

Krystallbrei der Ureidosäure, welche durch Krystallisation aus wenig heissem Wasser in schönen, weissen, concentrisch gruppirten, gefiederten Nadeln vom Schmp.  $102^{\circ}$  erhalten wird. Die Verbindung ist leicht löslich in ätzenden Alkalien, siedendem Wasser, Essigäther und Alkohol, fast unlöslich in Aether und Chloroform. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{12}N_2O_3$ .

Procente: C 57.69, H 5.77, N 13.46.

Gef. » » 57.64, » 5.95, » 13.68.

Versuche, das Silbersalz darzustellen, schlugen fehl. Durch Wechselwirkung zwischen einem Alkalisalz der Ureidosäure und Silbernitrat ist das Salz nicht darstellbar, da es auch in concentrirter Lösung nicht ausfällt. Als wir die wässrige Lösung der Säure mit frisch gefälltem Silbercarbonat erhitzen, zeigte sich keine Einwirkung. Die Ureidosäure besitzt somit nur sehr geringe Acidität.

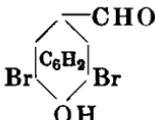
Der Aethylester, durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung der Ureidosäure dargestellt, bildet weisse, bei  $75^{\circ}$  schmelzende Nadelchen.

## 629. C. Paal und G. Kromschröder: Ueber einige Derivate des *m*-Dibrom-*p*-oxybenzaldehyds.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 27. December.)

In einer kürzlich erfolgten Mittheilung <sup>1)</sup> des Einen von uns wurde u. A. gezeigt, dass die von H. Herzfeld <sup>2)</sup> als *m*-Monobrom-*p*-oxybenzaldehyd beschriebene Substanz im Molekül 2 Atome Brom enthält und identisch ist mit dem von Werner <sup>3)</sup> dargestellten *m*-Dibrom-*p*-oxybenzaldehyd. Zur Charakterisirung dieser Verbindung, die bisher nicht näher untersucht wurde, haben wir einige Abkömmlinge derselben dargestellt. Bei der Oxydation geht der Aldehyd glatt in die *m*-Dibrom-*p*-oxybenzoësäure <sup>4)</sup> über. Dem

Aldehyd kommt somit die Constitutionsformel  zu.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2407.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 10, 2196.

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. 46, 278.

<sup>4)</sup> Gazzetta chim. 13, 69; 15, 242.

*m*-Dibrom-*p*-oxybenzylidenanilin,  $C_6H_2Br_2(OH)CH:N.C_6H_5$ .

Der gebromte Aldehyd vereinigt sich mit Anilin sehr leicht zu dem vorstehend genannten Condensationsproduct:  $C_6H_2Br_2(OH).CHO + C_6H_5NH_2 = H_2O + C_6H_2Br_2(OH)CH:N.C_6H_5$ .

Zur Darstellung desselben wird der Aldehyd in heissem Alkohol gelöst, die berechnete Menge Anilin zugegeben und aufgekocht. Die Lösung wird mit Wasser bis zur Trübung versetzt und diese durch Zugabe von etwas Aether wieder beseitigt. Während des Erkaltes scheidet sich das Condensationsproduct nahezu vollständig ab. Es ist in der Wärme leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, Ligroin ausgenommen. Aus alkoholfreien Lösungen krystallisirt der Körper in rothen, derben Krystallen. Aus alkoholischer Lösung erhielten wir ihn in Gestalt von kleinen Tafeln oder Schuppen mit prachtvoller, metallisch-violetter Oberflächenfarbe. Die Färbung ist bedingt durch einen Gehalt an Krystallalkohol. Bei rascher Abscheidung aus diesem Lösungsmittel wird ein Gemenge der schon erwähnten rothen mit den violetten Krystallen erhalten. Erstere verwandeln sich bei längerem Verweilen in der Mutterlauge ebenfalls in die letzteren. Die Krystallalkohol enthaltende Substanz kann durch Krystallisation aus alkoholfreien Lösungsmitteln wieder in die rothe Modification übergeführt werden. Dieselbe Umwandlung findet auch beim Erhitzen der trockenen Verbindung statt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $147^\circ$ . Die Ausbeute ist quantitativ.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_9Br_2NO.C_2H_6O$ .

Procente:  $C_2H_6O$  11.47.

Gef. » » 11.44.

Ber. für  $C_{13}H_9Br_2NO$ .

Procente: Br 45.07, N 3.94.

Gef. » » 45.01, » 4.05.

*m*-Dibrom-*p*-oxybenzyliden-*p*-Toluidin,

$C_6H_2Br_2(OH).CH:N.C_6H_4.CH_3$ ,

wurde wie die vorhergehende Verbindung dargestellt und zeigt auch ähnliche Eigenschaften. Aus alkoholfreien Lösungsmitteln wurde sie in derben, rothen Prismen erhalten. Die durch Krystallisation aus Alkohol gewonnenen Schuppen oder Tafeln besitzen blauen Metallglanz. Schmp.  $157^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{11}Br_2NO.C_2H_6O$ .

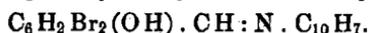
Procente:  $C_2H_6O$  11.08.

Gef. » » 11.09.

Ber. für  $C_{14}H_{11}Br_2ON$ .

Procente: Br 43.35, N 3.79.

Gef. » » 42.96, » 3.91.

*m*-Dibrom-*p*-oxybenzyliden- $\alpha$ -Naphthylamin,

Die Darstellung geschah in angegebener Weise. Das Condensationsproduct krystallisirt schwieriger wie die beiden vorstehend beschriebenen Körper. Aus Alkohol erhielten wir kurze, verwachsene Nadeln von gelblicher Farbe, bei 146° schmelzend, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Substanz verbindet sich nicht mit Alkohol.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{11}Br_2NO$ .

Procente: Br 39.50, N 3.46.

Gef. » » 39.28, » 3.61.

*m*-Dibrom-*p*-oxybenzaloxim,  $C_6H_2Br_2(OH) \cdot CH:N \cdot OH$ .

Dibromoxybenzaldehyd (1 Mol.) wurde in mässig concentrirter Natronlauge (3 Mol.) gelöst und salzsaures Hydroxylamin (1½ Mol.) in concentrirter, wässriger Lösung hinzugegeben. Nach 1—2stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Einwirkung vollendet. Durch Einleiten von Kohlensäure wird das Oxim als weisse Krystallmasse abgeschieden. Der geringe, in Lösung verbliebene Rest des Aldoxims kann durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden.

Durch Krystallisation aus wenig verdünntem Alkohol wurde die Substanz in weissen, kurzen, bei 194° schmelzenden Nadeln erhalten, die sich leicht in Alkohol, Aether und Essigäther lösen.

Analyse: Ber. für  $C_7H_5Br_2NO_2$ .

Procente: Br 54.23, N 4.74.

Gef. » » 54.03, » 4.88.

*m*-Dibrom-*p*-oxybenzoësäure,  $C_6H_2Br_2(OH) \cdot CO_2H$ .

Die Oxydation des Aldehyds vollzieht sich bei Anwendung von übermangansaurem Kali glatt schon in der Kälte. 1 Th. Dibromoxybenzaldehyd wurde in verdünnter Kalilauge (1 Th. Kalihydrat und 50 Th. Wasser) gelöst und die berechnete Menge einprocentiger, wässriger Kaliumpermanganatlösung innerhalb 2 Stunden in kleinen Antheilen unter häufigem Schütteln zugegeben. Nach mehrstündigem Stehen ist die Lösung entfärbt. Beim Ansäuern der vom Braunstein abfiltrirten und eingeeengten alkalischen Lösung fällt die Säure krystallinisch aus und wird durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol in weissen, bei 268° schmelzenden Nadeln gewonnen.

Analyse: Ber. für  $C_7H_4Br_2O_3$ .

Procente: C 28.37, H 1.35, Br 54.04.

Gef. » » 28.04, » 1.43, » 53.68.