

20. M. Krause: Ueber einige Derivate des *m*-Oxybenzaldehyds und deren Umwandlungsproducte.

(Eingegangen am 9. Januar.)

Die im Folgenden beschriebenen Verbindungen habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. K. Auwers zum Zweck kryoskopischer Untersuchungen dargestellt. Die Gewinnung der einzelnen Körper erfolgte genau in analoger Weise wie die der entsprechenden *p*-Verbindungen<sup>1)</sup>, nähere Angaben finden sich in meiner Inaugural-Dissertation<sup>2)</sup>. Ich beschränke mich daher an dieser Stelle auf kurze Angaben über die Eigenschaften der neuen Substanzen.



Gelblich-weiße Nadeln aus verdünnter Essigsäure. Schmp. 119°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

0.3980 g Sbst.: 0.6250 g Ag Br.

$C_7H_3Br_3O_2$ . Ber. Br 66.85. Gef. Br 66.82.

Tribrom-*m*-oxybenzaldoxim. Das Oxim scheint in zwei Modificationen zu existiren. Der bei der Oximirung als Hauptproduct entstehende Körper schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Xylol oder Eisessig bei 186° und besitzt die Zusammensetzung des genannten Oxims. Daneben bildet sich in geringer Menge ein Körper vom Schmp. 226°, der wegen der schlechten Ausbeute nicht näher untersucht werden konnte.

0.2093 g Sbst. (186°): 6.7 ccm N (17°, 768 mm).

$C_7H_4Br_3NO_2$ . Ber. N 3.74. Gef. N 3.76.

Acetyltribrom-*m*-oxybenzonitril. Gelblich-weiße, glänzende Blättchen aus heissem, verdünntem Alkohol. Schmp. 156—158°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln, mit Ausnahme von Lignoïn.

0.2544 g Sbst.: 7.2 ccm N (19°, 760 mm).

$C_9H_4Br_3NO_2$ . Ber. N 3.51. Gef. N 3.25.

Tribrom-*m*-oxybenzonitril. Kleine, gelbe Nadelchen aus Lignoïn. Schmp. 168°. Löslichkeit ähnlich wie die der Acetylverbindung.

I. 0.22945 g Sbst.: 0.3612 g Ag Br.

II. 0.1001 g Sbst.: 0.1580 g Ag Br.

III. 0.2299 g Sbst.: 8.1 ccm N (17°, 760 mm).

$C_7H_2Br_3NO$ . Ber. Br 67.42, N 3.93.

Gef. » 66.97, 67.17, » 4.09.

<sup>1)</sup> Vgl. Auwers und Reis, diese Berichte 29, 2355.

<sup>2)</sup> Heidelberg, 1898.

**Tribrom-*m*-oxybenzoësäure.** Aus heissem Wasser krystallisirt die Säure in langen, glänzenden Nadeln und enthält in diesem Zustande  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser.

1.1010 g Sbst.: 0.0324 g Verlust bei 105°.

$C_7H_3Br_3O_3 + \frac{1}{2} H_2O$ . Ber.  $H_2O$  2.34. Gef.  $H_2O$  2.94.

Die wasserfreie Säure ist fast unlöslich in Benzol und Ligroïn, leichter in Chloroform und Xylol, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Schmp. 146—147°. Sie ist identisch mit der Säure, die Werner<sup>1)</sup> durch Bromirung von *m*-Oxybenzoësäure erhielt, wie ein directer Vergleich ergab.

0.2842 g Sbst.: 0.4237 g AgBr.

$C_7H_3Br_3O_3$ . Ber. Br 64.00. Gef. Br 63.44.

**Tribrom-*m*-oxybenzoësäuremethylester.** Blättchen und Nadeln aus Ligroïn. Schmp. 119—121°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln.

0.1478 g Sbst.: 0.2130 g AgBr.

$C_8H_5Br_3O_3$ . Ber. Br 61.69. Gef. Br 61.30.

**Trichlor-*m*-oxybenzaldehyd.** Weisse Nadeln aus verdünnter Essigsäure. Schmp. 115—116°. In den meisten Mitteln leicht löslich, sehr schwer in Ligroïn.

I. 0.1867 g Sbst.: 0.3538 g AgCl.

II. 0.1490 g Sbst.: 0.2834 g AgCl.

$C_7H_3Cl_3O_2$ . Ber. Cl 47.22. Gef. Cl 46.89, 47.05.

**Trichlor-*m*-oxybenzaldoxim.** Glänzende Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmp. 170°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Benzol, Xylol, Chloroform und Ligroïn.

0.2280 g Sbst.: 11.0 ccm N (19°, 755 mm).

$C_7H_4Cl_3NO_2$ . Ber. N 5.82. Gef. N 5.51.

**Acetyltrichlor-*m*-oxybenzonitril.** Glänzende Blättchen aus verdünnter Essigsäure. Schmp. 82—83°. Leicht löslich.

0.2721 g Sbst.: 13.25 ccm N (23°, 751 mm).

$C_9H_4Cl_3NO_2$ . Ber. N 5.29. Gef. N 5.42.

**Trichlor-*m*-oxybenzonitril.** Gelbliche, glänzende Nadeln aus Alkohol. Schmp. 157°. Leicht löslich.

0.2179 g Sbst.: 11.6 ccm N (18°, 752 mm).

$C_7H_2Cl_3NO$ . Ber. N 6.29. Gef. N 6.08.

Die Trichlor-*m*-oxybenzoësäure und ihr Methylester sind bereits von Zincke<sup>2)</sup> dargestellt worden. Ich fand die Eigenschaften meiner Präparate im Einklang mit den Angaben dieses Forschers.

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 46, 276.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 261, 236.

Während die Ueberführung des *m*-Oxybenzaldehyds in ein Tribrom- und Trichlor-Derivat mit Leichtigkeit gelingt, bietet die Jodirung des Aldehyds Schwierigkeiten, da je nach den Versuchsbedingungen sehr verschiedenartige Producte entstehen, deren Natur erst durch weitere Versuche aufgeklärt werden muss.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

## 21. M. Krause: Ueber einige Oxyazokörper.

(Eingegangen am 9. Januar.)

Die nachstehend beschriebenen Oxyazoverbindungen sind gleichfalls als Material für kryoskopische Forschungen<sup>1)</sup> dargestellt worden.

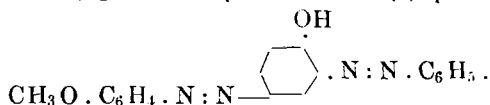
*p*-Methoxybenzolazophenol,  $\text{OH} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{N} : \text{N} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{OCH}_3$ .

Ein Molekül salzsaures *p*-Anisidin wurde in  $1\frac{1}{2}$  Molekülen concentrirter Salzsäure gelöst und mit einem Molekül Natriumnitrit diazotirt. Die Verdünnung der Diazolösung und der Phenollösung wurde so gewählt, dass auf je 1 g Anisidin, sowie auf je 1 g Phenol 25 ccm Wasser angewendet wurden. Die Diazolösung tropfte unter fortwährender Kühlung und Umrühren in die auf  $-5^\circ$  abgekühlte, alkalische Phenollösung, welche die dem angewandten Anisidin äquimolekulare Menge Phenol und vier Moleküle Aetznatron enthielt. Das Gemisch wurde vom Harz, das nur in sehr geringer Menge entstanden war, abfiltrirt und mit Kohlensäure gefällt. Der fleischfarbige Niederschlag wurde abfiltrirt, gewaschen und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Der so erhaltene Azokörper krystallisirt in carminrothen, schönen, glitzernden Blättchen, die sich bei  $110^\circ$  orangegelb färben und bei  $142^\circ$  schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in Eisessig und Benzol, weniger in Chloroform, schwer in einem Gemisch von Benzol und Ligroin, aus dem man derbe Krystalle erhält.

0.0664 g Subst.: 7.4 ccm N ( $23^\circ$ , 759 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ . Ber. N 12.28. Gef. N 12.54.

Benzolazo-(2)-*p*-methoxybenzolazo-(4)-phenol-(1),



10 g des eben beschriebenen Monoazokörpers und 7 g Aetznatron wurden in 700 g Wasser gelöst und auf  $-5^\circ$  abgekühlt; hierzu tropfte

<sup>1)</sup> Vgl. Auwers und Orton, Zeitschr. phys. Chem. 21, 355.