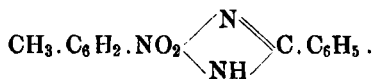


Benzenylnitrotoluylenamidin,



Nitrobenzoyl-*o*-Toluylendiamin wird mit überschüssigem alkoholischem Kali im Einschmelzrohr auf 110—130° 6 Stunden lang erhitzt. Der Röhreninhalt wird in viel Wasser gebracht und der sich ausscheidende Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die bei 130—140° getrocknete Verbindung erwies sich als ein noch wasserhaltiges Benzenylnitrotoluylenamidin.

	Gefunden	Ber. f. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
C	63.96	64.12 pCt.
H	4.76	4.58 »

Die lufttrockene Substanz enthält noch mehr, etwa $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser. Sie bildet kleine, hell bräunlichgelbe Nadelbüschel vom Schmelzpunkt 222—223°, ist unlöslich in Wasser, wenig in Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig löslich. In ihrem Verhalten gegen Säuren und Alkalien gleicht sie dem entsprechenden Aethenyl-derivat. Ihre Alkaliverbindungen sind roth, die Erdalkaliderivate gelb.

Ausser nach den oben beschriebenen Methoden wurde die Spaltung der Nitrodiacylverbindungen noch in verschiedener anderer Weise versucht, ohne dass es gelungen wäre, Nitrodiamine zu erhalten. Stets entstanden Nitroanhydroverbindungen. Die Untersuchung wurde deshalb vorläufig hier abgebrochen.

Organisches Laborat. der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.

292. Karl Tust: Ueber die Bromopiansäure.

(Eingegangen am 17. Juni.)

Wegen des Interesses, welches die aromatischen *o*-Aldehydosäuren besitzen, habe ich im Anschluss an die Arbeiten des Hrn. Prof. Dr. Liebermann und dessen Schülern, speciell des Hrn. Dr. Bistrzycki, und auf Veranlassung des letzteren die Untersuchung der Bromopiansäure und ihrer Derivate unternommen. Bromopiansäure ist zuerst von Prinz ¹⁾ dargestellt worden, der den Schmelzpunkt der Säure zu

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 24, 367.

192^o angiebt, während Wegscheider¹⁾ ihn zu 204^o bestimmte, ebenso wie auch ich ihn bei meiner analysenreinen Substanz fand:

	Gefunden			Ber. für C ₁₁ H ₉ O ₅ Br
	I.	II.	III.	
C	41.31	41.32	—	41.52 pCt.
H	3.31	3.36	—	3.11 »
Br	—	—	28.09 ²⁾	27.64 »

Der etwas niedrigere Schmelzpunkt, den Prinz angiebt, hängt offenbar damit zusammen, dass sein Product nicht vollständig bromirt war, worauf auch seine Brombestimmungen hindeuten. Da auch bei Anwendung eines grossen Bromüberschusses Dibromopiansäure, wie ich fand, nicht gebildet wird, so thut man gut, beim Bromiren nach Prinz einen Ueberschuss anzuwenden.

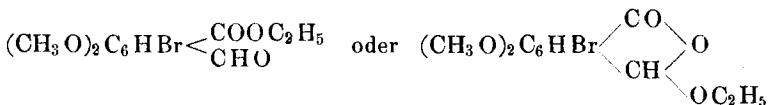
Bromopiansaurer Kalk ist selbst in heissem Wasser schwer löslich, lässt sich aber daraus umkrystallisiren. Er krystallisirt in Blättchen.

	Gefunden	Ber. für (C ₁₀ H ₈ O ₅ Br) ₂ Ca
Ca	6.47	6.49 pCt.

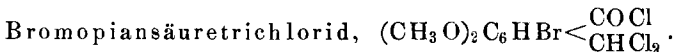
Der Bromopiansäureäthylester wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure erhalten. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, weissen Nadeln, welche bei 78^o schmelzen und in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol leicht löslich sind.

	Gefunden	Ber. für C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₅ Br
C	52.45	52.60 pCt.
H	3.75	3.56 »

Ob der Ester der normalen oder der desmotropen Form der Bromopiansäure entspricht, also die Formel



besitzt³⁾, habe ich nicht entschieden.



Beim Zusammenbringen von Phosphorpentachlorid mit Bromopiansäure erfolgte schon in der Kälte eine heftige Reaction, die zuletzt durch Erwärmen zu Ende geführt wurde. Die erkaltete Masse wurde

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 4, 267.

²⁾ Sämmtliche Brombestimmungen sind durch Glühen mit Kalk ausgeführt worden.

³⁾ Vergl. Wegscheider, Monatsh. f. Chem. 13, 252.

in Eiswasser schnell zerrieben, sofort abgesaugt, sehr scharf abgepresst, in Benzol gelöst und diese Lösung mit Ligroïn versetzt. So wurde eine in schönen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirende, bei 100 — 101° schmelzende Verbindung erhalten, welche in Wasser schwer, in Chloroform, Benzol und Aether leicht löslich ist und sich bei der Analyse als das Trichlorid der Bromopiansäure erwies.

	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₈ O ₃ Cl ₃ Br
C	32.86	33.10 pCt.
H	2.89	2.21 »

Bromopiansäureamid, (CH₃O)₂ C₆ H Br < $\begin{matrix} \text{CONH}_2 \\ \text{CHO} \end{matrix}$ ¹⁾.

Das eben beschriebene Chlorid wurde längere Zeit mit starkem wässrigem Ammoniak gekocht, wodurch es in Lösung ging. Die beim Erkalten ausfallenden, feinen, weissen Nadeln wurden aus Wasser umkrystallisirt. Schmp. 180°. Die Verbindung ist leicht in heissem Wasser und Alkohol, ziemlich in heissem Chloroform, schwer löslich in heissem Benzol. In Ligroïn und Aether ist sie unlöslich..

	Gefunden			Ber. für C ₁₀ H ₁₀ O ₄ N Br
	I.	II.	III.	
C	41.28	—	—	41.60 pCt.
H	3.84	—	—	3.47 »
Br	—	28.21	28.12	27.77 »

Bromopiansäureanilid, (CH₃O)₂ C₆ H Br < $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CH} = \text{N} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5 \end{matrix}$.

Gleiche Gewichtstheile Bromopiansäure und Anilin werden mit der 3—4fachen Menge Eisessig kurze Zeit gekocht. Die Lösung erstarrt bald zu einem Brei hübscher Krystalle, welche, aus Eisessig umkrystallisirt, bei 191° schmelzen. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und Ligroïn, in heissem Alkohol ziemlich und in Benzol, Chloroform und heissem Eisessig leicht löslich. In Sodalösung und verdünnten Alkalien ist sie schon in der Kälte löslich und wird durch Mineralsäuren unverändert wieder ausgefällt; mit starker Kalilösung gekocht, wird die Verbindung leicht in ihre Componenten zerlegt.

	Gefunden	Ber. für C ₁₆ H ₁₄ O ₄ N Br
N	3.80	3.87 pCt.

Oxime der Bromopiansäure.

Die Untersuchung der Oxime bei der Bromopiansäure bot ein besonderes Interesse mit Rücksicht auf die sehr bemerkenswerthen

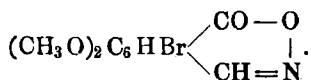
¹⁾ Es soll noch untersucht werden, ob die Verbindung Condensationsproducte zu liefern im Stande ist. Bistrzycki.

Resultate, welche Liebermann¹⁾ und W. H. Perkin jun.²⁾ bei der Opiansäure, Racine³⁾ und Allendorff⁴⁾ bei der Phtalaldehydsäure erhalten haben. Von der letzteren sind vier Oximstufen darstellbar, von der ersteren drei; von der Bromopiansäure waren nur zwei zu erhalten.

Bromopianoximsäureanhydrid entsteht, wenn äquimoleculare Mengen von Bromopiansäure und salzsaurem Hydroxylamin mit Alkohol (von 80 Gew.-Proc.) übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt werden. Dabei tritt schnell vollständige Lösung ein, aus welcher sich alsbald, schon in der Wärme, ein in Nadeln krystallisirter Körper in reichlicher Menge ausscheidet. Die Flüssigkeit wird nun stark abgekühlt und die ausgefallene Verbindung aus warmem (noch nicht siedendem) Benzol umkrystallisirt. Die Substanz schmilzt bei 163—165^o und wird dann wieder fest, um bei 220^o abermals zu schmelzen. In Benzol und Chloroform ist sie in der Hitze leicht, in Alkohol ziemlich löslich. Sie ist, wie die Analyse zeigt, aus den Componenten durch Austritt zweier Moleküle Wasser entstanden:

	Gefunden			Ber. für C ₁₀ H ₉ O ₄ N Br
	I.	II.	III.	
C	42.00	42.07	—	41.96 pCt.
H	3.06	3.02	—	2.79 „
N	—	—	4.88	4.89 „

Bei längerem Kochen der alkoholischen Lösung lagert sich die Verbindung in Bromhemipinimid um. Im Verhalten wie in der Zusammensetzung entspricht sie daher dem Oximanhydrid der Opiansäure und besitzt deshalb wohl die analoge Formel



Bromhemipinimid wird erhalten, wenn man wie bei der vorigen Verbindung verfährt, aber die Flüssigkeit längere Zeit am Rückflusskühler kocht. Aus der erkaltenden Lösung scheiden sich feine, verfilzte Nadeln aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 221—222^o schmelzen und in Alkohol, Benzol, Chloroform leicht löslich sind. Die Analyse erwies die Reinheit der Substanz:

	Gefunden			Ber. für C ₁₀ H ₉ O ₄ N Br
	I.	II.	III.	
C	42.08	42.06	—	41.96 pCt.
H	3.21	2.96	—	2.79 „
N	—	—	4.73	4.89 „

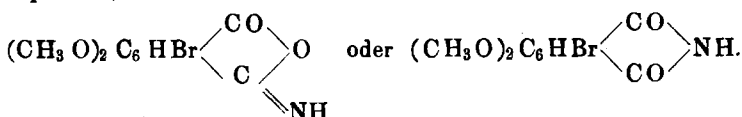
¹⁾ Diese Berichte XIX, 2278 und 2923.

²⁾ Journ. of the Chem. Soc. 57, 1069.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 81.

⁴⁾ Diese Berichte XXIV, 2346 und 3264.

Nach ihrer Entstehungsweise entspricht die Verbindung dem Hemipinimid, besitzt also die Formel

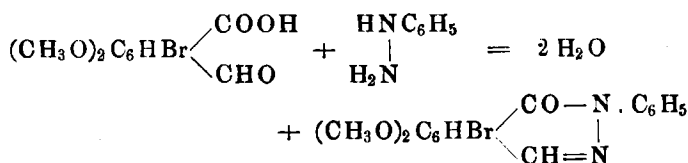


Bromopiansylphenylhydrazid.

Mischt man die siedenden, wässrigen Lösungen äquimolecularer Mengen von Bromopiansäure und Phenylhydrazin und kocht einige Minuten, so fällt ein weisser, flockiger Niederschlag aus, der beim Umkrystallisiren aus einer verdünnten Alkohollösung in feinen, weissen Nadeln, aus concentrirter alkoholischer oder aus Benzollösung in derben Krystallen anschiesst. Schmelzpunkt 160°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform, etwas löslich in Aether.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$
	I.	II.	
C	53.17	—	53.18 pCt.
H	3.80	—	3.62 »
N	—	7.78	7.75

Die Verbindung bildet sich nach der Gleichung:



Sie ist unlöslich in Sodalösung. Die Bromopiansäure reagirt also gegen Phenylhydrazin ganz wie die Opiansäure, ohne vorher durch die Zwischenstufe des Säurehydrazons zu gehen, welches Liebermann¹⁾ ausser dem analogen Endproduct bei der Nitroopiansäure nachgewiesen hat.

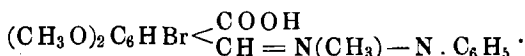
Methylphenylhydrazonbromopiansäure.

Bringt man concentrirte, alkoholische Lösungen gleicher Moleküle Bromopiansäure und *as*-Methylphenylhydrazin zusammen und kocht kurze Zeit, so scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit weisse, mikroskopische Krystalle ab. Diese wurden aus verdünnter Essigsäure, aus welcher sie in schönen, gelbgrünen Krystallen erhalten wurden, sodann aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt. Schmelzpunkt 291°. In der Hitze leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, in Wasser unlöslich.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 764.

	Gefunden		Ber. für $C_{17}H_{17}N_2O_4Br$
	I.	II.	
C	51.66	—	51.90 pCt.
H	4.66	—	4.32 »
N	—	7.18	7.12 »

Die Substanz, durch Condensation gleich vieler Moleküle Bromopiansäure und Methylphenylhydrazin entstanden, ist in Sodalösung löslich, demnach eine Säure. Sie besitzt daher die Formel



Diphenylhydrazonbromopiansäure.

Die beiden Diphenylhydrazine, das symmetrische (Hydrazobenzol) und das unsymmetrische, wirkten auf Bromopiansäure genau so wie auf Opiansäure selbst ein¹⁾.

Beim Kochen alkoholischer Lösungen gleicher Moleküle Opiansäure und *as*-Diphenylhydrazin scheidet sich sofort ein Oel ab, welches beim Erkalten zu einer gelblich-grünen Masse erstarrte. Diese wurde aus heissem Eisessig in prächtigen, gelben Krystallen erhalten, welche bei 230° schmelzen und in der Hitze in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton leicht, in Ligroin schwer löslich sind.

	Gefunden			Berechnet für $C_{22}H_{19}N_2O_4Br$
	I.	II.	III.	
C	57.93	—	—	58.02 pCt.
H	4.26	—	—	4.17 »
N	—	6.30	—	6.15 »
Br	—	—	18.01	17.58 »

Die Substanz besitzt demnach die Zusammensetzung eines normalen Diphenylhydrazons der Bromopiansäure; sie ist in Sodalösung schon in der Kälte löslich und kann aus dieser Lösung durch Mineralsäuren unverändert wieder ausgefällt werden. Ihr muss daher die

Formel $(CH_3O)_2C_6HBr \left\langle \begin{array}{l} COOH \\ CH = N - N(C_6H_5)_2 \end{array} \right.$ zuertheilt werden.

Der diphenylhydrazonbromopiansäure Kalk ist krystallwasserhaltig. Er krystallisirt in gelblichen Blättchen. Bei 120° getrocknet, verliert er sein Krystallwasser.

	Gefunden	Ber. für $(C_{22}H_{18}N_2O_4Br)_2Ca$
Ca	4.36	4.40 pCt.

Bromopiansylhydrazobenzol.

Concentrirte, alkoholische Lösungen gleicher Moleküle Bromopiansäure und Hydrazobenzol werden kurze Zeit miteinander gekocht. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich weisse, blättrige Krystalle

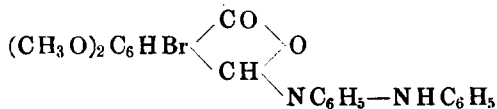
¹⁾ Vergl. Bistrzycki, diese Berichte XXI, 2519.

aus, welche, wiederholt aus Benzol umkrystallisirt, unter Gelbfärbung bei 211° schmelzen. Sie sind ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, Chloroform, Benzol, unlöslich in Aether und Ligroin.

Die Analyse der aus absolutem Alkohol umkrystallisirten Substanz zeigt, dass sie mit der Diphenylhydrazonbromopiansäure isomer ist:

	Gefunden		Berechnet für C ₂₂ H ₁₉ N ₂ O ₄ Br
	I.	II.	
C	57.87	—	58.02 pCt.
H	4.41	—	4.17 »
N	—	6.46	6.15 »

Sie unterscheidet sich aber wesentlich von der obengenannten durch, dass sie keinen Säure-Charakter besitzt. Auch die vorliegende Verbindung wird man, wie das Opianylhydrazobenzol, als Derivat der desmotropen Form der Bromopiansäure auffassen und ihm die Formel:



zuertheilen.

Hervorzuheben ist, dass nach Bistrycki die Nitroopiansäure im Gegensatz zur Bromopiansäure nicht fähig ist, mit Hydrazobenzol zu reagiren.

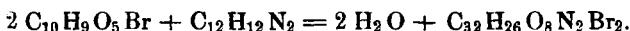
Um zu beweisen, dass die Bromopiansäure das Hydrazobenzol nicht etwa in Benzidin übergeführt hat und dann mit diesen in Reaction getreten ist, wurde das Condensationsproduct aus Benzidin und Bromopiansäure direkt dargestellt.

Benzidylbromopiansäure.

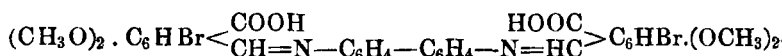
Concentrirte, wässrige Lösungen von zwei Molekülen Bromopiansäure und einem Molekül Benzidin werden kurze Zeit miteinander gekocht. Der sich sofort ausscheidende, aus weissen, mikroskopischen Nadeln bestehende Niederschlag wurde in Ammoniak gelöst, die Lösung filtrirt und mit Salzsäure wieder gefällt. Da sich die Verbindung schwer umkrystallisiren liess, wurde sie mit concentrirtem Alkohol ausgekocht und direct analysirt.

	Gefunden		Berechnet für C ₃₂ H ₂₆ O ₈ N ₂ Br ₂
	I.	II.	
C	52.94	—	52.89 pCt.
H	4.07	—	3.71 »
N	—	4.38	3.85 »

Diese Verbindung ist daher nach folgender Gleichung entstanden:



In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist die Verbindung so gut wie unlöslich. Sie schmilzt noch nicht bei 300°. Die Benzidylbromopiansäure ist leicht löslich in Sodalösung und verdünnten Aetzalkalien; aus diesen Lösungen wird sie durch Säuren unverändert wieder ausgefällt, sie besitzt also Säurenatur; ihr ist demnach wohl folgende Constitutionsformel zuzuertheilen:



Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass die Bromopiansäure viel mehr, als die nitrierte Säure der Opiansäure ähnelt.

Die Nitrogruppe in der Nitroopiansäure befindet sich in *o*-Stellung zur Aldehydgruppe und scheint dieser die Fähigkeit zu nehmen, mit der benachbarten Carboxylgruppe in die desmotrope Form überzugehen. Der Einfluss des Bromatoms auf die Aldehydgruppe ist nicht so stark, immerhin aber nachweisbar: Während z. B. die Opiansäure sehr leicht mit Harnstoff condensirbar ist¹⁾, giebt die bromirte Säure kein Harnstoffderivat.

Auch bei der Einwirkung von Orthodiaminen auf Bromopiansäure (vgl. die vorhergehende Abhandlung von Bistrzycki und Cybulski) verhält sich die letztere nicht gleich der Opiansäure, sondern analog der Nitroopiansäure.

In der Absicht, die Stellung des Bromatoms in der Bromopiansäure zu ermitteln, wurde versucht, durch vorsichtiges Nitriren der Säuren die einzige noch freie Stelle im Kern derselben zu besetzen und aus den Reactionen der eventuell erhaltenen Bromnitrosäure auf die Stellung der Nitrogruppe zur Aldehydgruppe zu schliessen, wie das Liebermann²⁾ gethan hat. Doch liess sich die Bromopiansäure nicht nitriren, sondern erlitt dabei eine tiefer greifende Zersetzung.

Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Bistrzycki, diese Berichte XXI, 2522.

²⁾ Diese Berichte XIX, 352.