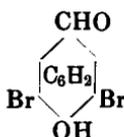


479. C. Paal: Zur Kenntniss des *p*-Oxybenzaldehyds.

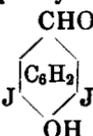
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Im zehnten Jahrgang dieser Berichte theilte H. Herzfeld¹⁾ Untersuchungen über Abkömmlinge des *p*-Oxybenzaldehyds mit und beschrieb u. A. auch Darstellung und Eigenschaften des *m*-Monobrom- und *m*-Monojod-*p*-oxybenzaldehyds.

Bei einer Wiederholung der Herzfeld'schen Versuche fand ich, dass die von dem genannten Chemiker beschriebenen Verbindungen nicht Mono- sondern Disubstitutionsproducte des *p*-Oxybenzaldehyds darstellen. Der Herzfeld'sche Monobrom-*p*-oxybenzaldehyd erwies sich identisch mit dem von Werner²⁾ darge-

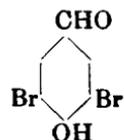
stellten *m*-Dibrom-*p*-oxybenzaldehyd:  und der

vermeintliche Monojod-*p*-oxybenzaldehyd stellte sich als Dijod-

p-oxybenzaldehyd:  heraus.

Den bisher unbekanntem Monobrom-*p*-oxybenzaldehyd erhielt ich durch Bromiren des *p*-Oxybenzaldehyds in Chloroformlösung. Die entsprechende Monojodverbindung fand sich in den Mutterlaugen vom Dijodsubstitutionsproduct.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat werden die genannten halogensubstituirten Aldehyde in die Carbonsäuren übergeführt.

m-Dibrom-*p*-oxybenzaldehyd, 

Herzfeld erhält seinen vermeintlichen Monobrom-*p*-oxybenzaldehyd durch Zusatz von Bromwasser (1 Mol.) zur verdünnt alkoholischen Lösung des *p*-Oxybenzaldehyds (1 Mol.). Die Verbindung fällt krystallinisch aus. Man erhält aber, da der Prozess thatsächlich nach der Gleichung:



verläuft, kaum die Hälfte der theoretisch geforderten Ausbeute. Werner, welcher ohne auf die Untersuchung Herzfeld's Bezug zu

¹⁾ Diese Berichte 10, 2196.

²⁾ Bull. soc. chim. 46, 278.

nehmen, dieselbe Substanz nach der gleichen Methode darstellte und auch die Zusammensetzung des Körpers richtig erkannte, erhielt ihn in weit besserer Ausbeute, da das Brom in richtigem Mengenverhältniss (2 Mol.) angewandt wurde.

Bei Wiederholung der Versuche von Herzfeld und Werner fand ich, dass sich schon auf Zusatz ganz geringer Mengen Bromwasser zur Lösung des *p*-Oxybenzaldehyds ausschliesslich die Dibromverbindung bildet; nach Zusatz von ungefähr 3 Atomen Brom auf 1 Mol. des Aldehyds verliert aber der ausfallende Niederschlag langsam seine Einheitlichkeit. Er wird dann, wie schon Werner fand, mehr und mehr durch Tribromphenol, das seine Entstehung der oxydirenden Wirkung des Bromwassers verdankt, verunreinigt und kann von diesem Nebenproduct nur durch oftmaliges, verlustreiches Umkrystallisiren getrennt werden.

In quantitativer Ausbeute und frei von Nebenproducten erhält man den Dibromaldehyd, wenn man 1 Th. *p*-Oxybenzaldehyd¹⁾ in 4—5 Th. Eisessig löst und dazu die berechnete Menge Brom (2 Mol.), ebenfalls mit Eisessig verdünnt, unter Kühlung langsam hinzugiebt. Die Reaction vollzieht sich unter Erwärmung und ist in kurzer Zeit beendet. Man giesst hierauf in Wasser und krystallisirt die in weissen Nadelchen ausfallende Verbindung aus verdünntem Alkohol um. Der Dibromoxybenzaldehyd wird so in Gestalt schöner, weisser Nadeln vom Schmp. 178—179° erhalten.

(Herzfeld fand den Schmp. bei 179—180°, Werner bei 181°.) Die Verbindung ist geruchlos, nicht unzersetzt destillirbar, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, in heissem Wasser nur spurenweise löslich; dagegen erwies sie sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, Ligroïn ausgenommen, besonders in der Wärme leicht löslich.

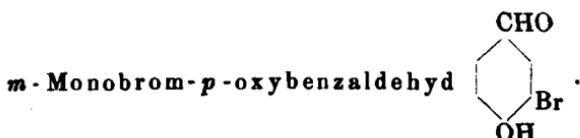
Analyse: Ber. für $C_7H_4Br_2O_2$.

Procente: C 30.00, H 1.43, Br 57.14.

Gef. » » 30.13, » 1.56, » 57.38.

Der Dibrom-*p*-oxybenzaldehyd geht nach Versuchen von Hrn. G. Kromschroder, über welche demnächst berichtet werden soll, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in die bekannte *m*-Dibrom-*p*-oxybenzoësäure über. Durch Verschmelzen des Aldehyds mit Aetzkali wurde in geringer Menge eine krystallisirte, in Wasser lösliche Substanz erhalten, welche die Reactionen der Gallussäure zeigte.

¹⁾ Den Farbenfabriken vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M., sowie Hrn. Prof. Dr. Roser bin ich für Ueberlassung einer erheblichen Quantität des werthvollen *p*-Oxybenzaldehyds zu grossem Dank verpflichtet.



Während sich bei der Bromirung des *p*-Oxybenzaldehyds auf wässrigem Wege ausschliesslich das Dibromsubstitutionsproduct bildet, gelingt die Darstellung der in der Ueberschrift genannten Substanz leicht bei Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel.

1 Th. *p*-Oxybenzaldehyd wird in dem 15fachen Gewicht Chloroform unter Erwärmen gelöst, die Lösung abgekühlt, wobei etwas Aldehyd auskrystallisirt, und nun die berechnete Menge Brom (1 Mol.) in Chloroform gelöst in kleinen Antheilen unter Schütteln und oberflächlicher Kühlung zugegossen. Während der Bromirung scheidet sich ein gelbliches Oel ab, welches allmählich unter Bromwasserstoffentwicklung in eine krystallinische Substanz — den Bromoxyaldehyd — übergeht. Es ist anzunehmen, dass in der öligen Substanz ein Bromadditionsproduct vorliegt, welches sich erst nach und nach in das Substitutionsproduct umwandelt. Es empfiehlt sich daher zur Erzielung guter Ausbeuten, das Bromirungsgemisch vor der weiteren Verarbeitung mindestens einen halben Tag sich selbst zu überlassen. Hierauf filtrirt man den Bromaldehyd ab. Das Filtrat hinterlässt nach dem Verdunsten des Chloroforms ebenfalls eine erhebliche Menge der neuen Verbindung. Behufs vollständiger Entfernung des Chloroforms bringt man das Rohproduct auf porösen Thon, wäscht es dann zur Beseitigung anhängender Bromwasserstoffsäure mit wenig Wasser und krystallisirt es schliesslich mehrmals aus kochendem Wasser um. Hierbei bleiben geringe Mengen eines Nebenproductes ungelöst, welches sich als Dibrom-*p*-oxybenzaldehyd herausstellte.

Die Ausbeute an Monobromoxybenzaldehyd ist so gut wie quantitativ. Er ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aceton, etwas weniger in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol, schwerlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn. Aus heissem Wasser krystallisirt die Substanz in prächtigen, weissen Blättern vom Schmp. 124°, welche nicht unzersetzt destilliren, sich aber mit Wasserdampf etwas verflüchtigen. Die Dämpfe besitzen einen angenehmen Geruch nach Gewürznelken. In festem Zustande ist der Körper geruchlos.

Analyse: Ber. für $C_7H_5BrO_2$.

Procente: C 41.79, H 2.48, Br 39.80.

Gef. » » 41.73, » 2.63, » 39.49, 39.67.

Bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf den gebromten Aldehyd wird das Brom leicht eliminirt. Die Reductionsproducte sind noch nicht näher untersucht worden.

Gegen die Alkoholate des Kaliums und Natriums erweist sich die Verbindung sehr beständig. Erst bei hoher Temperatur konnte ein Ersatz des Broms durch Methoxyl erreicht werden, der aber zugleich mit einer fast vollständigen Zersetzung des Aldehyds einhergehend, sodass nur Spuren von Vanillin auftraten.

Der Bromoxybenzaldehyd löst sich leicht in verdünnten, ätzenden Alkalien.

Das Natriumsalz, $C_6H_3Br(ONa).CHO$, scheidet sich auf Zusatz von conc. Natronlauge zur wässrigen Lösung in weissen, in Methyl- und Aethylalkohol schwer löslichen Nadeln aus. Auch durch Zusatz von Natriumalkoholat zur alkoholischen Lösung des Aldehyds wird das Salz in kleinen, weissen Kryställchen abgeschieden.

Das Silbersalz, $C_6H_3Br(OAg).CHO$, fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur verdünnten, ammoniakalischen Lösung des Aldehyds in concentrisch gruppirten, lichtbeständigen, gelben Nadelchen aus.

m-Brom-*p*-oxybenzaloxim, $C_6H_3Br.(OH).CH:N.OH$.

Zur Darstellung desselben wird *m*-Brom-*p*-oxybenzaldehyd (1 Mol.) in Natronlauge (3 Mol.) gelöst und salzsaures Hydroxylamin in geringem Ueberschuss ($1\frac{1}{2}$ Mol.) hinzugegeben. Die Lösung erhitzt man $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade und fällt nach dem Erkalten das Aldoxim durch Einleiten von Kohlensäure. Der Rest des in Lösung gebliebenen Aldoxims wird durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Wasser, Aether, Alkohol, verdünnten Mineralsäuren und Alkalien. Sie krystallisirt in weissen, zu Drusen gruppirten, bei 135° schmelzenden Nadeln. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_7H_6BrNO_2$.

Procente: C 38.88, H 2.82, Br 37.03.

Gef. » » 38.94, » 2.87, » 36.90.

m-Brom-*p*-oxybenzylidenanilin, $C_6H_3Br(OH)CH:N.C_6H_5$.

Der gebromte Aldehyd und Anilin vereinigen sich unter Wassertritt mit grosser Leichtigkeit zu dem genannten Condensationsproduct. Die Darstellung desselben gelingt sowohl in ätherischer und alkoholischer Lösung, als auch ohne Anwendung eines Lösungsmittels. Mischt man die Componenten in conc. ätherischer Lösung, so scheidet sich in kurzer Zeit die Verbindung in gelblichen, flachen Nadeln ab, welche bei 135° schmelzen und leicht von den üblichen organischen Lösungsmitteln aufgenommen werden.

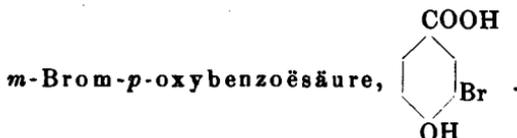
Die Lösungen sind intensiv gelb gefärbt. Die Ausbeute ist quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}BrNO$.

Procente: C 56.52, H 3.62.

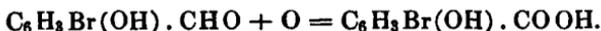
Gef. » » 56.43, » 4.01.

In der Voraussetzung, dass der Ersatz des Broms durch Methoxyl bei dieser und der vorstehend beschriebenen Verbindung glatter als beim Aldehyd selbst verlaufen würde, erhitze ich jene mit Natrium-methylat im zugeschmolzenen Rohr. Die Reaction erfolgte wiederum erst bei hoher Temperatur und wieder fiel die Hauptmenge der Substanz einer tiefgreifenden Zersetzung anheim. Die Benzylidenverbindung lieferte nur Spuren von Vanillin, das Aldoxim nicht einmal diese.



Diese Säure ist in der wissenschaftlichen Literatur noch nicht beschrieben. Hlasiwetz und Barth ¹⁾, welche sie durch Bromiren der *p*-Oxybenzoësäure in wässriger Lösung darzustellen versuchten, erhielten nur Tribromphenol. Nach Hähle, D. R.-P. No. 60637, soll sich die Säure durch Bromiren aus *p*-Oxybenzoësäure und deren Estern in alkalischer und Eisessiglösung darstellen lassen. Ob die so erhaltene Säure analysirt und genauer beschrieben wurde, ist aus dem mir zugänglichen Referat ²⁾ nicht ersichtlich.

Aus dem *m*-Brom-*p*-oxybenzaldehyd entsteht die Säure in guter Ausbeute durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung.



1 Th. Aldehyd wurde in verdünnter Kalilauge (1 Th. KHO und 25 Th. Wasser) gelöst und die berechnete Menge Kaliumpermanganat in 1procentiger Lösung in kleinen Antheilen zugegeben. Die Oxydation vollzieht sich bei Zimmertemperatur und ist nach einigen Stunden vollendet. Aus dem eingeengten Filtrat scheidet verd. Schwefelsäure die Säure krystallinisch ab. Die so erhaltene Substanz ist nicht einheitlich, sondern enthält einen noch nicht näher untersuchten, phenolartigen Körper in geringer Menge, von welchem sich die Säure durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol nur schwierig und mit grossem Verlust trennen lässt. Dagegen gelingt die Reindarstellung der gebromten Säure leicht durch Lösen in soviel Essigäther, dass sie auch in der Kälte darin gelöst bleibt, und Zusatz des 3—4fachen Volumens heissen Lignoëns. Es krystallisirt dann nur Bromoxybenzoësäure in concentrisch gruppirten, weissen, flachen Nadeln vom Schmp. 148°, welche sich in heissem Wasser, Chloroform und Benzol, noch leichter in Eisessig, Essigäther und Alkohol lösen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 134, 276.

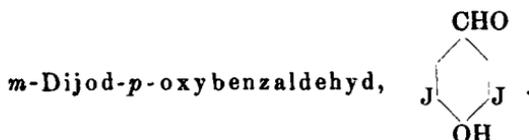
²⁾ Diese Berichte 25, Ref. 352.

Analyse: Ber. für $C_7H_5BrO_3$.

Procente: C 38.71, H 2.30, Br 36.87.

Gef. » » 38.55, » 2.50, » 36.93.

Die ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit Baryumchlorid keine Fällung, Silbernitrat erzeugt einen amorphen, weissen, etwas lichtempfindlichen Niederschlag des Silbersalzes, der sich in heissem Wasser nur schwierig löst und daraus in kurzen Nadelchen krystallisirt.



H. Herzfeld erhielt diese von ihm, wie schon Eingangs erwähnt, fälschlich als Monojod-*p*-oxybenzaldehyd beschriebene Verbindung durch Kochen von 1 Th. *p*-Oxybenzaldehyd mit 2 Th. Jod (1 Mol.), 20 Th. Alkohol und 60 Th. Wasser. Die Ausbeute entspricht, da nur äquimolekulare Mengen Aldehyd und Jod vorhanden waren, nur ungefähr der Hälfte der theoretischen Menge. In quantitativer Ausbeute gewinnt man den Körper, wenn man durch Zusatz von Jodsäure die gebildete Jodwasserstoffsäure wieder zu Jod oxydirt. Auf 6 Th. *p*-Oxybenzaldehyd habe ich 12.5 Th. Jod, 1.1 Th. Jodsäure, 70 Th. Alkohol und 150 Th. Wasser angewandt und die Mischung rückflüssend gekocht. Die Reaction ist nach kurzer Zeit beendet. Der Dijodaldehyd scheidet sich als schweres Krystallpulver ab. In der Mutterlauge ist nur wenig davon gelöst enthalten. Das Rohproduct wurde zur Entfernung von freiem Jod mit schwefliger Säure übergossen und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Der rohe Aldehyd enthält eine geringe Menge eines bräunlichen, amorphen Körpers, welcher den alkalischen Lösungen eine prächtige, violette Färbung verleiht. Durch wiederholtes Umkrystallisiren lässt sich diese Beimengung beseitigen. Der Schmelzpunkt des Aldehyds liegt, wie Herzfeld angegeben, bei 198—199°. Die Verbindung ist fast unlöslich in Wasser, mässig löslich in heissem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Essigäther und verdünnten, ätzenden Alkalien. Auch von warmer Sodalösung wird sie reichlich aufgenommen. Sie ist geruchlos, nicht unzersetzt destillirbar und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Analyse: Ber. für $C_7H_4J_2O_2$.

Procente: C 22.46, H 1.07, J 67.91.

Gef. » » 22.71, 22.17, » 1.26, 1.30, » 68.01, 68.05.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung geht der Aldehyd nach Versuchen von Hrn. F. Mohr glatt in die von Peltzer¹⁾ beschriebene *m*-Dijod-*p*-oxybenzoesäure über.

¹⁾ Ann. d. Chem. 146, 294.



Stellt man den Dijodoxybenzaldehyd nach den Angaben von Herzfeld dar, so entsteht, da es an der zur vollständigen Jodirung nöthigen Menge Jod fehlt, nur annähernd die Hälfte der theoretischen Ausbeute an Dijodaldehyd. Die Mutterlaugen enthalten beträchtliche Mengen des in heissem Wasser leicht löslichen, unveränderten *p*-Oxybenzaldehyds, daneben aber auch in geringer Quantität eine in Alkohol und heissem Wasser lösliche, jodhaltige Substanz, welche den Monojod-*p*-oxybenzaldehyd darstellt. Ich habe diesen Körper noch nicht in vollkommen reinem Zustande gewinnen können. Das einmal aus Wasser umkrystallisirte Gemenge enthielt 34.6 pCt. J, entsprechend einem Gehalt von 67.7 pCt. Jodaldehyd. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gelang es, eine in schönen weissen Blättern vom Schmp. 108° krystallisirende Substanz zu erhalten, welche grosse Aehnlichkeit mit dem vorstehend beschriebenen Bromoxybenzaldehyd zeigt. Sie ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Die Dämpfe besitzen denselben gewürznelkenartigen Geruch wie der gebromte Aldehyd. Die Substanz ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_7H_5JO_2$.

Procente: J 51.21.

Gef. » » 49.73.

Der Körper giebt die charakteristische Aldehydreaction mit fuchsin-schweflicher Säure und vereinigt sich mit Anilin unter Wasserabspaltung zu einem gut krystallisirenden Condensationsproduct.



Diese Verbindung wurde von Mazzara ¹⁾ durch Erwärmen von *p*-Oxybenzaldehyd mit verdünnter Salpetersäure, von Herzfeld ²⁾ durch Nitrirung einer Lösung des Aldehyds in conc. Schwefelsäure dargestellt. Sehr glatt und einfach gestaltet sich die Darstellung dieses Körpers, wenn man 1 Th. *p*-Oxybenzaldehyd in 4 Th. Eisessig löst, dazu etwas mehr als die berechnete Menge Salpetersäure (sp. G. 1.4) giebt und schwach erwärmt. Die Lösung erstarrt nach kurzer Zeit

¹⁾ Jahresber. über d. Fortschr. d. Chem. 1877, S. 617.

²⁾ Diese Berichte 10, 1269.

zu einem aus gelben Nadeln bestehenden Krystallbrei. Den in der Mutterlauge gelösten Nitroaldehyd gewinnt man durch Fällung mit Wasser. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ist die Substanz analysenrein und zeigt die von Mazzara und Herzfeld angegebenen Eigenschaften.

Analyse: Ber. für $C_7H_5NO_4$.

Procente: N 8.38.

Gef. » » 8.52.

Meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. W. Schilling, sage ich für seine eifrige Unterstützung bei dieser Untersuchung besten Dank.

480. William Mc. Pherson: Ueber die Natur der Oxyazokörper.

[Mittheilung aus dem Kent chemical Laboratory der University of Chicago.]
(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. v. Dechen d.)

Trotzdem in den letzten elf Jahren von verschiedenen Seiten über Oxyazoverbindungen gearbeitet worden ist, kann die Frage nach der Constitution dieser Substanzen noch nicht als erledigt betrachtet werden. Goldschmidt glaubt auf Grund seiner mit Schülern publicirten Arbeiten¹⁾ sich berechtigt, den Schluss zu ziehen, dass alle Oxyazokörper Chinonderivate sind²⁾; hiermit stehen aber seine ersten Resultate mit Phenylcyanat im Widerspruch³⁾. Dagegen ziehen Jacobson⁴⁾, Meldola⁵⁾, Noelting und Kostanecki⁶⁾ aus ihren Versuchen den Schluss, dass alle diese Körper wirklich die Constitution besitzen, welche ihr Name ausdrückt.

Man kann die in Rede stehenden Substanzen in zwei Klassen — nämlich in Orthooxyazo- und in Paraoxyazokörper — eintheilen. Es ist nicht ausgeschlossen, ja wie sich unten zeigen wird, sogar sehr wahrscheinlich, dass diese beiden Klassen nicht eine analoge Constitution besitzen.

Um diese Frage von einem ganz anderen Standpunkte, als es bis jetzt geschehen ist, anzugreifen, habe ich auf Vorschlag und unter der Leitung des Hrn. Dr. Nef die Einwirkung von unsymmetrischen monoalkylirten und monoacylirten Derivaten des Phenylhydrazins auf

¹⁾ Goldschmidt und Brubacher, diese Berichte 24, 2300. Goldschmidt und Pollak, diese Berichte 25, 1324.

²⁾ Vergl. Zincke und Bindewald, diese Berichte 17, 3026.

³⁾ Goldschmidt und Rosell, diese Berichte 23, 487.

⁴⁾ Diese Berichte 21, 414.

⁵⁾ Chem. Soc. 53, 460; 55, 603; 59, 710; 63, 923; 65, 834.

⁶⁾ Diese Berichte 23, 3263; 24, 1592, 3977.