

429. C. Paal und L. Mohr: Ueber einige Derivate des *m*-Dijod-*p*-oxybenzaldehyds.

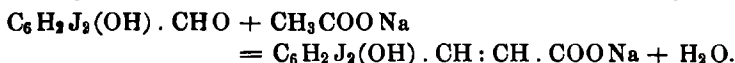
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Durch Einwirkung von Jod auf *m*-Oxybenzaldehyd bildet sich, wie kürzlich von dem Einen von uns gezeigt wurde¹⁾, als Hauptproduct der Reaction *m*-Dijod-*p*-oxybenzaldehyd und nicht, wie Herzfeld²⁾ angiebt, der *m*-Monojod-*p*-oxybenzaldehyd. Letztere Substanz konnte in geringer Menge in den Mutterlaugen von der schwer löslichen Dijodverbindung nachgewiesen werden und entsteht nur, wenn eine zur vollständigen Ueberführung des *p*-Oxybenzaldehyds in das Bijodsubstitutionsproduct ungenügende Menge Jod angewendet wird; andernfalls erhält man Dijodoxybenzaldehyd in quantitativer Ausbeute. Zur genaueren Kennzeichnung des bisher noch wenig untersuchten Dijodoxybenzaldehyds wurde sein Verhalten bei der Oxydation, gegen Ketone, Hydroxylamin, Phenylhydrazin, primäre Amine u. s. w. untersucht. Durch Oxydation des Aldehyds mit Kaliumpermanganat entstand glatt die von Peltzer³⁾ beschriebene *m*-Dijod-*p*-oxybenzoëssäure. Damit ist die Constitution des

Aldehyds als: $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{J} \begin{array}{c} \diagup \text{C}_6\text{H}_2 \diagdown \\ | \\ \text{OH} \end{array} \text{J} \end{array}$ festgestellt. Mit primären aromatischen

Aminen vereinigt er sich sehr leicht zu gut krystallisirenden Condensationsproducten. Glatt gelingt auch die Condensation des Aldehyds zur entsprechenden Zimmtsäure nach der Perkin'schen Synthese:



m-Dijod-*p*-oxybenzaldehyd.

Darstellung und Eigenschaften des Aldehyds sind schon beschrieben worden (loc. cit.).

Durch Einwirkung von Natriummethylat versuchten wir die beiden Jodatome im Dijodoxybenzaldehyd durch Methoxyl zu ersetzen und so zum Syringa-Aldehyd, dem *m*-Dimethoxy-*p*-oxybenzaldehyd zu gelangen. Erhitzt man den jodirten Aldehyd im Einschmelzrohr mit überschüssigem Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung einige Zeit über 200°, so tritt thatsächlich partielle Substitution des Jods durch Methoxyl ein. Das Reactionsproduct stellt ein dickes, gelbliches, angenehm riechendes Oel dar, welches aber noch Jod ent-

¹⁾ Diese Berichte 28, 2407.

²⁾ Diese Berichte 10, 2196.

³⁾ Ann. d. Chem. 146, 294.

hält, von dem es ohne tiefer greifende Veränderung auf keine Weise befreit werden konnte. Das Oel zeigt aldehydische Eigenschaften und wird, besonders in Lösung, sehr leicht durch den Luftsauerstoff unter Bildung harziger Producte oxydirt.

Der *m*-Dijod-*p*-oxybenzaldehyd verhält sich den neutralen Alkalicarbonaten gegenüber wie eine Säure, indem er sie unter Entwicklung von Kohlensäure zerlegt und verhältnissmässig sehr beständige Alkalisalze bildet.

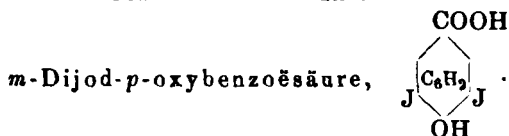
Das Natriumsalz, $C_6H_2J_2(ONa) \cdot CHO$, krystallisirt aus Wasser in langen, weissen Nadeln und zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in wässrigen Alkalien aus. Auch von Aethyl- und Methylalkohol wird es nur wenig gelöst.

Das Silbersalz, $C_6H_2J_2(OAg) \cdot CHO$, fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur verdünnten, ammoniakalischen Lösung des Aldehyds in Gestalt eines gelblichen, pulverigen, in Wasser unlöslichen Niederschlages aus, der durch überschüssiges Ammoniak leicht und vollständig gelöst wird.

Analyse: Ber. für $C_7H_3J_2O_3Ag$.

Procente: Ag 22.45.

Gef. " " 22.55.



Zur Ueberführung des Aldehyds in diese Säure werden 3 Th. des ersteren unter Zusatz von 2 Th. Aetzkali in 75 Th. Wasser gelöst, und zu dieser Lösung in kleinen Portionen unter Umschütteln 0.84 Th. Kaliumpermanganat in 1procentiger Lösung hinzugefügt. Die Oxydation vollzieht sich bei Zimmertemperatur langsam unter Abscheidung von Braunstein. Aus dem eingeeengten, farblosen Filtrat wird die Säure durch verd. Schwefelsäure krystallinisch gefällt, aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt und auf diese Weise in schönen, weissen, bei 237° schmelzenden Nadeln erhalten.

Analyse: Ber. für $C_7H_3J_2O_3$.

Procente: C 21.54, H 1.03, J 65.13.

Gef. " " 21.94, " 1.41, " 65.52.

m-Dijod-*p*-oxybenzaldoxim, $C_6H_2J_2(OH) \cdot CH : N \cdot OH$.

Zur Darstellung des Oxims wird der Aldehyd in soviel Natronlange gelöst, als zur Bildung des Natriumsalzes und zur Zerlegung des in geringem Ueberschuss angewandten salzsauren Hydroxylamins nöthig ist, und die klare Lösung 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Einleiten von Kohlensäure in die erkaltete Lösung fällt das Oxim in weissen, kurzen Nadelchen aus, die sich schwer in

Aether, mässig in Alkohol, leichter in Chloroform, Benzol und Essigäther lösen. In ganz reinem Zustande erhielten wir das Oxim durch Auflösen desselben in Essigäther und Einleiten von trockener, gasförmiger Salzsäure. Das Chlorhydrat scheidet sich als weisses Krystallpulver ab, welches, durch Sodalösung zerlegt, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, weisse, bei 203° schmelzende Nadeln des reinen Oxims lieferte.

Die Verbindung erwies sich sehr beständig. Eine Ueberführung in das Nitril gelang nicht.

Analyse: Ber. für $C_7H_5J_2O_2N$.

Procente: N 3.59, J 65.29.

Gef. » » 3.55, » 65.61.

m-Dijod-*p*-oxybenzylidenphenylhydrazon,

$C_6H_2J_2(OH) \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$.

Der Aldehyd vereinigt sich sehr leicht schon in der Kälte mit Phenylhydrazin zum oben genannten Hydrazon. Behufs Darstellung werden die Componenten in alkoholischer Lösung kurze Zeit erwärmt, und das Reactionsproduct, welches sich anfänglich leicht ölig abscheidet, wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten es so in Form gelber Nadeln vom Schmp. 160° , leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}N_2J_2O$.

Procente: N 6.03, J 54.74.

Gef. » » 5.98, » 54.58.

m-Dijod-*p*-oxybenzylidenanilin, $C_6H_2J_2(OH) \cdot CH : N \cdot C_6H_5$.

Anilin condensirt sich unter Wasseraustritt mit dem Aldehyd sowohl beim Erhitzen der Componenten für sich, als auch in conc. alkoholischer oder ätherischer Lösung. In ersterem Falle scheidet sich das Condensationsproduct auf Zusatz von wenig Alkohol in rothen Krystallkörnern aus. Ebenso erhält man es nach dem zweiten Verfahren, wenn die concentrirten Lösungen rasch abgekühlt werden.

Wie die von S. Kromschröder und dem Einen von uns beschriebenen Condensationsproducte aus *m*-Dibrom-*p*-oxybenzaldehyd und Anilin bezw. *p*-Toluidin¹⁾ verhält sich auch das Dijodoxybenzylidenanilin bei langsamer Krystallisation aus Alkohol, wobei es sich in prächtigen, metallisch violetglänzenden, gerippten und gezähnten Tafeln oder Schuppen ausscheidet, welche beim Trocknen bei 100° Krystallalkohol abgeben und sich roth färben. Der Gewichtsverlust entsprach 1 Mol. Krystallalkohol auf 1 Mol. des Condensationsproducts. Aus alkoholfreien Lösungsmitteln, z. B. Essigäther und Benzol, in denen sie sich leicht löst, krystallisirt die Substanz in derben,

¹⁾ Diese Berichte 28, 3234.

rothen Krystallen. Auch aus alkoholischer Lösung erhielten wir zuweilen ein Gemenge von rothen und metallisch violetten Krystallen. Bei längerem Verweilen in der alkoholischen Flüssigkeit verwandeln sich aber die rothen Krystalle schliesslich vollkommen unter Aufnahme von Krystallalkohol in die violette Modification.

Das Dijodoxybenzylidenanilin schmilzt bei 169° und löst sich leicht in verdünntem, ätzendem Alkali, aus welchem es durch vorsichtigen Zusatz von Säuren in krystallinischen, rothen Flocken gefällt wird. Sämmtliche Lösungen sind intensiv gelb gefärbt. Die Ausbeute ist quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9J_2NO$.

Procente: C 34.74, H 2.00, N 3.11, J 56.57.

Gef. » » 34.73, » 2.51, » 3.07, » 56.71.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9J_2NO \cdot C_2H_6O$.

Procente: Alkohol 9.3.

Gef. » » 10.5.

m-Dijod-*p*-oxybenzyliden-*p*-toluidin,

$C_6H_2J_2(OH) \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$,

wurde wie die vorstehend beschriebene Verbindung dargestellt. Aus Alkohol krystallisirt es in schönen, metallisch glänzenden, blauen Blättern, welche aber, wie wir uns wiederholt überzeugt haben, keinen Krystallalkohol enthalten. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 189° und löst sich leicht in Chloroform, Benzol und Essigäther, fast gar nicht in Ligoïn.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}J_2NO$.

Procente: N 3.03, J 54.86.

Gef. » » 3.09, » 55.29.

m-Dijod-*p*-oxybenzyliden- α -naphtylamin,

$C_6H_2J_2(OH) \cdot CH : N \cdot C_{10}H_7$,

entsteht durch vorsichtiges Erwärmen der Componenten in alkoholischer Lösung. Die Verbindung krystallisirt in nicht ganz reinem Zustande ziemlich schwierig und scheidet sich theilweise amorph aus. Bei langsamer Verdunstung ihrer alkoholischen Lösung bekamen wir sie in Gestalt orange gefärbter, dicker, in einander verwachsener Tafeln vom Schmp. 156° , welche sich leicht in Chloroform, Benzol und Essigäther, sehr schwer in Ligoïn lösen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{11}J_2NO$.

Procente: N 2.80, J 50.90.

Gef. » » 2.86, » 51.36.

m-Dijod-*p*-oxybenzyliden- β -naphtylamin,

$C_6H_2J_2(OH) \cdot CH : N \cdot C_{10}H_7$,

wurde wie das α -Derivat dargestellt. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwerer löslich als dieses und krystallisirt aus Alkohol in rothen, bei 165° schmelzenden Krystallen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{11}J_2NO$.

Procente: N 2.80, J 50.90.

Gef. » » 3.01, » 50.71.

m-Dijod-*p*-oxybenzylidenaceton, $C_6H_2J_2(OH).CH:CH.CO.CH_3$.

Dijodoxybenzaldehyd wirkt bei Zusatz von sehr verdünnter Natronlauge als Condensationsmittel auf Aceton nicht ein. Erst bei Anwendung einer concentrirteren Lauge tritt die Reaction ein. Der Aldehyd wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, etwas mehr als die berechnete Menge Aceton und nun conc. Alkali zugegeben, bis eben die Ausscheidung des Aldehydnatriumsalzes beginnt. Die Condensation vollzieht sich nur langsam; erst nach 5–6 tägigen Stehen kann der Process als beendet angesehen werden. Das Reactionsproduct wurde nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten es so in fast weissen, radialfaserigen Kügelchen oder in gelblichen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei 168° schmelzen und sich in den meisten der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel, Ligroin ausgenommen, als ziemlich leicht löslich erwiesen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8J_2O_2$.

Procente: C 28.98, H 1.93, J 61.35.

Gef. » » 29.10, » 2.22, » 61.47.

m-Dijod-*p*-oxyzimmtsäure, $C_6H_2J_2(OH).CH:CH.CO_2H$.

Zur Darstellung dieser Säure werden 4 Th. Aldehyd mit 3 Th. entwässertem Natriumacetat und 8 Th. Essigsäureanhydrid in einem mit Steigrohr versehenen Kolben im Oelbade 10–12 Stunden auf 130 – 140° erhitzt. Nach beendigter Einwirkung wird die erkaltete Schmelze zuerst mit Wasser, dann mit Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, mit Thierkohle in der Wärme behandelt, und das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert. Die Dijodoxyzimmtsäure fällt als weisse, voluminöse, anscheinend amorphe Masse aus, die abfiltrirt und mit Wasser gut ausgewaschen wird. Die Säure ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Alkohol, Benzol, leichter löslich in Eisessig und Essigäther. Aus Alkohol krystallisirt sie in mattweissen, mikroskopischen Nadelchen, aus Essigäther dagegen in schönen, glänzenden, weissen, flachen Nadeln, welche bei 245° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_9H_6J_2O_3$.

Procente: C 25.96, H 1.44, J 61.06.

Gef. » » 26.17, » 1.83, » 60.91.

Das Silbersalz, $C_9H_5J_2O_3Ag$, fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur ammoniakalischen Lösung der Säure als weisser, in Wasser unlöslicher, körniger Niederschlag aus, der sich ziemlich lichtbeständig zeigte.

Analyse: Ber. für $C_9H_5J_2O_3Ag$.

Procente: Ag 20.65.

Gef. • » 19.84.

Methylester, $C_9H_5J_2O_3 \cdot CH_3$. Die Säure wurde in der 5—6-fachen Menge abs. Methylalkohol suspendirt, und gasförmige Salzsäure unter schwachem Erwärmen bis zur vollständigen Lösung eingeleitet. Aus wenig Alkohol, in dem er sich leicht löst, umkrystallisirt, stellt der Ester kleine, weisse Nadeln vom Schmp. 107° dar.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5J_2O_3$.

Procente: C 27.91, H 1.86, J 59.07.

Gef. • » 27.82, » 2.29, » 58.87.

430. Carl Goldschmidt:

Zur Darstellung von Phenylhydroxylamin.

(Eingegangen am 1. October.)

Den Reductionsmethoden des Nitrobenzols zu Phenylhydroxylamin von Wohl und Bamberger möchte ich eine neue hinzufügen, welche wohl eigentlich nur eine Aenderung der beiden oben genannten Methoden darstellt, aber wesentliche Vortheile bietet. Es gelingt nämlich, fast alles Nitrobenzol zu Phenylhydroxylamin zu reduciren und jede Bildung von Anilin zu vermeiden, wenn in ätherischer Lösung gearbeitet wird.

Man löst Nitrobenzol in der 10fachen Menge Aether, welchem man einige ccni Wasser zugesetzt hat, fügt überschüssigen Zinkstaub und einige Gramm Chlorcalcium hinzu und erwärmt drei Stunden lang auf dem Wasserbade.

Man filtrirt, lässt den Aether verdunsten und wäscht den Rückstand mit Ligroin.

Man erhält so vollständig reines Phenylhydroxylamin.