

659. Ad. Claus und Max Erler: Ueber Bromderivate der Diphensäure.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 13. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner).

In der Kälte wirkt Brom auf die Diphensäure nur äusserst langsam ein. Bei unseren Versuchen, in denen wir die Ingredientien theils trocken zusammenrieben, theils mit Wasser zugleich schüttelten, theils endlich Brom in statu nascendi, aus Kaliumbromat und Bromwasserstoff entwickelt, zur Anwendung brachten, ging die Diphensäure stets unverändert als Product hervor. Dennoch findet eine allmähliche Umsetzung statt, denn als Gemenge von Brom und Diphensäure in geschlossenen Gefässen etwa 3 Monate lang bei mittlerer Sommertemperatur sich selbst überlassen waren, da konnte aus dem Product die eine der unten beschriebenen Bromverbindungen — das Monobromdiphensäuredibromid — in Menge von etwa 7 bis 8 pCt. der sich berechnenden Ausbeute isolirt werden. In der Wärme erfolgt die Einwirkung des Broms dagegen leicht, schon bei 60° C., und man erhält dabei je nach Umständen verschiedene gebromte Producte. Kurz und im Grossen und Ganzen zusammengestellt sind die Resultate einer Reihe von uns systematisch bei verschiedenen Temperaturen und mit wechselnden Mengen Brom angestellter Versuche¹⁾ die folgenden: Wendet man weniger als 4 Atome Brom auf 1 Mol. Diphensäure an, so bleibt in jedem Fall ein Theil der Diphensäure unangegriffen. Erhitzt man das Gemenge von 1 Mol. Diphensäure und 2 Mol. Brom einige Tage bei gemässigt gehaltener Temperatur, etwa auf 80° bis 100° C., so werden wesentlich zwei Producte erhalten: Eine Monobromdiphensäure und das Dibromid dieser Säure. Wird die Temperatur höher gesteigert, so tritt das Bromdiphensäuredibromid zurück zu Gunsten einer nun auftretenden Dibromdiphensäure. Die letztere beobachtet man zuerst von etwa 125° C. an, beim Erhitzen auf 150—180° C. erhält man meist Gemische aller drei Bromderivate. Wenn dagegen einige Zeit auf 200° C. oder höher erhitzt war, dann werden Gemenge von nur Monobromdiphensäure und Dibromdiphensäure erhalten. — Die drei Verbindungen sind übrigens im Ganzen leicht zu reinigen und auch von einander zu trennen. Alle drei sind in kaltem Chloroform nur sehr wenig löslich; daher kann man sie von den anhängenden harzigen Nebenproducten, die immer bei der Reaction entstehen und die von

¹⁾ Die näheren Angaben finden sich: Erler, Inaug.-Dissert., Freiburg i. Br., 1885.

diesem Lösungsmittel leicht aufgenommen werden, einfach und bequem befreien. Das Bromdiphensäuredibromid ist in kaltem Alkohol so gut wie ganz unlöslich und wird auch von kochendem Alkohol in nur geringer Menge gelöst, während die beiden andern Bromderivate gerade in Alkohol leicht löslich sind. Die Trennung der Monobromdiphensäure und der Dibromdiphensäure geschieht am besten mit Hilfe der Baryumsalze, von denen das der ersteren Säure in Wasser, auch in heissem recht schwer löslich ist, während sich das der dibromirten Säure leicht in Wasser löst.

Monobromdiphensäure, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{Br}\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{---CO}_2\text{H} \end{matrix}$. Sie ist in Alkohol, in Aether und Eisessig leicht löslich, in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff dagegen nur wenig löslich. In kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich und auch von kochendem Wasser wird sie nur in unbedeutenden Mengen aufgenommen; dagegen scheint sie in manchen Salzlösungen auffallend löslich, scheidet sich wenigstens nur sehr schwierig aus denselben aus. In deutlicher Form von Krystallen erhält man sie nur aus heisser Essigsäurelösung und in geringen Mengen aus kochendem Wasser, und zwar bildet sie regelmässig ausgebildete, wenn auch kleine, nadelförmige Prismen. Aus der alkoholischen oder ätherischen Lösung hinterbleibt sie in harten unregelmässigen Krystallkrusten, die beim Zerreiben ein blendend weisses Pulver geben. Die Monobromdiphensäure schmilzt bei 235 bis 236° C. (uncorr.), ohne sich zu zersetzen. Mit Wasserdämpfen scheint sie nicht flüchtig, und sublimirt nur schwer und unter beträchtlicher Zersetzung. Man erhält dabei in geringer Menge ein Sublimat als dünnen, weissen Beschlag, welches das Anhydrid der Säure zu repräsentiren scheint. Sein Schmelzpunkt liegt um einige Grade niedriger, als der der Säure, und es zeigt sich beim Erwärmen mit Alkohol in diesem schwer löslich. Aus der durch längeres Erwärmen erzielten alkoholischen Lösung erhält man dann wieder die unveränderte Säure. Die zum Trocknen auf 130° C. — jedoch ohne Gewichtsverlust — erhitzte Säure gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{BrO}_4$
	I.	II.	
C	52.08	52.11	52.33 pCt.
H	3.04	2.89	2.80 >
Br	24.70	24.76	24.92 >

Von Salzen haben wir die folgenden dargestellt und untersucht.

Das neutrale Natronsalz ist ungemein leicht löslich in Wasser und trocknet zu einer farblosen, glasartigen, durchsichtigen Masse ein, die endlich spröde und rissig wird und sich dann zu einem

weissen Pulver zerreiben lässt. Auch in Weingeist ist das Salz löslich und kann aus der wässrigen Lösung durch Zusatz von Alkohol nicht gefällt werden, in absolutem Alkohol ist es dagegen unlöslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_7BrO_4Na_2$
Na	12.41	12.60 pCt.

Das saure Natronsalz kann ebenfalls nur durch vollkommenes Eintrocknen seiner Lösung in fester Form erhalten werden. Es bildet so ebenfalls zuerst eine farblose, glasige Masse, die sich, wenn vollständig ausgetrocknet, zu einem äusserst hygroskopischen Pulver zerkleinern lässt.

Das neutrale Baryumsalz, $C_{14}H_7BrO_4Ba + 3H_2O$, ist, wie schon oben erwähnt, durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet; dabei ist es in heissem Wasser nicht viel mehr löslich, als in kaltem, so dass man es aus seiner Lösung nur durch Abdampfen oder Eindunsten erhält. Es krystallisiert in schlanken, beiderseits scharf zugespitzten Nadeln, die sich beim Trocknen zu einem wolligen Filz zusammenpressen.

	Gefunden	Ber. f. $C_{14}H_7BrO_4Ba + 3H_2O$
H_2O	10.32	10.5 pCt.
	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_7BrO_4Ba$
Ba	29.91	30.0 pCt.

Das neutrale Silbersalz, durch doppelte Umsetzung aus dem neutralen Natronsalz dargestellt, ist ein weisses, voluminöses Pulver, in Wasser fast unlöslich, das sich am Sonnenlicht schnell braun färbt.

	Gefunden	Berechnet
Ag	40.12	40.37 pCt.

Das neutrale Kupfersalz wurde durch Neutralisieren der Säure mit Kupfercarbonat und wiederholtes Auskochen mit viel Wasser dargestellt; das Salz ist in Wasser schwer löslich — es braucht gewiss über 500 Theile kochenden Wassers zu seiner Lösung und scheidet sich beim Eindampfen dieser Lösung in Form eines unkrystallinischen Pulvers aus. Nach dem Trocknen ist dasselbe äusserst fein, zart und locker und von hellgrüner Farbe.

	Gefunden	Berechnet
Cu	14.47	14.07 pCt.

Der Diäthylester der Monobromdiphenylsäure wurde durch Behandeln der Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit salzsaurem Gas dargestellt. Er wurde erhalten als eine dickflüssige, gelbliche, zähe Flüssigkeit, die keine Neigung zeigte zu krystallisieren und auch beim mehrtägigen Stehen im Eisschrank nicht erstarrte. Jetzt, nach anderthalbjährigem Stehen ist die ganze Masse durchaus krystallinisch erstarrt. Nach dem Abwaschen mit etwas kaltem Alkohol und dem Abpressen zeigen die Krystalle den Schmelzpunkt $65^{\circ}C$. (uncorr.) —

Die Analyse, welche noch mit dem nicht erstarrten Oel ausgeführt worden ist, ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_7BrO_4(C_2H_5)_2$
C	57.03	57.29 pCt.
H	5.05	4.51 „

Das Monobromdiphensäuredibromid, $C_{12}H_7Br.(CO_2H)_2.Br_2$, scheint immer zugleich mit der einfach bromirten Säure gebildet zu werden. Unsere Versuche, durch entsprechendes Erhitzen der fertiggebildeten Monobromdiphensäure mit Brom diese in das Dibromid überzuführen, haben uns belehrt, dass, man mag es anfangen, wie man will, dabei immer nur sehr geringe Mengen des Dibromides, die eben nur zu seiner Nachweisung hinreichen, gebildet werden. — Bei der directen Bromirung der Diphensäure unter geeigneten Umständen (2 Moleküle Brom, 1 Molekül Säure 8 Tage lang im geschlossenen Rohr auf 100^0 C. erhitzt) können bis zu 15 pCt. der in Arbeit genommenen Diphensäure in dieses Dibromid übergeführt und als solches erhalten werden. — Rein erhalten wird die Substanz sehr leicht durch 2—3maliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol, in dem sie, wie schon erwähnt, recht schwer löslich ist. Sie krystallisirt beim Erkalten einer solchen Lösung in schönen, farblosen, glänzenden Nadelchen, die bis auf $150-160^0$ C. erhitzt werden können, ohne an Gewicht zu verlieren oder sich überhaupt zu verändern. — Im Haarröhrchen weiter erhitzt, fangen sie oberhalb 200^0 C. an sich weiter zu bräunen und schmelzen unter Zersetzung etwa bei 256^0 C. (uncorr.). Noch leichter erfolgt die Zersetzung des Dibromids, wenn es im geschlossenen Rohr unter Druck erhitzt wird. Hier genügt es schon, eine Temperatur von gegen 200^0 C. einige Stunden andauern zu lassen, um es vollständig zur Zersetzung zu bringen. Beim Oeffnen der erkalteten Röhren entweichen unter starkem Druck Kohlensäure und Bromwasserstoffsäure, während neben verharzten Producten hauptsächlich Dibromdiphensäure¹⁾ entstanden ist. — Das Bromdiphensäuredibromid ist ausgezeichnet durch die geringe Löslichkeit, die es den meisten Lösungsmitteln gegenüber zeigt. Von den wässrigen Lösungen der Alkalien und deren kohlensauren Salzen wird es leicht aufgenommen, offenbar unter Bildung von Salzen. Diese Lösungen sind aber nur sehr wenig beständig, sie zersetzen sich namentlich beim Erwärmen schnell, indem Brommetall und dibromdiphensaure Salze¹⁾ entstehen. Bei weitem beständiger zeigt sich das Bromid gegen Säuren, mit denen es lange, ohne eine Veränderung zu erleiden, gekocht werden kann. — In concentrirter Schwefelsäure und namentlich in rauchender Salpetersäure löst es sich beim Erwärmen in reichlichen Mengen auf; durch Wasser wird es aus

¹⁾ Die bequemste Methode zur Darstellung von Dibromdiphensäure.

diesen Lösungen unverändert wieder abgeschieden. Aus der Lösung in Salpetersäure krystallisirt es beim Erkalten in besonders schönen und grossen Nadeln. — Beim längern Erhitzen mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure entwickeln sich bromhaltige Dämpfe, und es entsteht ein Nitroproduct, das bis jetzt jedoch noch nicht weiter untersucht ist. — Das Monobromdiphensäuredibromid besitzt trotz seiner geringen Löslichkeit einen äusserst unangenehmen, intensiv bitteren Geschmack, wie er allen Diphensäurederivaten, mit Einschluss dieser Säure selbst, eigen ist. — Die Analyse des reinen Dibromids ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_9O_4Br_3$
	I.	II.	
C	35.07	34.79	34.93 pCt.
H	2.19	2.35	1.87 »
Br	49.77		50.00 »

Von Salzen des Monobromdiphensäuredibromids haben wir nur das neutrale Natriumsalz, $C_{14}H_7Br.(CO_2Na)_2.Br_2$, dargestellt. Es gelingt dieses in der Weise, dass man das Dibromid mit kohlensaurem Natron in möglichst wenig Wasser bei 50—60° C. neutralisirt und dann die Lösung über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten lässt. Das Salz krystallisirt dabei in schönen, seidenglänzenden Blättchen aus. Diese Krystalle enthalten kein Krystallwasser und sind in Wasser und Weingeist leicht löslich; sobald man ihre Lösung kocht, tritt Zersetzung in dem angegebenen Sinne ein, und man erhält nun nach dem Uebersäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat einen dicken Niederschlag von Bromsilber. — Die Analyse des Natronsalzes hatte folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_7Br_3O_4.Na_2$
Na	8.55	8.78 pCt.

Dibromdiphensäure, $C_{12}H_6Br_2.(CO_2H)_2$, ist in Alkohol, Aether und in Eisessig leicht löslich und krystallisirt aus den beiden erstern Lösungsmitteln nur in undeutlichen krystallinischen Krusten, aus Eisessig dagegen in glänzenden, kleinen Nadeln. In kaltem Wasser ist sie fast gar nicht, in kochendem Wasser nur wenig löslich, und ebenso wird sie von Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton etc. auch beim Erwärmen nur in untergeordneten Mengen aufgenommen. Sie ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und schmilzt bei 245° C. (uncorr.) ohne Zersetzung. Sie sublimirt nur sehr schwierig und nur unter Zersetzung auch bei Zuhülfenahme eines luftverdünnten Raumes. Die geringen Mengen des dabei zu erhaltenden Sublimates scheinen das Anhydrid der Säure zu repräsentiren. — Die Krystalle der gereinigten Dibromdiphensäure, sowohl aus Alkohol, wie aus Essigsäure krystallisirt, sind wasserfrei. Bei ihrer Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	41.79	41.89	42.00 pCt.
H	2.54	2.41	2.00 »
Br	39.82		40.00 »

Auch die Alkalisalze der Dibromdiphensäure, und zwar die neutralen, wie die sauren, sind durch ihre grosse Löslichkeit charakterisirt. Sie sind nicht in krystallisirtem Zustande zu erhalten, vielmehr trocknen ihre Lösungen zu durchsichtigen, glasigen Massen ein, die später spröde werden, Risse bekommen und sich dann leicht zu einem höchst hygroskopischen Pulver zerreiben lassen.

Dibromdiphensaurer Kalk, $C_{12}H_6Br_2 \cdot (CO_2)_2Ca + 3H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in schuppigen Blättchen, die an der Luft bald einen Theil ihrer 3 Moleküle Krystallwasser verlieren.

	Gefunden	Ber. für $(C_{14}H_6Br_2O_4Ca + 3H_2O)$
H ₂ O	10.68	10.97 pCt.
	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_6Br_2O_4Ca$
Ca	7.92	8.13 pCt.

Dibromdiphensaures Blei, durch doppelte Umsetzung aus dem Kalksalz mit Bleiacetat dargestellt, fällt als ein weisses, schweres nur in sehr viel heissem Wasser lösliches Pulver. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung scheidet es sich in äusserst feinen, mikrokrySTALLINISCHEN Partikelchen ab.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_6Br_2O_4Pb$
Pb	33.94	34.21 pCt.

Das dibromdiphensaure Silber fällt aus den Lösungen der neutralen Salze durch salpetersaures Silber als weisser Niederschlag, der in Wasser bedeutend leichter löslich ist, als das Silbersalz der Monobromdiphensäure, jedoch aus dieser Lösung nicht krystallisirt erhalten wird. Nach dem Trocknen bildet das Salz ein voluminöses, trockenes Pulver, dessen Analyse folgende Zahlen ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_6Br_2O_4Ag_2$
Ag	34.99	35.18 pCt.

Der Diäthyläther der Dibromdiphensäure, nach der gewöhnlichen Methode durch Einleiten von salzsaurem Gas in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt, wurde zuerst als eine butterartige Masse abgeschieden, in der sich nach und nach immer mehr krystallinische Gebilde ablagerten. Durch passendes Reinigen, namentlich durch fractionirtes Fällen der alkoholischen Lösung mit wenig Wasser, wobei sich zuerst schmierige, ölig bleibende Producte ausscheiden, erhält man den Ester in fester, krystallisirter Form. Sein Schmelzpunkt wurde zu 105—106° C. (uncorr.) bestimmt.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_6Br_2O_4(C_2H_5)_2$
C	46.94	47.37 pCt.
H	3.98	3.51 »

Offenbar ist die vorstehend beschriebene Dibromdiphensäure nicht identisch mit der von Ostermayer¹⁾ aus dem Bibromphenanthrenchinon durch Oxydation erhaltenen Säure gleicher Zusammensetzung. Ostermayer's Säure schmilzt bei 295° C., ihr Kalksalz und Barytsalz sind in Wasser schwer löslich und ihr Diäthylester ist eine ölige Flüssigkeit. Beide Säuren bedürfen zu ihrer Definition noch des eingehenderen Studiums, und da ich dieses eben wieder aufnehmen lasse, so sehe ich davon ab, vorläufige Bezeichnungen für dieselben anzuwenden.

Bei der trockenen Destillation mit Kalkhydrat entstehen, wie zu erwarten war, aus der einfachgebromten sowohl, wie aus der zweifachgebromten Diphensäure als fassbare Producte nur die entsprechenden gebromten Diphenylenketone. Gebromte Derivate des Diphenyls zu erhalten, welche eventuell zu einem Aufschluss über die Frage nach der Stellung der Bromatome in unseren Bromdiphensäuren führen könnten, — ist uns bis jetzt nicht, auch nicht bei der Destillation der Säuren mit Natronkalk, gelungen. Doch sind die Versuche noch nicht abgeschlossen.

Monobromphenylenketon, $C_{12}H_7Br.CO$. Zu seiner Darstellung aus der Monobromdiphensäure durch Destillation mit Kalk muss vorsichtig verfahren werden, weil sonst leicht eine Entbromung stattfindet, doch werden auch beim vorsichtigsten Arbeiten nie mehr als 10 pCt. der berechneten Ausbeute erhalten. Der bei weitem grösste Theil des Materials fällt einer Verkohlung anheim. — Aus dem in Form eines gelben, amorphen Ansatzes von wachsähnlicher Consistenz erhaltenen Rohproduct wird die Verbindung durch Waschen mit kaltem Alkohol und nachheriges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol leicht rein erhalten. Sie bildet dann zarte, hellgelbe Blättchen, deren Schmelzpunkt constant 122° C. (uncorr.) ist. — In kaltem und heissem Wasser ist das Monobromdiphenylenketon fast unlöslich, auch in kaltem Alkohol löst es sich nur wenig, dagegen leicht in heissem Alkohol, in Aether, Benzol, Xylol etc. Die Verbindung sublimirt unzersetzt und sehr leicht zu äusserst zarten, hellgelben, verfilzten Nadeln. Mit Natriumdisulfit konnte keine krystallisirte Verbindung erhalten werden. — Die Analysen des gereinigten Präparates ergaben folgende Zahlen:

¹⁾ Diese Berichte VII, 1091.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_7Br \cdot CO$
C	59.97	60.23 pCt.
H	3.20	2.70 „
Br	30.61	30.88 „

Bei der trockenen Destillation mit dem vielfachen Gewicht Zinkstaub lieferte unser Präparat eine gute Ausbeute an Fluoren, das beim Sublimiren in den charakteristischen schwachbläulich fluorescirenden Blättchen mit dem Schmelzpunkt $111^{\circ} C.$ (uncorr.) erhalten wurde.

Die Dibromdiphensäure bildet bei der Destillation mit Kalkhydrat in ganz analoger Weise und auch in annähernd gleicher Ausbeute

Dibromdiphenylenketon, $C_{12}H_6Br_2 \cdot CO$. Dasselbe ist in seinen Löslichkeitsbeziehungen dem oben beschriebenen Monobromketon vollkommen entsprechend. Es krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in dünnen, hellgelben Blättchen und sublimirt sehr leicht und unzersetzt zu zolllangen, dünnen, weingelben Nadeln, welche ebenso, wie die zuerst erwähnten Krystalle constant bei $133^{\circ} C.$ (uncorr.) schmelzen. — Namentlich beim Erwärmen entwickelt es — ebenso wie die Monobromverbindung — einen angenehmen Geruch nach unreifen Orangen.

Elementaranalyse muss noch vorbehalten bleiben. Eine Brombestimmung führte zu folgendem Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_6Br_2O$
Br	47.26	47.34 pCt.

Freiburg i. Br., im December 1886.

660. C. Paal und C. W. T. Schneider: Synthese von Pyrrol-derivaten.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 16. December.)

Vor Kurzem berichteten wir¹⁾ über die Einwirkung von *o*-Amidophenol und *m*-Amidobenzoësäure auf das Acetonylacetone, die sich mit letzterem unter Wasserabspaltung zu Pyrrol-derivaten vereinigen.

In der Folge haben wir noch andere Verbindungen, die einen Amidrest im Molekül enthalten, sowohl auf das eben erwähnte Doppelketone, wie auch auf den Acetophenonacetessigester einwirken lassen.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 558.