

trirter Schwefelsäure löst, die berechnete Menge Natriumnitrit hinzugefügt und unter guter Kühlung vorsichtig mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt. Die Lösung wird hierauf zum Sieden erhitzt, worauf sich die Oxysäure schwach gelb gefärbt abscheidet. Aus Alkohol erhält man sie in farblosen krystallinischen Flocken, die in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich sind. In kalter Soda ist sie löslich und wird durch Säure wieder gefällt. Bei 360° schmilzt sie noch nicht.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8O_3$
C	65.55	65.85 pCt.
H	5.27	4.88 »

Das durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat dargestellte Kalksalz ist in Wasser leicht löslich, wird aber durch Alkohol gefällt. Bei 150° getrocknet ergab die Substanz

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_7O_3)_2Ca$
Ca	10.54	10.93 pCt.

b-Acetyloxy- $\alpha$ -truxillsäure,  $[C_9H_7(OC_2H_3O)O_2]^2$ . Aus der Säure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnen, krystallisiert aus Eisessig in büschelförmig vereinten Nadeln, die bei 244° schmolzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{10}O_4$
C	63.37	64.08 pCt.
H	5.10	4.85 »

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

#### 415. A. Oelker: Ueber einige Derivate des Brompiperonals.

(Eingegangen am 1. August.)

Im Anschluss an die Arbeiten von C. Liebermann und F. Haber<sup>1)</sup> über die Bildung eines Indigoabkömmlings aus o-Nitropiperonal und Aceton habe ich versucht, von Substitutionsproducten des Piperonals aus zu substituirten Indigoderivaten zu gelangen.

Als Ausgangsmaterial für diese Untersuchungen wählte ich das schon 1871 von Fittig und Mielk<sup>2)</sup> aus Piperinsäure dargestellte Brompiperonal, welches leicht in reinem Zustande und bequemer als nach dem Fittig'schen Verfahren durch Bromirung des Piperonals selbst erhalten wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1566.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 152, 39.

Brompiperonal,  $\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_2\text{Br} \cdot \text{COH}$ .

50 g Piperonal werden in viel Schwefelkohlenstoff gelöst, der Lösung etwas Jod hinzugefügt und etwas mehr als die berechnete Menge Brom in diese Lösung eingetragen. Nach langsamem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs wird die zurückbleibende braune Masse kurze Zeit mit Alkohol gekocht, wobei die rothbraune Farbe der Lösung unter Entwicklung von Aldehyddämpfen in hellgelb übergeht. Beim Erkalten scheiden sich aus dieser Lösung lange weisse Nadeln aus, die sich schon nach einmaligem Umkrystallisiren als rein, und zwar mit dem von Fittig und Mielk dargestellten Monobrompiperonal als identisch erwiesen. Schmp. 129—130°.

	Gefunden	Ber für $\text{C}_8\text{H}_5\text{BrO}_3$
Br	34.98	34.93 pCt.

Brompiperonalphenylhydrazon,  
 $\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_2\text{Br} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Durch Versetzen einer schwach essigsauen Lösung des Brompiperonals mit der entsprechenden Menge Phenylhydrazin erhält man diese Verbindung in etwas gelblich gefärbten, perlmutterglänzenden Blättchen, welche aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 136° zeigen.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Aceton löslich.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}_2$
Br	8.76	8.78 pCt.
N	25.15	25.08 »

Brompiperonaldoxim,  $\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_2\text{Br} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$ .

Durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Brompiperonal mit der berechneten Menge einer wässrigen Hydroxylaminchlorhydratlösung erhalten. Beim Erkalten scheidet sich der Körper als dicker Krystallbrei von feinen weissen Nadelchen aus, die aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 168° zeigen.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_5\text{BrNO}_3$
Br	32.59	32.79 pCt.
N	6.07	5.74 »

Mono- und Dinitrobrompiperonal,  
 $\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H} \cdot \text{NO}_2\text{Br} \cdot \text{COH}$  und  $\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6 \cdot (\text{NO}_2)_2\text{Br} \cdot \text{COH}$ .

Zur Darstellung der ersteren Verbindung wird das Brompiperonal in ziemlich viel Eisessig gelöst und nach dem Erkalten mit etwa dem

zweifachen Gewicht der theoretischen Menge einer Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.48 versetzt.

Die Nitrirung geht alsbald unter Entwicklung zahlreicher Bläschen und mässiger Selbsterwärmung vor sich. Man muss dabei die Temperatur unter 50° C. halten, da sonst die Reaction zu heftig und das Brompiperonal zersetzt wird.

Nach Beendigung der Reaction giesst man die Lösung in Eiswasser, aus dem sich das Mononitrobrompiperonal als gelber Krystallbrei ausscheidet.

Aus Alkohol krystallisirt es in schönen hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 90°.

Ausser in Wasser ist der Körper in allen üblichen Lösungsmitteln leicht löslich.

	Gefunden		Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> BrO <sub>5</sub> N
C	34.57	34.56	35.03 pCt.
H	2.46	2.19	1.50 »
N	5.36		5.15 »

Bei der Behandlung des Mononitroproductes mit Aceton und dreiprocentiger Natronlauge zur Darstellung eines Indigoderivates trat keine Indigoreaction, sondern nur eine mässige Rothfärbung, die auch durch Alkali allein bewirkt wird, auf. Hiernach war ich geneigt, anzunehmen, dass die Nitrogruppe nicht in eine der *o*-, sondern in die *m*-Stellung zur aldehydischen Gruppe getreten sei.

Da in dem gleich zu beschreibenden Dinitrobrompiperonal, wie auch die Stellung des Bromatoms sein mag, jedenfalls eine der Nitrogruppen in *o*-Stellung stehen muss, so hoffte ich hier sicher auf eine Indigoreaction zu stossen. Indessen färbte sich auch hier, jedoch in viel höherem Maasse, die Acetonlösung auf Zusatz von verdünntem Alkali tief roth.

Dass diese Reaction keine Indigoreaction ist, ergibt sich daraus, dass die Substanz beim Kochen mit Alkali — in der Kälte ist sie darin unlöslich — dieselbe Erscheinung zeigte. Auf Zusatz von Salzsäure verschwand die Rothfärbung. Dieselbe beruht also wohl darauf, dass mit Hülfe des Alkalis sich das Kalisalz der dem Aldehyd entsprechenden Dinitrosäure bildet.

#### Dinitrobrompiperonal, CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : C<sub>6</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br . COH.

Zur Darstellung dieses schon von Fittig und Mielk <sup>1)</sup> erwähnten Productes wird gut getrocknetes Brompiperonal in sehr kleinen Portionen in stark gekühlte rauchende Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.52 eingetragen. — Bei grossen Mengen ist hier Vorsicht anzuwenden um eine zu heftige Reaction, die dann zersetzend wirkt, zu vermeiden.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 152, 40.



