chiozza²⁾, besonders aber von Titherley und seinen Schülern Hicks und Mc. Cannan³⁾, ferner von Auwers⁴⁾, sowie Einhorn und Schupp⁵⁾, wurde jedoch, namentlich auch bei den Benzoylverbindungen nachgewiesen, daß die Acylierung des Salicylamids zu 2 verschiedenen Monoacyl-Produkten führen kann, z. B. zur labilen *O*-Benzoyl- und der stabilen *N*-Benzoylverbindung, und es zeigte sich, daß die *O*-Benzoylverbindung unter Wanderung des Benzoyls leicht z. B. beim Erwärmen und langsamer bei gewöhnlicher Temperatur in Pyridinlösung in die *N*-Benzoylverbindung des Salicylamids übergeht:



Aus diesem Grunde liegt es nahe, anzunehmen, daß bei der Reaktion, welche zum Carbonylsalicylamid führt, nicht nur 2, sondern 3 Phasen durchlaufen werden und sich zunächst die *O*-Carbäthoxyverbindung bildet, die erst in das *N*-Carbäthoxy-salicylamid übergeht, bevor unter Abspaltung von Alkohol der Ringschluß zur cyclischen Carbonylverbindung erfolgt:



Wir haben nun bei substituierten Carbonylsalicylamiden einige Beobachtungen gemacht, welche geeignet sind, diese Anschauung zu stützen.

¹⁾ Diese Berichte **35**, 3648 [1902].

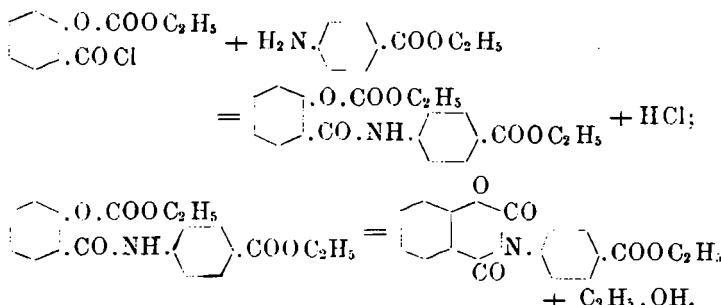
²⁾ Ann. chim. phys. [3] **46** [1856]; Jahresber. **1856**, 502.

³⁾ Titherley und Hicks, Journ. Chem. Soc. **87**, 1207 [1905]; Titherley und Mc. Cannan, Journ. Chem. Soc. **89**, 1318 [1906]; **95**, 908 [1905]; Titherley, Proceed. Chem. Soc. **21**, 287 [1905].

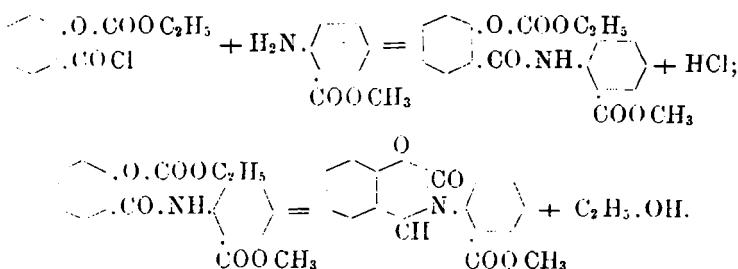
⁴⁾ Diese Berichte **40**, 3506 [1907]; **38**, 3256 [1905].

⁵⁾ Diese Berichte **38**, 2792 [1905].

Läßt man Carbäthoxysalicylsäurechlorid, $C_6H_4(\text{COCl})\text{O.COOC}_2\text{H}_5$, in ätherischer Lösung auf *p*-Amidobenzoësäureäthylester einwirken, so erhält man den Carbäthoxysalicyl-*p*-amido-benzoësäureäthylester, der leicht, z. B. beim Erwärmen unter Abspaltung von Alkohol, in den Carbonylsalicyl-*p*-amido-benzoësäureäthylester übergeht:

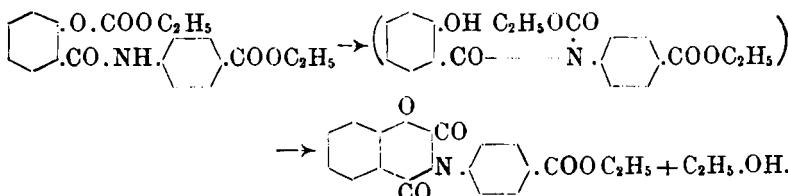


Dieser cyclische Ester entsteht aber in Pyridinlösung in der Kälte direkt bei der Einwirkung des Säurechlorids auf *p*-Amidobenzoësäureester, und unter den gleichen Umständen erhält man auch sofort den analogen cyclischen Ester aus dem *m*-Amidobenzoësäureester, während abweichend beim Anthranilsäuremethylester auch in Pyridinlösung die Reaktion auf der Zwischenstufe des Carbäthoxysalicyl-*o*-amido-benzoësäuremethylesters stehen bleibt, der erst durch Erhitzen auf 230° in den cyclischen Ester übergeführt werden konnte:



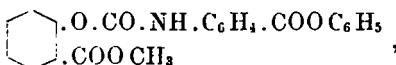
Der diskrepante Unterschied im Verhalten des Anthranilsäureesters einerseits und des *m*- und *p*-Amidobenzoësäureesters andererseits macht es sehr wahrscheinlich, daß die Reaktion, welche bei der Einwirkung von Carbäthoxysalicylsäurechlorid auf *m*- und *p*-Amidobenzoësäureester in Gegenwart von Pyridin schon in der Kälte zu den cyclischen Carbonylsalicyl-*m*- und *-p*-amido-benzoësäureestern führt, in der Tat 3 Phasen durchläuft. Es entstehen zweifellos zunächst die *o*-Carboxyäthylsalicyl-*m*- resp. *-p*-amido-benzoësäureester, welche sich aber durch das Pyridin sofort in die *N*-Carboxyäthylverbindungen umlagern,

wobei die COOC_2H_5 -Gruppe in die nächste Nachbarschaft zum freien Hydroxyl gerät und unter spontaner Abspaltung von Alkohol die Carbonylsalicyl-*m*- resp. -*p*-amido-benzoësäureester gebildet werden, z. B.:



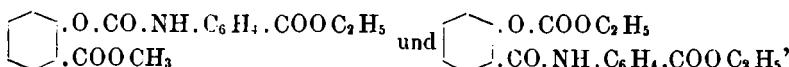
Im Lichte dieser Betrachtungsweise läßt sich auch das refraktäre Verhalten des Anthranilsäureesters ungezwungen erklären. Durch die Nachbarschaft des Carboxymethyls zur Imidogruppe werden nämlich die basischen Eigenschaften der letzteren so geschwächt, daß das Pyridin den Platzwechsel des Carboxyäthyls vom Sauerstoff des Carboxyäthylsalicyl-*o*-aminobenzoësäuremethylesters an den Stickstoff nicht mehr zu bewerkstelligen vermag; es bleibt daher in diesem Fall die Reaktion auf der ersten Stufe stehen, und es ergibt sich die Notwendigkeit, der Verbindung Wärme zuzuführen, wenn man die intramolekulare Verschiebung des Carboxyäthyls vom Sauerstoff an den Stickstoff bewirken will, der zufolge die Abspaltung von Alkohol und die Bildung des Carbonylsalicyl-*o*-amido-benzoësäuremethylesters, wie es scheint, erst stattfinden kann.

Für die Richtigkeit des angenommenen Reaktionsverlaufes spricht auch der Umstand, daß wie schon erwähnt, bei der Einwirkung des Chlorocarbonats des Salicylsäuremethylesters auf den *m*-Amidobenzoësäureäthylester in kalter Pyridinlösung nur der *m*-Carboxyäthyl-phenyl-carbaminsäure-salicylsäuremethylester,

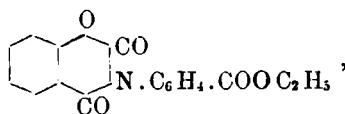


nicht aber der Carbonylsalicyl-*m*-amido-benzoësäureäthylester entsteht, und daß man vermuten darf, daß sich die entsprechenden Verbindungen aus *o*- und *p*-Amidobenzoësäureester analog verhalten werden.

Es wäre kaum verständlich, daß bei der Einwirkung des Chlorocarbonats des Salicylsäuremethylesters und des Carboxyäthylsalicylsäurechlorids auf *m*-Amidobenzoësäureester in Pyridinlösung nicht die gleichen cyclischen Endprodukte aus den primären Reaktionsprodukten,

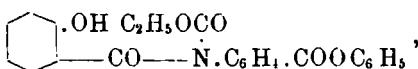


entstehen, wollte man nicht annehmen, daß der *O*-Carboxyäthylsalicyl-*m*-aminobenzoësäureester, und das Gleiche gilt für den entsprechenden *p*-Aminobenzoësäureester, erst über die *N*-Carboxyäthylverbindung in den Carbonyl-salicylamidobenzoësäureester,



übergeht.

Da in diesen hypothetischen *N*-Carboxyäthylverbindungen der Salicylamidobenzoësäureester,



die an der Ringbildung beteiligten Gruppen sich viel näher bei einander befinden wie in den Carboxyäthylphenyl-carbaminsäure-salicylsäuremethylestern, so sind es in letzter Instanz also sterische Verhältnisse, auf denen es beruht, daß bei der Einwirkung des Carbäthoxysalicylsäurechlorids nicht aber des Chlorocarbonats des Salicylsäuremethylesters auf *m*- resp. *p*-Amidobenzoësäureester in Pyridinlösung schon in der Kälte cyclische Verbindungen entstehen.

Experimenteller Teil.

p-Nitrobenzoyl-salicylsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{O.CO.C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, konnte durch Erhitzen der Salicylsäure mit *p*-Nitrobenzoylchlorid nicht erhalten werden; sie entsteht aber, wenn man die benzolische Lösung von 5.5 g des Säurechlorids zu einer gut gekühlten Benzollösung von 4 g Salicylsäure und 7 g Dimethylanilin tropft und die Flüssigkeit, aus der sich ein Niederschlag abscheidet, über Nacht stehen läßt und dann mit Salzsäure behandelt. Filtriert man die sowohl in Benzol als wie in Wasser unlösliche rohe *p*-Nitrobenzoylsalicylsäure nun ab, digeriert zur Entfernung noch etwa anhaftenden Dimethylanilins nochmals mit Salzsäure, löst in Soda, wobei nur Spuren von Verunreinigungen zurückbleiben, und fällt die Nitrosäure mit Salzsäure wieder aus, so erhält man sie beim Umkristallisieren aus Methylalkohol in Form eines hellgelben, krystallinischen Pulvers vom Schmp. 205°. Die Verbindung ist in Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Eisessig leicht, in Äther unlöslich und gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion.

0.4139 g Subst.: 0.8914 g CO_2 , 0.1206 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}$. Ber. C 58.53, H 3.13.

Gef. » 58.73, » 3.25.

p-Nitrobenzoyl-salicylsäureäthylester,
 $C_6H_4(COOCH_3)_2O.CO.C_6H_4.NO_2$.

Läßt man eine Lösung von 5 g Salicylsäureäthylester und 6 g *p*-Nitrobenzoylchlorid in 40 g Pyridin über Nacht stehen, so scheidet sich ein gelblicher Niederschlag ab, der auf Zusatz von Eis und Wasser zur Reaktionsmasse nur teilweise in Lösung geht; es hinterbleiben dabei 6.5 g des nitrobenzoylierten Esters. Er krystallisiert aus Benzol in gelblichen Täfelchen und Würfeln vom Schmp. 107—108° und ist in Holzgeist und Äthylalkohol schwerer als in Benzol löslich.

0.1734 g Sbst.: 7.2 ccm N (15.8°, 718 mm).

$C_{16}H_{13}O_6N$. Ber. N 4.30. Gef. N 4.31.

p-Aminobenzoyl-salicylsäureäthylester,
 $C_6H_4(COOCH_3)_2O.CO.C_6H_4.NH_2$.

Fügt man zu einer innigen Mischung von 3 g *p*-Nitrobenzoyl-salicylsäureäthylester und 6.9 g Zinnchlorür alkoholische Salzsäure, so scheidet sich über Nacht ein Zinndoppelsalz ab, welches beim Behandeln mit Wasser und Natronlauge in Gegenwart von Äther an diesen den freien Aminoester abgibt, der beim Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibt und aus absolutem Alkohol in kleinen, glänzenden, gelblichen Blättchen vom Schmp. 109—110° krystallisiert.

0.1323 g Sbst.: 0.3271 g CO_2 , 0.0649 g H_2O .

$C_{16}H_{13}O_4N$. Ber. C 67.36, H 5.26.

Gef. » 67.59, » 5.48.

Gibt man vorsichtig alkoholische Salzsäure zur alkoholischen Esterlösung, so scheidet sich das salzaure Salz in gelblichen, langen Nadeln aus.

p-Dimethylaminobenzoyl-salicylsäureäthylester,
 $C_6H_4(COOCH_3)_2O.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$.

Werden 3 g Salicylsäureäthylester mit 5.7 g *p*-Dimethylaminobenzoesäure-anhydrid 10 Stunden auf 180—200° erhitzt, so lassen sich nach dem Erkalten der Schmelze mit Essigäther 3.5 g des rohen *p*-Dimethylaminobenzoyl-salicylsäureesters entziehen, den man durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol reinigt, wobei man ihn in Form eines hellgelben, krystallinischen, feinen Pulvers erhält, welches bei 106° schmilzt.

0.1498 g Sbst.: 0.381 g CO_2 , 0.0864 g H_2O .

$C_{18}H_{19}O_4N$. Ber. C 69.01, H 6.07.

Gef. » 69.36, » 6.41.

Chlorocarbonat des Salicylsäuremethylesters,
 $C_6H_4(COOCH_3)_2O.CO.Cl$,

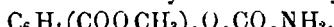
lässt sich am besten nach dem Verfahren des D. R.-P. Nr. 118537 darstellen, indem man unter guter Kühlung und Umschütteln portions-

weise 160 g Phosgen-Benzollösung von 20% in die Lösung von 40 g Salicylsäuremethylester und 34 g Chinolin in 80 g Benzol einträgt, wobei sich Chinolinsalz in reichlicher Menge abscheidet. Am nächsten Tage wird die Reaktionsmasse mit Wasser durchgeschüttelt, um das Salz aufzulösen und die Benzolschicht abgehoben, die man zunächst mit verdünnter Natronlauge auszieht, dann mit Wasser wäscht und mit entwässertem Natriumsulfat trocknet. Verdunstet man nun das Lösungsmittel und unterwirft den Rückstand einer Destillation im Vakuum, so erhält man 8 g Vorlauf vom Sdp. 135—141° und 30 g reines Chlorocarbonat des Salicylsäuremethylestes vom Sdp. 141—142°, welches beim Abkühlen zu prachtvollen großen Prismen vom Schmp. 24° erstarrt.

0.2166 g Sbst.: 0.1449 g AgCl.

$C_9H_7O_4Cl$. Ber. Cl 16.40. Gef. Cl 16.54.

Carbamat des Salicylsäuremethylestes,



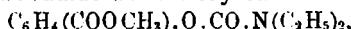
Tropft man unter Kühlung 3 g des Chlorocarbonats in ätherischer Lösung zu ätherischem Ammoniak, in welches man während des Prozesses noch Ammoniakgas einleitet, so entsteht ein Niederschlag, den man abfiltriert und mit Wasser behandelt, wobei 1.4 g Carbamat zurückbleiben; es krystallisiert aus Alkohol in kleinen Nadelchen vom Schmp. 145° und ist in Methylalkohol, Sprit und Benzol löslich, in Äther aber so gut wie unlöslich; von Soda und Pyridin wird es schon in der Kälte nach einiger Zeit zersetzt.

0.3199 g Sbst.: 0.6488 g CO_2 , 0.134 g H_2O . — 0.2492 g Sbst.: 16.6 ccm N (20°, 717 mm).

$C_9H_9O_4N$. Ber. C 55.38, H 4.61, N 7.18.

Gef. » 55.32, » 4.68, » 7.10.

Diäthylcarbamat des Salicylsäuremethylestes,



entsteht analog der vorhergehenden Verbindung bei tropfenweiser Eiuwirkung der ätherischen Lösungen von 3 g Chlorocarbonat und 2 g Diäthylamin auf einander. Nach etwa 1/2 Stunde filtriert man vom abgeschiedenen salzauren Diäthylamin ab, schüttelt das Filtrat mit verdünnter Natronlauge und Wasser durch, trocknet mit Natriumsulfat, verdunstet den Äther und destilliert den Rückstand im Vakuum, wobei das Diäthylcarbamat des Salicylsäuremethylestes als hellgelbes Öl vom Sdp. 182° übergeht; es ist außer in Äther auch in Alkohol und Benzol leicht löslich und gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

0.2171 g Sbst.: 0.4967 g CO_2 , 0.1302 g H_2O .

$C_{13}H_{17}O_4N$. Ber. C 62.15, H 6.77.

Gef. » 62.39, » 6.70.

Dichlordimethylcarbamat des Salicylsäuremethylesters,
 $C_6H_4(COOCH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot N(CH_2Cl)_2$.

2 g des Carbamats des Salicylsäureesters werden in einem nicht zu großen Überschuß von Formaldehyd von ca. 40% suspendiert; dann leitet man unter guter Kühlung einen Salzsäurestrom durch die Flüssigkeit, wobei das Carbamat anfangs in Lösung geht und sich später ein Öl abscheidet. Nimmt die Menge des letzteren nicht mehr zu, so sistiert man die Salzsäurezufluhr, läßt die Reaktionsmasse ca. 2 Tage stehen, trennt das Öl von der darüberstehenden Flüssigkeit, wäscht mit Eiswasser nach und löst es in Äther auf, aus dem sich nach dem Trocknen beim Eindunsten im Vakuumexsiccator 2.2 g des Dichlordimethylcarbamats des Salicylsäuremethylesters in Krystallen abscheiden. Dieselben werden zur Entfernung der letzten Spuren anhaftenden Formaldehyds mit Alkohol ausgewaschen und da sie sehr zersetztlich sind, sehr vorsichtig aus Alkohol oder besser aus Essigäther umkristallisiert, wobei nur kurz erwärmt werden darf und die Krystallabscheidung schnell erfolgen muß, weil man sonst ein verschmiertes oder amorphes Produkt erhält. Bei einem gut geleiteten Prozeß bekommt man die Verbindung in schönen, farblosen, prismatischen Krystallen vom Schmp. 75—76°, die im Vakuumexsiccator beim Aufbewahren über Schwefelsäure lange haltbar sind, beim Verweilen an der Luft jedoch leicht Chlor verlieren und nach längerer Zeit zerfließen, wobei der Geruch nach Formaldehyd auftritt. Die Verbindung ist in Alkohol, Holzgeist, Aceton, Benzol und Chloroform leicht, sehr schwer dagegen in Wasser und Gasolin löslich.

0.2182 g Sbst.: 0.3628 g CO_2 , 0.0727 g H_2O .

$C_{11}H_{11}O_4Cl_2N$. Ber. C 45.36, H 3.78.

Gef. » 45.35, » 3.78.

Bei der Halogenbestimmung wurden statt 24.0% nur 23.24% Chlor gefunden, offenbar war die Substanz schon etwas zersetzt.

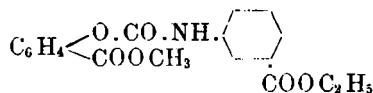
α -Piperidyl- β , N -piperidylmethyl-harnstoff,
 $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$.

Gibt man unter Kühlung 1.1 g Piperidin zur Lösung von 1 g Dichlordimethylcarbamat des Salicylsäuremethylesters und läßt die Reaktionsmasse, aus der sich salzaures Piperidin abscheidet, 2 Tage stehen, filtriert dann das Salz ab und schüttelt die Ätherlösung unter Zusatz von Eis mit verdünnter Essigsäure durch, so bleibt im Äther Salicylsäureester gelöst. Fügt man zur abgetrennten sauren Flüssigkeit nun Pottasche, äthert aus und wäscht die Ätherlösung mit Wasser, bevor man sie im Vakuum eindunstet, so hinterbleibt ein Öl, welches bald erstarrt und nach Formaldehyd und Salicylsäureester reicht, die als Verunreinigungen beigemengt sind. Krystallisiert man das Rohprodukt aus Essigäther um, so scheidet sich der α -Piperidyl- β , N -piperidylmethyl-harnstoff in rhombischen Täfelchen ab, die bei 142—143° schmelzen. Die Verbindung ist in Alkohol und Aceton leicht löslich.

0.1293 g Sbst.: 0.3019 g CO_2 , 0.1163 g H_2O . — 0.1378 g Sbst.: 24 ccm N (17.5°, 712.5 mm).

$C_{12}H_{23}O_3N$. Ber. C 64.00, H 10.20, N 18.66.
Gef. » 63.69, » 10.06, » 18.87.

m-Carbäthoxyphenyl-carbaminsäure-salicylsäure-methylester,

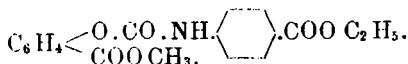


Trägt man eine ätherische Lösung von 0.6 g des Chlorocarbonats des Salicylsäuremethylesters langsam unter Kühlung und Umrühren in die Ätherlösung von 1 g *m*-Aminobenzoësäureäthylester ein, so entsteht ein voluminöser Niederschlag, den man abfiltriert. Er besteht aus *m*-Carboxyäthylphenyl-carbaminsäure-salicylsäureester und salzsaurem *m*-Aminobenzoësäureäthylester, die man mit Wasser trennt, wobei das salzsaure Salz des Aminobenzoësäureesters in Lösung geht und 0.7 g der anderen Verbindung zurückbleiben; sie krystallisiert aus Sprit in rhombischen Tafeln vom Schmp. 123°.

0.2268 g Sbst.: 0.5223 g CO_2 , 0.0992 g H_2O .
 $C_{18}H_{17}O_6N$. Ber. C 62.97, H 4.95.
Gef. » 62.81, » 4.89.

Der *m*-Carboxyäthylphenyl-carbaminsäure-salicylsäuremethylester entsteht auch, wenn man äquimolekulare Mengen der Komponenten in kalter Pyridinlösung zusammengibt und die Reaktionsmasse am nächsten Tage auf gestoßenes Eis und Salzsäure gießt.

p-Carbäthoxyphenyl-carbaminsäure-salicylsäure-methylester,



Läßt man genau so wie bei der vorherigen Verbindung 1.2 g Chlorocarbonat des Salicylsäuremethylesters auf 2 g *p*-Aminobenzoësäureäthylester in ätherischer Lösung einwirken und behandelt das Reaktionsprodukt auf die gleiche Weise, so erhält man die in der Überschrift genannte Substanz. Sie krystallisiert aus Sprit in kleinen, weißen Nadelchen vom Schmp. 153—154° und ist in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol löslich; von Natronlauge wird sie schon bei gewöhnlicher Temperatur und von Sodalösung bei 35° allmählich unter Zersetzung gelöst.

0.1556 g Sbst.: 0.3577 g CO_2 , 0.0662 g H_2O .
 $C_{18}H_{17}O_6N$. Ber. C 62.97, H 4.95.
Gef. » 62.70, » 4.76.

Erhitzt man den *p*-Carboxyäthylphenyl-carbaminsäure-salicylsäure-methylester einige Stunden auf 130—140°, so geht er unter Abspaltung von Methylalkohol in den weiter unten beschriebenen Carbonyl-salicyl-*p*-aminobenzoësäureäthylester vom Schmp. 185—187 über.

Carbäthoxy-salicylsäurechlorid, $C_6H_4(COCl).O.COOC_2H_5$.

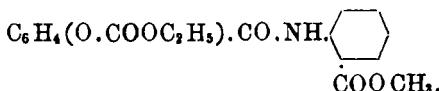
Werden 15 g Carbäthoxysalicylsäure, welche nach dem Verfahren von F. Hofmann¹⁾ dargestellt wurde, in Chloroform gelöst und 15 g Phosphorpentachlorid hinzugegeben, so findet anfangs eine lebhafte Einwirkung statt, die allmählich schwächer wird. Kocht man die Reaktionsmasse nun noch etwa 2—3 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade, destilliert im Vakuum zunächst das Lösungsmittel ab und unterwirft hierauf den Rückstand der fraktionierten Destillation, so erhält man bei 20—25 mm Druck 8.7 g reines Carbäthoxysalicylsäurechlorid vom Sdp. 155—165° und 2.2 g eines Nachlaufs vom Sdp. 165—170°.

Das reine Chlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Öl und erstarrt beim Abkühlen in der Kältemischung krystallinisch.

0.2749 g Sbst.: 0.1718 g AgCl.

$C_{10}H_9O_4Cl$. Ber. Cl 15.35. Gef. Cl 15.45.

Carbäthoxysalicyl-*o*-amino-benzoësäuremethylester,

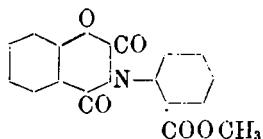


Trägt man tropfenweise 4.5 g Carbäthoxysalicylsäurechlorid in eine gut gekühlte Lösung von 2.7 g Anthranilsäuremethylester in 21 g Pyridin ein und gießt sie am nächsten Tage in mit Eis versetzte Salzsäure, so scheidet sich eine zähe Masse aus, welche beim Verweilen unter Wasser fest wird und dann beim Umkrystallisieren aus Alkohol 2.5 g reinen Carbäthoxysalicyl-*o*-aminobenzoësäuremethylester liefert. Er bildet rhombische Täfelchen vom Schmp. 113° und zeigt schwache Triboluminescenz.

0.2588 g Sbst.: 0.5987 g CO_2 , 0.1142 g H_2O .

$C_{18}H_{17}O_6N$. Ber. C 62.97, H 4.95.
Gef. » 63.09, » 4.93.

¹⁾ Amerikanisches Patent Nr. 639174; vergl. E. Fischer, diese Berichte 42, 215 [1909].

Carbonylsalicyl-*o*-amino-benzoësäuremethylester,

Man erhitzt den Carbäthoxysalicyl-*o*-aminobenzoësäuremethylester im Ölbad und hält die Temperatur etwa 20 Minuten auf 230°; hierbei bemerkt man schon vorher bei ca. 215—225° eine lebhafte Gasentwicklung, und es entsteht unter Abspaltung von Alkohol der Carbonylsalicyl-*o*-aminobenzoësäureester, welchen man aus dem beim Erkalten wieder fest gewordenen rohen Schmelzprodukt durch Umkristallisieren aus einer Mischung von Alkohol und Essigäther als mikrokristallinisches Pulver vom Schmp. 145° erhält.

0.2921 g Sbst.: 0.6908 g CO₂, 0.097 g H₂O.
 $C_{16}H_{11}O_5N$. Ber. C 64.64, H 3.70.
 Gef. » 64.50, » 3.71.

Carbonylsalicyl-*m*-amino-benzoësäureäthylester.

Es werden 6 g Carbäthoxysalicylsäurechlorid unter guter Kühlung zu einer Lösung von 3.6 g *m*-Aminobenzoësäureäthylester in 15 g Pyridin getropft; trägt man dann am nächsten Tag die Flüssigkeit in mit Eis versetzte Salzsäure ein, so scheidet sich der Carbonylsalicyl-*m*-aminobenzoësäureäthylester als zähe Masse ab, die unter Wasser allmählich fest wird. Das rötlich gefärbte Rohprodukt, dessen Menge 7.9 g betrug, liefert beim Umkristallisieren aus einer Mischung von Alkohol und Essigäther die reine Verbindung in kleinen, weißen Nadeln vom Schmp. 185—186°.

0.2423 g Sbst.: 0.5821 g CO₂, 0.0895 g H₂O.
 $C_7H_{13}O_5N$. Ber. C 65.59, H 4.18.
 Gef. » 65.52, » 4.13.

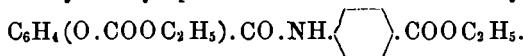
Carbonylsalicyl-*p*-amino-benzoësäureäthylester.

Läßt man unter den bei der vorhergehenden Verbindung beschriebenen Umständen 7.5 g Carbäthoxysalicylsäurechlorid auf eine Lösung von 4.5 g *p*-Aminobenzoësäureäthylester in 15 g Pyridin einwirken und gießt die Flüssigkeit am nächsten Tag in mit Eis versetzte Essigsäure, so scheidet sich der Carbonylsalicyl-*p*-aminobenzoësäureäthylester ebenfalls zunächst in zähem Zustand aus. Nachdem er unter der Einwirkung von Wasser fest geworden ist, wird er aus Alkohol umkristallisiert, wobei man 7 g der reinen Verbindung erhält. Sie bildet kleine prismatische Nadeln vom Schmp. 185—187°.

0.1145 g Sbst.: 0.2752 g CO₂, 0.0420 g H₂O. — 0.2184 g Sbst.: 9.6 ccm N (17.5°, 709 mm).

$C_{17}H_{13}O_5N$. Ber. C 65.59, H 4.18, N 4.50.
 Gef. » 65.55, » 4.10, » 4.73.

Carbäthoxysalicyl-p-amino-benzoësäureäthylester,



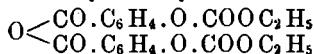
Tropft man zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 1.5 g *p*-Aminobenzoësäureäthylester in Äther 2.5 g Carbäthoxysalicylsäurechlorid, filtriert nach 5 Stunden von dem entstandenen salzsauren Salz des *p*-Aminobenzoësäureäthylesters ab und dunstet das ätherische Filtrat ein, so hinterbleibt ein sirupöser Rückstand, welcher mit Wasser überschichtet und dann nach 8—10 Tagen ganz hart wird. Löst man dieses Rohprodukt in Sprit auf, so krystallisiert alsbald eine winzige Menge des Carbonylsalicyl-*p*-aminobenzoësäureäthylesters aus, die man abfiltriert, und aus dem Filtrat scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten der Carbäthoxysalicyl-*p*-aminobenzoësäureäthylester in glänzenden Tafeln ab. Derselbe schmilzt bei 90—92° und erweicht jedoch schon vorher. Erhitzt man ihn über den Schmelzpunkt, so findet bei etwa 160° eine Gasentwicklung statt, setzt man das Erhitzen nun bis 200° fort und lässt erkalten, so erstarrt die Verbindung wieder und schmilzt jetzt bei 185—187°, sie ist dann in den Carboxylsalicyl-*p*-aminobenzoësäureäthylester übergegangen.

0.1117 g Sbst.: 0.2634 g CO₂, 0.0564 g H₂O.

C₁₉H₁₈O₆N. Ber. C 63.86, H 5.32.

Gef. ▪ 64.30, ▷ 5.60.

Dicarbäthoxy-salicylsäureanhydrid,



Nach dem Verfahren des D. R. P. 117267 entsteht bei der Einwirkung der dimolekularen Menge Chlorkohlensäureäthylester auf Salicylsäure in Gegenwart von Pyridin in Benzollösung das Salicylsäurediäthyldicarbonat, C₆H₄ ^{O.COOC₂H₅} _{COO.COOC₂H₅}. Als wir 38.6 g dieser ölichen Verbindung, welche vom Pyridin nicht vollständig befreit war, mehrere Wochen lang stehen ließen, verwandelte sich dieselbe zum Teil in eine feste, krystallinische Substanz, welche abgeknotsch, aus großen Mengen niedrig siedenden Ligroins umkristallisiert und als Dicarbäthoxysalicylsäureanhydrid erkannt wurde. Von der reinen Verbindung, die glänzende, weiße Nadelchen bildet und bei 62—64° schmilzt, erhielten wir etwa 15 g; sie ist leicht in Äther, Benzol und Methylalkohol, schwerer in Äthylalkohol und sehr schwer in Ligroin löslich.

0.3094 g Sbst.: 0.6759 g CO₂, 0.125 g H₂O.

C₃₀H₁₈O₉. Ber. C 59.69, H 4.47.

Gef. ▪ 59.58, ▷ 4.51.

Trägt man in gekühltes konzentriertes Ammoniak 2 g Dicarboxyalsalicylsäureanhydrid ein, so löst es sich leicht auf, und die Flüssigkeit färbt sich schwach gelb; fügt man nun Essigsäure hinzu, so scheidet sich 0.75 g Carbonylsalicylamid ab, das aus Alkohol in hellgelben Nadelchen vom Schmp. 227° krystallisiert, und aus dem essigsauren Filtrat läßt sich mit Salzsäure — 0.6 g — Salicylsäure fällen.

47. A. Hantzsch und Kurt H. Meyer: Über die Bildung farbloser Ionen aus Triphenylmethylbromid.

(Eingegangen am 12. Januar 1910.)

Die Tatsache, daß die Lösung des farblosen Triphenylmethylchlorids in Schwefeldioxyd gelb ist und den elektrischen Strom wie ein Salz leitet¹⁾), ist in Zusammenhang mit der gelben Farbe des Zinnchloriddoppelsalzes $(C_6H_5)_3CCl \cdot SnCl_4$ und des Dimolsulfates $(C_6H_5)_3C \cdot SO_4H, H_2SO_4$ früher von Gomberg²⁾, A. v. Baeyer³⁾ und A. Hantzsch⁴⁾ auf verschiedene Weise, aber unter der Voraussetzung zu erklären versucht worden, daß das Auftreten von Körperfarbe mit der Ionisation oder wenigstens mit der Bildung echter Carboniumsalze ursächlich zusammenhängt. Diese Voraussetzung erweist sich jedoch durch den von uns erbrachten Nachweis von farblosen Ionen aus Triphenylmethylbromid als hinfällig oder wenigstens als nicht notwendig.

Triphenylmethylbromid löst sich nämlich in reinem Pyridin völlig farblos und leitet in dieser Lösung sofort sehr gut; letztere enthält daher ähnlich wie die gelbe Schwefeldioxydlösung die Ionen des durch das Lösungsmittel zu einem Carboniumsalz gewordenen Triphenylmethylbromids,

$(C_6H_5)_3C \cdot Br \xrightarrow{Py} (C_6H_5)_3C \cdot \dots Br'$ oder $(C_6H_5)_3C \cdot \dots Py \dots Br'$, obgleich das Triphenylcarboniumion in dieser Pyridinlösung farblos ist.

Die hohe Anfangsleitfähigkeit sinkt rasch bis auf einen viel kleineren, etwa halb so großen, konstanten Wert. Diese Endleitfähigkeit ist dem aus Pyridin und Triphenylmethylbromid als Endprodukt

¹⁾ Walden, Ztschr. f. physik. Chem. 43, 385 [1903]; Gomberg, diese Berichte 35, 2397 [1902].

²⁾ loc. cit.

³⁾ Diese Berichte 38, 569 ff. [1905].

⁴⁾ Diese Berichte 39, 2478 [1906].