

war, wurde 1 g des Bromkörpers in Eisessig mit überschüssigem Natriumacetat einige Augenblicke erhitzt, das Reactionsproduct mit Wasser gefällt, und im Filtrat der entstandene Bromwasserstoff mit Salpetersäure und Silbernitrat bestimmt. Die Analyse ergab einen Gehalt von 29.48 pCt. reactionsfähigen Broms in dem Pentabromderivat, während die Theorie 30.82 verlangt. Die kleine Differenz ist durch einen Fehler der Analyse bedingt; das Resultat zeigt aber unzweifelhaft, dass thatsächlich zwei bewegliche Bromatome in der fraglichen Verbindung enthalten sind.

Das bei dieser Gelegenheit gewonnene Diacetat krystallisirt aus Eisessig in flachen, weissen Nadeln, schmilzt bei 172—173° und löst sich sehr leicht in Aether, Benzol, Chloroform, Essigester und Aceton, weniger leicht in Alkohol und Eisessig, noch schwieriger in Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}Br_3O_5$.

Procente: Br 50.31.

Gef. » » 50.80.

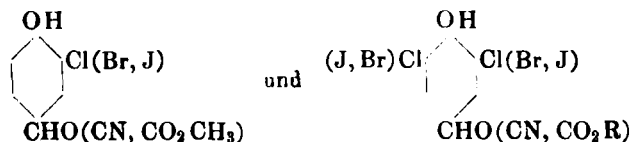
Durch Einleiten von Salzsäuregas in die heisse essigsäure Lösung wird das Acetat in ein Dichlorid verwandelt, das zwischen 140° und 150° schmilzt. Die geringe zur Verfügung stehende Substanzmenge gestattete jedoch nicht die Reindarstellung und Analyse dieser Verbindung.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

442. K. Auwers und J. Reis: Ueber einige neue Derivate des *p*-Oxybenzaldehyds, des *p*-Cyanphenols und der *p*-Oxybenzoëssäure.

(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Für Untersuchungen über die Abhängigkeit des kryoskopischen Verhaltens der Phenole von ihrer Constitution, die demnächst an anderem Ort erscheinen werden, war es wünschenswerth, die Mono- und Dibalogenderivate des *p*-Oxybenzaldehyds, *p*-Cyanphenols und *p*-Oxybenzoëssäuremethylesters von den Formeln



vergleichen zu können. Ein Theil dieser 18 Verbindungen war bereits bekannt, namentlich durch neuere Untersuchungen von Paal¹⁾;

¹⁾ Diese Berichte 28, 2407, 3234.

einige weitere haben wir neu dargestellt, so dass jetzt die Reihe der monobromirten, sowie aller dihalogenirten Substanzen von dem angegebenen Typus vollständig vorliegt. Die Versuche zur Gewinnung der Monochlor- und Monojod-Producte sind noch im Gang.

Kurze Notizen über Darstellung und Eigenschaften der neuen Körper sind im Folgendem zusammengestellt; ausführlichere Angaben werden in der Dissertation des Einen von uns veröffentlicht werden.

Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung sämtlicher Verbindungen bildete der *p*-Oxybenzaldehyd, welcher uns von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in liberalster Weise zur Verfügung gestellt wurde. Wir sprechen der genannten Firma, sowie besonders Hrn. A. Laubenheimer, hierfür unseren wärmsten Dank aus.

Aus dem Aldehyd wurden nach den vortrefflichen Vorschriften von Paal das Monobrom- und Dibrom-Derivat, sowie das Dijodsubstitutionsproduct dargestellt. Die Eigenschaften dieser Verbindungen fanden wir ganz den Angaben Paal's entsprechend, nur lagen die Schmelzpunkte unserer Präparate von Dibrom- und Dijod-*p*-oxybenzaldehyd um je 1° höher als Paal beobachtete, nämlich bei 179—180° und 199—200°. Bemerkt sei dabei, dass sich für die meisten dieser halogenirten Oxyaldehyde Chloroform als ein besonders gutes Krystallisationsmittel erwiesen hat.

Neu dargestellt haben wir den

m-Dichlor-*p*-oxybenzaldehyd,

indem wir in eine Lösung von 1 Th. *p*-Oxybenzaldehyd in 5 Th. Eisessig, die auf dem Wasserbad erwärmt wurde, so lange trockenes Chlor einleiteten, bis ein dicker Brei feiner Nadeln entstanden war, und deren Menge nicht mehr zunahm. Die Krystalle stellten den bereits reinen Dichloraldehyd dar; aus der Mutterlauge konnte durch Zusatz von Wasser eine weitere Menge ausgefällt und durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol oder Chloroform gereinigt werden.

Farblose Nadeln vom Schmp. 156°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwerer in Benzol, Chloroform und Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_7H_4Cl_2O_2$.

Procente: Cl 37.17.

Gef. » » 37.26.

Vor längerer Zeit ist von Herzfeld¹⁾ ein Monochlor-*p*-oxybenzaldehyd beschrieben worden, der beim Ueberleiten von Chlorgas über trockenen *p*-Oxybenzaldehyd entstehen soll. Da der Schmelzpunkt dieses Productes, 148—149°, dem des Dichlor-*p*-oxybenzaldehyds sehr nahe

¹⁾ Diese Berichte 10, 2196.

liegt, und sich die von Herzfeld als Monobrom- und Monojod-*p*-oxybenzaldehyd aufgeführten Verbindungen durch die Untersuchungen von Paal als die entsprechenden Disubstitutionsproducte erwiesen haben, so wird voraussichtlich auch jener angebliche Monochloraldehyd mit unserem Dichloraldehyd identisch sein.

Um zu den gewünschten substituirten *p*-Cyanphenolen oder *p*-Oxybenzonitrilen zu gelangen, wurden die vier halogenirten Oxaldehyde zunächst in ihre Oxime verwandelt. Man verfährt dabei nach den Vorschriften von Paal, nur ist es nicht nöthig, das Reactionsgemisch 1—2 Stunden auf dem Wasserbade zu erwärmen, da sich die Oximbildung nach dem Zusatz von salzsaurem Hydroxylamin zur heissen alkalischen Lösung der Aldehyde sofort vollzieht. Man kann daher schon nach wenigen Augenblicken, am besten mit verdünnter Essigsäure, ansäuern. Die Ausbeuten sind sehr gut.

Den Angaben über die Oxime des Monobrom- und Dibrom-*p*-oxybenzaldehyds haben wir nichts hinzuzufügen.

Das noch nicht dargestellte

m-Dijod-*p*-oxybenzaldoxim¹⁾

krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kurzen, farblosen Nadeln und schmilzt bei 192°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform, schwerer in Aether und Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_7H_5J_2NO_2$.

Procente: N 3.59.

Gef. » » 3.49.

m-Dichlor-*p*-oxybenzaldoxim.

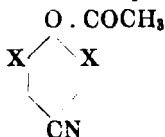
Kurze, weisse Nadeln aus verdünntem Alkohol, Benzol und Chloroform. Schmp. 185°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, mässig in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_7H_5Cl_2NO_2$.

Procente: N 6.79.

Gef. » » 6.89.

Durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid — je 1.5 ccm auf je 1 g Oxim — wurden diese Oxime in Nitrile übergeführt. Gleichzeitig wurde dabei das Phenolhydroxyl acetylirt; die Reactionproducte waren also substituirte Acetyl-*p*-oxybenzonitrile,



Bei der Verarbeitung der Dihalogenproducte schieden sich die acetylirten Nitrile nach dem Eingiessen der erkalteten Reaction-

¹⁾ Vgl. die in dem gleichen Heft (S. 2303—2304) enthaltenen Angaben von Paal und Mohr. D. Red.

flüssigkeit in viel Wasser sofort krystallinisch aus und konnten meist leicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Das einfach halogenirte Product, das *m*-Brom-acetyl-*p*-oxybenzonitril, verharzte jedoch hierbei stark. Daher liess man bei der Darstellung dieses Körpers das überschüssige Essigsäureanhydrid zum grössten Theil im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkalk verdunsten, sangte darauf die in grosser Menge abgeschiedenen, derben Krystalle ab, wusch mit Eisessig nach und krystallisirte die Verbindung schliesslich mehrfach aus Ligoïn um.

Der Körper krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln, schmilzt bei 100—101° und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_9H_6BrNO_2$.

Procente: N 5.83.

Gef. » » 5.97.

m-Dichlor-acetyl-*p*-oxybenzonitril.

Kurze, weisse Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmp. 93°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln.

Analyse: Ber. für $C_9H_5Cl_2NO_2$.

Procente: N 6.09.

Gef. » » 6.22.

m-Dibrom-acetyl-*p*-oxybenzonitril.

Lange, farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure. Schmp. 150°. Ziemlich leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für $C_9H_5Br_2NO_2$.

Procente: N 4.39.

Gef. » » 4.47.

m-Dijod-acetyl-*p*-oxybenzonitril.

Da das in Wasser gegossene Reactionsproduct sich nicht umkrystallisiren liess, wurde es erschöpfend mit viel siedendem Ligoïn ausgezogen, und das beim Erkalten sich ausscheidende Nitril darauf aus Essigester umkrystallisirt. Man erhielt so schöne, farblose Nadeln vom Schmp. 198°. Der Körper ist schwer löslich in heissem Ligoïn, mässig in Essigester, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für $C_9H_5J_2NO_2$.

Procente: N 3.39.

Gef. » » 3.33.

Zur Verseifung wurden die beschriebenen Acetylverbindungen mit überschüssiger 4 procentiger alkoholischer Natriumlösung wenige Augenblicke gekocht, wobei sich unter Umständen das gebildete Natriumsalz als Krystallbrei ausschied. Nach starkem Verdünnen mit Wasser wurden alsdann durch Mineralsäuren die freien Nitrile,

die ausnahmslos in guter Ausbeute entstanden, ausgefällt und durch Umkrystallisiren gereinigt.

m-Brom-*p*-oxybenzonitril.

Lange, farblose Nadeln aus heissem Wasser. Schmp. 155°. Leicht löslich in organischen Mitteln.

Analyse: Ber. für C_7H_4BrNO .

Procente: N 7.07.

Gef. » » 6.91.

m-Dichlor-*p*-oxybenzonitril.

Kurze, farblose Nadeln aus heissem Wasser. Schmp. 146°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in den übrigen organischen Mitteln.

Analyse: Ber. für $C_7H_3Cl_2NO$.

Procente: N 7.45.

Gef. » » 7.42.

m-Dibrom-*p*-oxybenzonitril.

Kurze, weisse Nadeln aus stark verdünntem Alkohol. Schmp. 187°. Löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_7H_3Br_2NO$.

Procente: N 5.05.

Gef. » » 5.26.

m-Dijod-*p*-oxybenzonitril.

Farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmp. 205 — 206°. Löslichkeit wie bei der Dichlorverbindung.

Analyse: Ber. für $C_7H_3J_2NO$.

Procente: N 3.77.

Gef. » » 3.49.

Zur Ueberführung in die entsprechenden Säuren wurden die halogenirten Aldehyde nach den Angaben von Paal in verdünntem Alkali gelöst und bei Zimmertemperatur mit der berechneten Menge 1procentiger Permanganatlösung oxydirt. Die Ausbeuten waren in allen Fällen sehr gut.

Die Säuren sind sämmtlich bereits bekannt; ihre Eigenschaften fanden wir im Einklang mit den früheren Beschreibungen.

Die Methylester wurden durch fünfstündige Digestion von 1 Th. der Säuren mit 5 Th. Methylalkohol und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure gewonnen. Bekannt war der Ester der Dichlor-*p*-oxybenzoësäure, der von Zincke¹⁾ dargestellt worden ist. Wir erhielten den Körper aus Ligroin in langen Nadeln und fanden den Schmelzpunkt in Uebereinstimmung mit Zincke bei 122°.

¹⁾ Ann. d. Chem. 263, 250.

m-Brom-*p*-oxybenzoësäuremethylester.

Dieser Ester schied sich nach dem Eingiessen der Reactionsflüssigkeit in viel Wasser theils in langsam erstarrenden Oeltropfen, theils in langen, grünlichen Nadeln aus. Unter 16 mm Druck destillirte er bei 163—166°. Vollkommen rein wurde er durch mehrfache Krystallisation aus Ligoïn erhalten.

Farblose Würfel aus Ligoïn. Schmp. 107°. Schwer löslich in Ligoïn, leicht in den anderen organischen Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für $C_8H_7BrO_3$.

Procente: Br 34.63.

Gef. » » 34.33.

m-Dibrom-*p*-oxybenzoësäuremethylester.

Aus dem Esterificirungsgemisch fiel der Ester beim Erkalten in schönen, farblosen Tafeln aus, die auf dem Wasserbade verwitterten.

Lange Nadeln aus verdünntem Alkohol oder Ligoïn. Schmp. 125°. Löslichkeit wie bei dem Monobromester.

Analyse: Ber. für $C_8H_5Br_2O_3$.

Procente: Br 51.61.

Gef. » » 51.70.

m-Dijod-*p*-oxybenzoësäuremethylester.

Hellbräunliche, lange Nadeln aus Alkohol. Der Körper ist im Allgemeinen etwas weniger löslich als die zuvor beschriebenen Ester. Schmp. 167°.

Analyse: Ber. für $C_8H_5J_2O_3$.

Procente: J 62.87.

Gef. » » 63.04.

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über die im Laufe dieser Arbeit dargestellten Verbindungen nebst den beobachteten Schmelzpunkten. Die Schmelzpunkte der neuen Verbindungen sind durch stärkeren Druck hervorgehoben.

| | <i>p</i> -oxy- benzaldehyd | <i>p</i> -oxy- benzaldoxim | -acetyl- <i>p</i> -oxy- benzonitril | <i>p</i> -oxy- benzonitril | <i>p</i> -oxy- benzoësäure | <i>p</i> -oxy- benzoësäure- methylester |
|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------|
| <i>m</i> -Monobrom- | 124° | 135° | 100—101° | 155° | 148° | 107° |
| <i>m</i> -Dichlor- | 156° | 185° | 93° | 146° | 255—256° | 122° |
| <i>m</i> -Dibrom- | 179—180° | 194° | 150° | 187° | 268° | 125° |
| <i>m</i> -Dijod- | 199—200° | 192° | 198° | 205—206° | zers. sich bei hoher Temp. | 167° |

Heidelberg, Universitätslaboratorium.