

Das Aethylenoxyd ist also keine starke Base; möglicher Weise besitzt es, wie Aether überhaupt, schwache basische Eigenschaften; diese sind aber wegen der Additionsfähigkeit in anderer Richtung nicht leicht zu constatiren<sup>1)</sup>.

Mit Rücksicht auf die basischen Eigenschaften der Nitrile, die von Baeyer und Villiger (a. a. O., S. 3616) besprochen sind, möchte ich darauf aufmerksam machen, dass ich 1889 gezeigt habe (a. a. O., S. 332), dass Propionitril eine stärkere Base als Schwefelharnstoff ist.

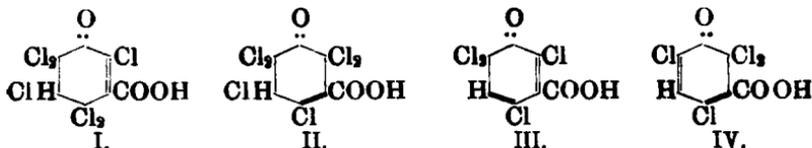
Dundee, University College.

### 608. Heinrich Bilts und Otto Kammann: Chlorirung des *m*-Oxybenzaldehyds.

(Eingegangen am 3. December 1901.)

Gelegentlich einer Darstellung von Trichlor-*m*-oxybenzaldehyd durch andauerndes Chloriren<sup>2)</sup> einer Lösung von *m*-Oxybenzaldehyd in warmem Eisessig wurde statt der feinen, weissen Nadeln des Trichloroxybenzaldehyds ein in derben gelben Krystallen sich reichlich ausscheidender Körper erhalten. Die Analyse ergab, dass ein Pentachlorid von der Formel  $C_7HCl_5O_2$  vorlag — offenbar eine Substanz, die in die Klasse der Zincke'schen Ketochloride gehört. Da die Bildung solcher Ketochloride aus Oxyaldehyden bisher noch nicht bekannt ist, verfolgten wir die gemachte Beobachtung eingehender. In der That ergaben sich neue und unerwartete Resultate.

Dem *m*-Oxybenzaldehyd steht die *m*-Oxybenzoesäure nahe, deren Chlorirung von Zincke und Walbaum<sup>3)</sup> bearbeitet worden ist. Dabei war ausser der schon bekannten Trichlor-*m*-oxybenzoesäure eine Hexachlor-*m*-ketotetrahydrobenzoesäure aufgefunden worden, der auf Grund der Zincke'schen Annahmen — speciell der Annahme, dass die Chinonchloridbildung in Orthostellung eingetreten ist — die Formel I oder II zukommt, d. h. es war ein Dichloradditionsproduct einer Tetrachlor-*m*-ketodihydrobenzoesäure von der Formel III oder IV.

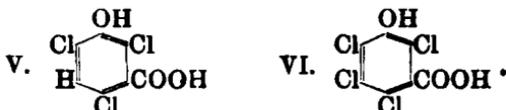


<sup>1)</sup> Baeyer und Villiger, a. a. O., S. 2689.

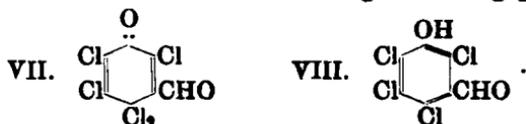
<sup>2)</sup> M. Krause, Diss., Heidelberg 1898.

<sup>3)</sup> Th. Zincke und H. Walbaum, Ann. d. Chem. 261, 228 [1891].

Bei der Reduction der Hexachlor-*m*-ketotetrahydrobenzoesäure mit Stannochlorid war glatt die Trichlor-*m*-oxybenzoesäure V, bei mehrstündigem Kochen mit Alkohol aber die Tetrachlor-*m*-oxybenzoesäure VI erhalten worden.



Der *m*-Oxybenzaldehyd verhält sich nun ganz anders. Zunächst entsteht zwar auch das entsprechende Trichlorsubstitutionsproduct; bei weiterer Einwirkung von Chlor bildet sich aber das Aldehydotrichlorchinondichlorid VII, bei dem sämtliche Wasserstoffatome des Benzolkerns durch Chlor ersetzt sind, und bei dem die Chinonchloridbildung sehr wahrscheinlich in Parastellung vor sich gegangen ist.



Die Aldehydgruppe ist bei der Chlorirung intact geblieben, wie die Bildung eines Monoxims beweist; in den Kern kann das Hydroxylamin nicht eingegriffen haben, da die zum Carbonyl resp. zur  $\text{CCl}_2$ -Gruppe in Orthostellung stehenden beiden Substituenten erfahrungsgemäss eine Oximirung<sup>1)</sup> verhindern. Die Reduction liefert glatt Tetrachlor-*m*-oxybenzaldehyd VIII, dessen Constitution durch eine eingehende Untersuchung seines Verhaltens und seiner Derivate festgestellt werden konnte. Das Aldehydotrichlorchinonchlorid zeigt schliesslich den charakteristischen Geruch der Parachinone, weshalb die  $\text{CCl}_2$ -Gruppe in Parastellung zum Carbonyl anzunehmen ist.

#### Experimenteller Theil.

Den zu den Versuchen nöthigen *m*-Oxybenzaldehyd verdanken wir der Liebenswürdigkeit der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a/M. Das uns gelieferte — ziemlich reine — Rohpräparat wurde nach Auwers durch Destillation unter geringem Drucke leicht gereinigt, wobei eine Ausbeute von etwa 70 pCt. erhalten wurde. Das hellgrau gefärbte Destillat wurde zur Chlorirung verwandt.



Wie in der Einleitung erwähnt worden ist, wurde das Aldehydotrichlorchinondichlorid einmal zufällig bei der Chlorirung von *m*-Oxy-

<sup>1)</sup> Fr. Kehrman, Diese Berichte 21, 3315 [1888].

benzaldehyd erhalten; als zu einer näheren Untersuchung grössere Mengen dargestellt werden sollten, zeigte sich die Schwierigkeit, dass es trotz zahlreicher Versuche nicht wieder zu gewinnen war: es wurde stets nur der Trichlor-*m*-oxybenzaldehyd erhalten. Schliesslich stellte sich heraus, dass die Oxydation zum Chinon und die Einführung der beiden letzten Chloratome nur dann gelingt, wenn nicht wasserfreie Essigsäure, sondern eine etwa 10 pCt. Wasser enthaltende Essigsäure als Lösungsmittel bei der Chlorirung verwandt wird. Nachdem dies erkannt war, machte die Neudarstellung des Körpers keine Schwierigkeiten mehr. In eine Lösung von 30 g *m*-Oxybenzaldehyd in 100 g Eisessig, zu der 10 g Wasser gesetzt waren, wurde bei 80° etwa während zweier Stunden ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet, wobei zweckmässig ein weites Einleitungsrohr benutzt wurde; die Lösung wurde dann unter Chloreinleiten abgekühlt und bis zum nächsten Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde noch zweimal je zwei Stunden auf lebhaft siedendem Wasserbade Chlor eingeleitet; von Zeit zu Zeit wurden einige Tropfen Wasser als Ersatz des verdampften Wassers zugefügt; zwischen den beiden letzten Chlorirungen blieb die Lösung etwa 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Beim Erkalten der Lösung schied sich dann das Aldehydotrichlorchinondichlorid in kurzen, derben, gelbglänzenden Täfelchen aus. Falls ihnen noch feine Nadeln des Trichloroxybenzaldehyds beigemischt waren, was einige Male der Fall war, so wurde noch ein viertes Mal Chlor durch die heisse Lösung geleitet. Aus der Mutterlauge wurden geringe Mengen weniger reinen Productes gewonnen, die entweder durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt oder einer Neudarstellung des Körpers zugesetzt wurden. Die Gesamtausbeute betrug etwa 50 g, d. h. 75 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Das Aldehydotrichlorchinondichlorid krystallisirt am besten aus Eisessig. Es ist auch in Aether, Alkohol, Benzol gut löslich, schwer in Ligroin und Chloroform. Die Krystalle riechen deutlich nach Chinon. Der Schmelzpunkt liegt — am gewöhnlichen langen Thermometer bestimmt — bei 137—138°. Gegen Alkalien und Alkalimetallcarbonate ist das Aldehydotrichlorchinondichlorid sehr unbeständig; die Lösung färbt sich sofort tiefbraun. Auch mit Phenylhydrazin und Anilin tritt unter energischer Reaction tiefgehende Zersetzung ein.

0.2424 g Sbst.: 0.2525 g  $\text{CO}_2$ , 0.0172 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2042 g Sbst.: 0.1287 g AgCl.

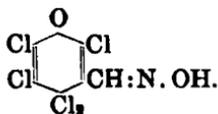
$\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_6$ . Ber. C  $\frac{28.5}{100}$ , H 0.3, Cl 60.3.  
Gef.  $\frac{28.4}{100}$ ,  $\frac{0.7}{100}$ ,  $\frac{60.5}{100}$ .

Kryoskopische Molekelgewichtsbestimmung: In 11.9 g Benzol gaben:

Sbst. . .	0.2316	0.4890	0.7996	1.1353
Depr. . .	0.339 <sup>0</sup>	0.711 <sup>0</sup>	1.126 <sup>0</sup>	1.563 <sup>0</sup>
M . . .	294	289	298	308

Der Formel  $C_7H_2O_2Cl_5$  entspricht das Molekelgewicht 294.5.

Monoxim des Aldehydo-trichlorchinon-dichlorids,

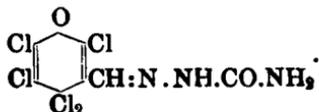


Eine Lösung von 2 g Aldehydotrichlorchinondichlorid in Alkohol wurde bei Zimmertemperatur mit einer alkoholischen Lösung von 1.8 g Hydroxylaminchlorhydrat (4 Mol.) versetzt; durch Zusatz sehr verdünnter Natronlauge wurde die Lösung schwach alkalisch gemacht, wobei die Farbe in braunroth umschlug. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Lösung in Wasser gegossen und die gelbliche, klebrige Ausscheidung mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt: schwach bräunlichgelbe Blättchen, die bei 169° schmolzen. Das Oxim ist in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich.

0.2228 g Sbst.: 0.2198 g  $CO_2$ , 0.0161 g  $H_2O$ . — 0.3197 g Sbst.: 12.6 ccm N (19°, 753 mm). — 0.2662 g Sbst.: 0.6193 g AgCl.

$C_7H_2O_2NCl_5$ . Ber. C 27.1, H 0.6, N 4.5, Cl 57.3.  
Gef. » 26.9, » 0.8, » 4.5, » 57.5.

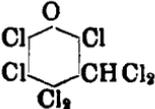
Semicarbazon des Aldehydo-trichlorchinon-dichlorids,



5 g Aldehydotrichlorchinondichlorid wurden in möglichst wenig Alkohol von etwa 80 pCt. gelöst und mit einer concentrirten wässriger Lösung von 2.8 g Semicarbazidchlorhydrat ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) versetzt. Die Lösung färbte sich dabei sofort tiefgelb; nach einiger Zeit krystallisirte das Semicarbazon in schön orangefarbenen, derben, würfelförmigen Kryställchen aus. Das Semicarbazon wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt und schmolz dann bei 202°. Die Ausbeute überstieg 90 pCt.

0.1595 g Sbst.: 0.1585 g  $CO_2$ , 0.0212 g  $H_2O$ . — 0.3168 g Sbst.: 32.4 ccm N (19°, 773 mm).

$C_9H_4O_2N_3Cl_5$ . Ber. C 27.3, H 1.1, N 11.9.  
Gef. » 27.1, » 1.4, » 11.9.

Dichlormethyl-trichlorchinon-dichlorid, 

5 g Aldehydotrichlorchinondichlorid wurden in einem Erlenmeyer-Kölbchen mit 7 g Phosphorpentachlorid gemischt, die Mischung zur Einleitung einer Reaction gelinde erwärmt und dann unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Dabei verflüssigte sich der Kolbeninhalt unter starker Chlorwasserstoffentwicklung zu einer leicht beweglichen, gelben Flüssigkeit, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Nun wurde zur Zersetzung des überschüssigen Phosphorpentachlorids allmählich Wasser zugesetzt. Nach einigen Stunden wurde abfiltrirt und das feste Reactionsproduct aus Eisessig umkrystallisirt. Dabei wurde neben einer geringen Menge eines in Eisessig schwer löslichen Körpers als Hauptproduct der Reaction das Dichlormethyltrichlorchinondichlorid gewonnen, das durch mehrfaches Umkrystallisiren rein erhalten wurde. Es ist in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig leicht löslich, wenig löslich in heissem Wasser. Der Schmelzpunkt der farblosen Krystalle liegt bei 117°.

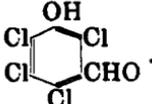
0.2018 g Sbst.: 0.1771 g CO<sub>2</sub>, 0.0082 g H<sub>2</sub>O. — 0.1992 g Sbst.: 0.5728 g AgCl. — 0.1866 g Sbst.: 0.5343 g AgCl.

C<sub>7</sub>HOCl<sub>7</sub>. Ber. C 24.0, H 0.3, Cl 71.1.

Gef. » 23.9, » 0.5, » 71.0, 70.8.

Der in Eisessig schwer lösliche Körper wurde nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Eisessig in weissen, glänzenden Blättchen erhalten, die bei 224° unter Chlorentwicklung schmolzen; er ist in Aether leicht löslich, schwer löslich in Alkohol und in Eisessig. Er ist ein Phosphorsäureester oder Phosphorigsäureester, von dessen näherer Untersuchung Abstand genommen wurde.

Bei der Darstellung dieses Dichlormethyl-trichlorchinondichlorids ist die Chlorirung in der Seitenkette vor sich gegangen; das Chinonsauerstoffatom ist intact geblieben. Dann, wie etwas später gezeigt wird, giebt es bei der Reduction glatt Tetrachlor-*m*-oxybenzaldehyd, bei dem das Kernsauerstoffatom (das Phenolhydroxyl) sicher vorhanden ist.

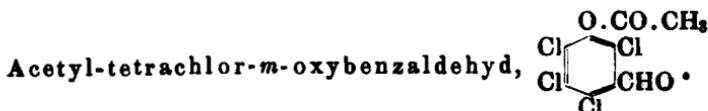
Tetrachlor-*m*-oxybenzaldehyd, 

Aldehydotrichlorchinondichlorid lässt sich durch Reductionsmittel fast quantitativ zum Tetrachlor-*m*-oxybenzaldehyd reduciren. Es wurden 10 g in 100 g Eisessig gelöst und bei 50° mit 18 g Stannochlorid und concentrirter Salzsäure versetzt. Sofort schied sich ein weisser

Krystallbrei aus, der abgesaugt und aus Benzol umkrystallisirt wurde. Es schieden sich dabei farblose Nadelchen ab, die bei 189—190° schmolzen; sie sind in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig leicht, in Ligroïn schwer löslich. In Natronlauge oder Natriumcarbonatlösung lösen sie sich zu einer intensiv gelben Lösung; beim Ansäuern mit Mineralsäuren, auch mit Essigsäure, nicht aber durch Kohlensäure, wird der Tetrachlor-*m*-oxybenzaldehyd wieder gefällt.

0.1854 g Sbst.: 0.2178 g CO<sub>2</sub>, 0.0170 g H<sub>2</sub>O. — 0.2221 g Sbst.: 0.4898 g AgCl.

C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. Ber. C 32.3, H 0.8, Cl 54.6.  
Gef. » 32.0, » 1.0, » 54.5.



Tetrachlor-*m*-oxybenzaldehyd wird durch einstündiges Kochen mit der sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid leicht acetylirt. Das Acetylproduct fällt nach Verdünnen der Lösung mit dem gleichen Volumen Essigsäure auf allmählichen Wasserzusatz in weissen Krystallnadeln aus und wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig leicht gereinigt. Der Schmelzpunkt liegt bei 112°. Das Acetat löst sich leicht in Aether, Alkohol, Eisessig, schwer in Chloroform und Benzol, sehr schwer in Ligroïn.

0.2081 g Sbst.: 0.2713 g CO<sub>2</sub>, 0.0276 g H<sub>2</sub>O. — 0.1662 g Sbst.: 0.3189 g AgCl.

C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. Ber. C 35.8, H 1.3, Cl 47.0.  
Gef. » 35.5, » 1.4, » 46.7.

Tetrachlor-*m*-oxybenzaldehyd-phenylhydrazon,

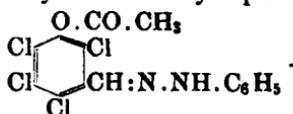


Das Phenylhydrazon entsteht leicht bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf Tetrachlor-*m*-oxybenzaldehyd in essigsaurer Lösung. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig werden gelbe, feine, verfilzte Nadeln in etwa 80 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten. Schmp. 124—125°. Das Phenylhydrazon löst sich in Aether, Eisessig, Benzol leicht, schwerer in Alkohol und Ligroïn. Auch ist es in Natriumhydroxyd- und in Natriumcarbonat-Lösung leicht mit gelber Farbe löslich.

0.2009 g Sbst.: 0.3269 g CO<sub>2</sub>, 0.0443 g H<sub>2</sub>O. — 0.2914 g Sbst.: 20.8 com N (14°, 751 mm).

$C_{13}H_5ON_2Cl_4$ . Ber. C 44.6, H 2.3, N 8.0.  
Gef. » 44.3, » 2.4, » 8.3.

Monoacetat des  
Tetrachlor-*m*-oxybenzaldehyd-phenylhydrazons,

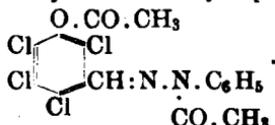


Dies Acetat entstand beim Erwärmen einer essigsäuren Lösung von Acetyltetrachlor-*m*-oxybenzaldehyd mit der berechneten Menge Phenylhydrazin auf etwa 50—60°. Beim Abkühlen schieden sich prächtig glänzende, gelbe Krystalle von Tafelform aus, die bei 188—189° schmolzen. Ausbeute etwa 85 pCt. Das Acetat ist in Aether und Benzol leicht löslich, schwer in Alkohol, sehr schwer in Eisessig und Wasser löslich.

0.1989 g Sbst.: 0.3340 g CO<sub>2</sub>, 0.0482 g H<sub>2</sub>O. — 0.3097 g Sbst.: 19.7 ccm N (17°, 763 mm).

$C_{15}H_{10}O_2N_2Cl_4$ . Ber. C 45.9, H 2.5, N 7.1.  
Gef. » 45.7, » 2.6, » 7.4.

Diacetat des  
Tetrachlor-*m*-oxybenzaldehyd-phenylhydrazons,



Durch einstündiges Kochen des eben beschriebenen Monoacetats mit Essigsäureanhydrid wird auch die Imidogruppe acetyliert. Dasselbe Diacetat entsteht auch bei directer Acetylierung des Tetrachlor-*m*-oxybenzaldehydphenylhydrazons. Das durch Essigsäure- und Wasser-Zusatz langsam ausgefällte Product wurde aus Eisessig umkrystallisirt. Es löste sich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht, schwerer in Ligroin. Die kleinen hellbräunlichen Blättchen schmolzen bei 148°. Beim Erhitzen mit alkoholischer Natriumhydroxyd-Lösung wurden die Acetylgruppen unter Rückbildung von Tetrachlor-*m*-oxybenzaldehydphenylhydrazon abgespalten.

0.4154 g Sbst.: 22.8 ccm N (14°, 748 mm).

$C_{17}H_{12}O_3N_2Cl_4$ . Ber. N 6.4. Gef. N 6.3.

Tetrachlor-*m*-äthoxybenzaldehyd,

$$\begin{array}{c} O.C_2H_5 \\ | \\ Cl \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} Cl \\ | \\ Cl \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} Cl \\ | \\ Cl \end{array} CHO$$

2 g Tetrachlor-*m*-oxybenzaldehyd wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Natriumäthylat versetzt; dabei

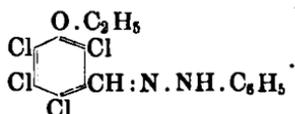
färbte sich die anfangs hellgelbe Lösung dunkler und ein gelbes Natriumsalz schied sich aus. Nun wurden  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Jodäthyl zugesetzt und die Mischung 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Durch Eingiessen der Reaktionsmischung in Wasser und Abkühlen mit einer Kältemischung wurde der gebildete Aether in kurzer Zeit als weisser krystallinischer Niederschlag zur Abscheidung gebracht. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig wurden farblose, feine, verfilzte Nadeln erhalten, die bei  $67-68^{\circ}$  schmolzen. Der Körper ist in Aether, Alkohol und Eisessig leicht löslich. In wässriger Natriumhydroxydlösung ist er unlöslich.

0.1490 g Sbst.: 0.2030 g  $\text{CO}_2$ , 0.0288 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$ . Ber. C 37.5, H 2.1.

Gef. » 37.1, » 2.1.

Tetrachlor-*m*-äthoxybenzaldehyd-phenylhydrazon,



Durch Mischen der essigsäuren Lösung des Tetrachlor-*m*-äthoxybenzaldehyds mit der berechneten Menge Phenylhydrazin und kurzes Erwärmen wird das Phenylhydrazon leicht erhalten. Es schied sich in gelben Blättchen aus, die aus Eisessig zu gelblichen, flachen Täfelchen umkrystallisirt wurden. Schmp.  $111-112^{\circ}$ . Ausbeute 85 pCt. Das Phenylhydrazon löst sich in Aether, Alkohol, Eisessig leicht, schwerer in Benzol.

0.2615 g Sbst.: 17.1 ccm N ( $17^{\circ}$ , 772 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{Cl}_4$ . Ber. N 7.4. Gef. N 7.7.



5 g Tetrachlor-*m*-oxybenzaldoxim wurden in wenig Alkohol gelöst und die Lösung mit einer wässrigen Lösung von 2.3 g Natriumhydroxyd (3 Mol.) versetzt; dazu wurde die Lösung von 2 g Hydroxylaminchlorhydrat ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) gesetzt und die Mischung zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; dabei schlug die dunkelgelbe Färbung der Lösung in blassgelb um. Aus der verdünnten Lösung wurde das Oxim durch vorsichtiges Neutralisiren mit Essigsäure als voluminöser weisser Niederschlag gefällt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol wurden feine weisse Nadelchen vom Schmp.  $194-195^{\circ}$  erhalten. Das

Oxim ist in Aether, Alkohol und Chloroform leicht löslich, etwas schwerer in Benzol.

0.8414 g Sbst.: 15.5 ccm N (14.0°, 768 mm).

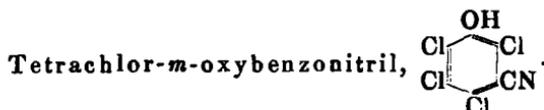
$C_7H_3O_2NCl_4$ . Ber. N 5.1. Gef. N 5.8.



1 g des eben beschriebenen Oxims wurde mit 15 g Essigsäureanhydrid drei Stunden gekocht. Die braune Lösung wurde mit verdünnter Essigsäure und zuletzt mit Wasser versetzt, worauf ein röthlich-weisser Krystallbrei ausfiel. Beim Umkrystallisiren aus Eisessig wurden feine, glänzende, schwach röthlich schimmernde Nadelchen erhalten, die zu Büscheln vereinigt waren. Schmelzpunkt 145—146°. Das Nitril ist in Aether, Alkohol, Eisessig gut löslich.

0.3436 g Sbst.: 13.4 ccm N (13.0°, 757 mm).

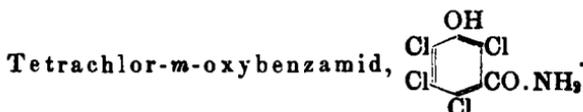
$C_9H_3O_2NCl_4$ . Ber. N 4.7. Gef. N 4.6.



1 g der eben beschriebenen Acetylverbindung wurde mit 4 ccm 4-proc. alkoholischer Natriumäthylatlösung (= 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Atomen Natrium) eine halbe Stunde gekocht. Auf Zusatz von Wasser löste sich das ausgeschiedene Natriumsalz; beim Ansäuern dieser Lösung mit verdünnter Schwefelsäure fiel das Tetrachlor-*m*-oxybenzonitril als weisser, flockiger Niederschlag aus, der aus viel Benzol umkrystallisirt wurde; es schieden sich gelblich-weiße, unregelmässige Blättchen vom Schmelzpunkte 219—220° ab, die in Alkohol leicht löslich waren, schwerer löslich in Benzol, sehr schwer löslich in Ligroin.

0.3266 g Sbst.: 16.2 ccm N (15.0°, 751 mm).

$C_7HONCl_4$ . Ber. N 5.5. Gef. N 5.7.



Je 2 g Tetrachlor-*m*-oxybenzonitril wurden mit 15 ccm 10-proc. Salzsäure im Rohre 6 Stunden auf 200° erhitzt. Die aus langen, farblosen Nadeln bestehende Krystallmasse wurde aus Eisessig umkrystallisirt. Schmelzpunkt 260—261°. Dieses Säureamid ist

in Aether, Alkohol, verdünnter heisser Salzsäure leicht, schwer in Eisessig löslich.

0.8011 g Subst.: 13.8 cam N (18.0°, 768 mm).

$C_7H_3O_2NCl_4$ . Ber. N 5.1. Gef. N 5.3.



Die Verseifung des eben beschriebenen Säureamids gelang uns schwer nach der Bouveault-Gattermann'schen Methode<sup>1)</sup>. Je 1 g Säureamid wurden in etwa 80 g 50-procentiger Schwefelsäure gelöst und die Lösung zum gelinden Sieden erhitzt. Mit Hilfe einer feinen Glasrohrspitze, die bis zum Boden in die Schwefelsäurelösung eintauchte, wurde das doppelte der theoretischen Menge Natriumnitrit in 5-procentiger Lösung sehr langsam einfließen gelassen. Nach Beendigung der Reaction schied sich beim Erkalten der Lösung fast quantitativ eine weisse Krystallmasse aus, die aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt wurde; es entstanden glänzende, weisse, zu Büscheln vereinigte Nadelchen, die bei 172° schmolzen. Ihrem ganzen Verhalten nach ist diese Säure identisch mit der von Zincke erhaltenen Tetrachlor-*m*-oxybenzoësäure. Dieselbe Säure wurde auch durch directe Oxydation des Tetrachlor-*m*-oxybenzaldehyds — allerdings in mässiger Ausbeute — erhalten. 1 g Aldehyd wurde mit Natronlauge und Wasser gelöst und die siedende Lösung tropfenweise mit dem Anderthalbfachen der berechneten Menge Kaliumpermanganat in Lösung versetzt. Nachdem schliesslich noch einige Minuten gekocht war, wurde mit etwas Alkohol entfärbt, filtrirt, angesäuert und ausgeäthert. Der Rückstand, den der Aetherauszug gab, wurde aus heisser, verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und schmolz dann, ebenso wie die aus dem Säureamid erhaltene Säure, bei 172°.



Ein Gemisch von 4 g Tetrachlor-*m*-oxybenzaldehyd und 6 g Phosphorpentachlorid (= 2 Mol.) wurde in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen unter Umschütteln in einem Wasserbade zur Einleitung der Reaction schwach erwärmt. Als die Chlorwasserstoffentwicklung, welche die Reaction begleitete, nachliess, wurde das Gemisch noch etwas erwärmt und schliesslich nach Abkühlung mit Wasser zerlegt. Die weisse Ausscheidung wurde aus Eisessig umkrystallisirt, wobei

<sup>1)</sup> L. Gattermann, diese Berichte 32, 1118 [1899].

farblose, quadratische Säulen mit abgestumpften Pyramiden an den Enden erhalten wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 86—87°. Die Substanz ist in Eisessig, Aether, Alkohol, Benzol, Ligroin, Chloroform und Aceton leicht löslich. Wenn das Tetrachlor-*m*-oxybenzalchlorid aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt wird, erhält man zuweilen weisse, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei 66—68° schmelzen. Diese Nadelchen verwitern beim Stehen an der Luft und zeigen nach einigem Stehen im Vacuumexsiccator den Schmelzpunkt 86—87°. Eine Krystallwasserbestimmung zeigte, dass diese Krystalle 3 Molekeln Wasser enthalten.

1.6057 g Subst.: 0.2298 g H<sub>2</sub>O (im Vacuumexsiccator abgegeben).

C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>O + 3 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 14.6. Gef. H<sub>2</sub>O 14.3.

Die Analyse des Tetrachlor-*m*-oxybenzalchlorids ergab folgende Werthe:

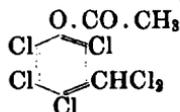
0.1718 g Subst.: 0.1658 g CO<sub>2</sub>, 0.0156 g H<sub>2</sub>O. — 0.1744 g Subst.: 0.4764 g AgCl.

C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>O. Ber. C 26.8, H 0.6, Cl 67.6.

Gef. » 26.3, » 1.0, » 67.5.

Dasselbe Tetrachlor-*m*-oxybenzalchlorid konnte leicht durch Reduction des oben beschriebenen Dichlormethyltrichlorchinondichlorids erhalten werden. Die Reduction wurde mit Stannochlorid und Chlorwasserstoffsäure in Eisessiglösung in derselben Weise durchgeführt, wie beim Aldehydotrichlorchinondichlorid beschrieben ist. Dadurch ist bewiesen, dass im Dichlormethyltrichlorchinondichlorid das Chinonsauerstoffatom noch intact ist, und dass bei seiner Gewinnung aus dem Aldehydotrichlorchinondichlorid das Aldehydsauerstoffatom durch zwei Chloratome ersetzt ist.

Acetat des Tetrachlor-*m*-oxybenzalchlorids,



2 g Tetrachlor-*m*-oxybenzalchlorid wurden mit 5 g Essigsäureanhydrid eine Viertelstunde gekocht; das Acetat wurde nach Zusatz von Essigsäure mit Wasser gefällt und aus Eisessig umkrystallisirt. Es entstanden wohlausgebildete, farblose Doppelpyramiden vom Schmelzpunkte 80—81°.

0.1594 g Subst.: 0.3842 g AgCl.

C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>. Ber. Cl 59.7. Gef. Cl 59.6.

Die Reaction soll auf andere Aldehyde ausgedehnt werden.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.