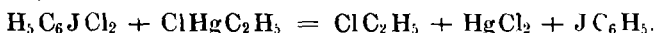


ein; erhitzt man aber ein solches Gemisch bis zum Kochen, so entstehen, wie durch einen Versuch bewiesen wurde: 1. Chloräthyl, 2. Quecksilberchlorid und 3. Jodbenzol, aber keine Spur einer Jodiniumverbindung. Die Umsetzung verläuft also nach folgender Gleichung:



Das Chloräthyl wurde auch bei diesem Versuche wieder aufgefangen und untersucht, das Jodbenzol destillirte als Oel über mit Phenyljodidchlorid, das ebenfalls mit Wasserdämpfen übergeht; das Quecksilberchlorid aber blieb im Versuchskolben gelöst zurück, es lieferte mit Natronlauge eine gelbe Fällung von Quecksilberoxyd, mit Jodkalium rothes Quecksilberjodid.

Durch diese meine Arbeit ist nunmehr mit Sicherheit constatirt, dass sich mit den Jodidchloriden und den metallorganischen Verbindungen des Quecksilbers keine fettaromatische, wohl aber einfache und gemischte, rein aromatische Jodiniumverbindungen bilden lassen.

Fettaromatische Jodiniumverbindungen entstehen bis jetzt nur auf einem einzigen und zwar auf dem von mir gangbar gemachten Wege: durch die Einwirkung der Jodidchloride auf die Silberverbindungen der wahren Acetylene. Auch diese Arbeit habe ich bereits weiter fortgesetzt und die von mir erhaltenen Resultate sprechen dafür, dass gedachte Reaction eine ganz allgemeine ist.

Freiburg i. B., den 6. April 1898.

### 157. A. Bistrzycki und E. Fynn: Ueber die Amide zweier substituirtter *o*-Aldehydsäuren<sup>1</sup>).

(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. Nov. 1895 von Hrn. A. Bistrzycki.)

Die normalen Amide der *o*-Aldehydsäuren dürften einiges Interesse beanspruchen, weil man erwarten könnte, dass sie zu einer Reihe von Orthocondensationen zwischen den Seitenketten verwendbar wären. Leider ist es bisher trotz mehrfacher Bemühungen nicht gelungen, die normalen Amide der beiden wichtigsten *o*-Aldehydsäuren, der Phtalaldehydsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CHO} \end{matrix}$ , und der Opiansäure,  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2 < \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CHO} \end{matrix}$ , darzustellen. Man kennt zwar ein Ammoniakderivat der Phtalaldehydsäure<sup>2</sup>), welchem die Bruttoformel des Amids

<sup>1</sup>) Vergl. Enrique Fynn, Zur Kenntniss der substituirtten Orthoaldehydsäuren. Berner Inaug.-Dissertation, Berlin 1893.

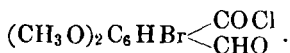
<sup>2</sup>) Racine, Ann. d. Chem. 239, 91.

zukommt, doch ist es sehr wahrscheinlich nicht als das normale Amid,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot NH_2 \\ CHO \end{array} \right\rangle$ , sondern als ein Derivat der desmotropen Form der Phtalaldehydsäure,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CH \end{array} \right\rangle \text{O} \text{OH}$ , also als Exo<sup>1)</sup>-Aminophtalid,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CH \end{array} \right\rangle \text{O} \text{NH}_2$ , zu betrachten. Von der Opiansäure ist weder das der normalen, noch das der desmotropen Form entsprechende Amidoderivat bekannt.

Wohl aber ist es K. Tust<sup>2)</sup> gelungen, ein Amid der Bromopiansäure darzustellen, dem er, allerdings ohne Angabe von Gründen, die normale Constitution,  $(CH_3O)_2C_6HBr \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot NH_2 \\ CHO \end{array} \right\rangle$ , zuschreibt.

Wir haben dieses Amid sowie das bisher unbekannte der analogen Nitroopiansäure etwas eingehender untersucht und geprüft, ob beide zu intramolekularen Condensationen zwischen den Seitenketten neigen, Versuche, die nur theilweise (vergl. die folgende Abhandlung) Erfolg hatten.

Nach den Angaben von Tust entsteht aus Bromopiansäure und Phosphorpentachlorid ein Trichlorid,  $(CH_3O)_2C_6HBr \left\langle \begin{array}{l} COCl \\ CHCl_2 \end{array} \right\rangle$ , das beim Kochen mit starkem wässrigem Ammoniak das genannte Amid liefert. Wir wiederholten diese Versuche, indem wir die Vorschrift von Tust möglichst streng befolgten, und erhielten auch zunächst ein Chlorid, das völlig der Beschreibung von Tust entsprach, bis auf eine unerhebliche Differenz im Schmelzpunkt, den wir bei 98—99° fanden, 2° niedriger als Tust. Unseren Analysen zufolge, zu denen uns der Befund beim Nitroopiansäurechlorid (s. unten) veranlasste, ist jedoch das von uns dargestellte Chlorid ein Monochlorid,



$C_{10}H_8BrClO_4$ . Ber. C 39.02, H 2.60, Br 26.02, Cl 11.54.  
Gef. » 39.48, » 2.88, » 26.22, » 11.48.

Ein Versuch, durch Anwendung eines grossen Ueberschusses von Phosphorpentachlorid und längeres Erwärmen des Gemisches zu einem Trichlorid zu gelangen, lieferte uns auch nur das Monochlorid. Wie es scheint, hatte auch Tust nur das Monochlorid in Händen und hatte die Kohlenstoffbestimmung, auf die er seine Trichloridformel stützt, ihm zufällig einen unrichtigen Werth ergeben.

Das aus dem Monochlorid dargestellte Bromopiansäureamid zeigte gleichfalls die von Tust angegebenen Eigenschaften; nur fanden wir den Schmelzpunkt der aus Chloroform umkrystallisirten Substanz

1) Baeyer, diese Berichte 17, 962.

2) Diese Berichte 25, 1997.

bei 200°, während Tust, der sein Amid aus Wasser umkrystallisirt hatte, 180° angiebt. Das bewog uns, auch unser Amid zu analysiren.

$C_{10}H_{10}NBrO_4$ . Ber. C 41.66, H 3.47.  
Gef. » 41.96, » 3.74.

Diese Zahlen stimmen mit den von Tust erhaltenen genügend überein.

Man konnte von vornherein erwarten, dass das so erhaltene Amid der Bromopiansäure das normale sei, da dieselbe weniger<sup>1)</sup> geneigt ist, in ihrer desmotropen Form zu reagiren, als die nicht bromirte Säure. Sicherer noch ergibt sich die normale Constitution des Bromopiansäurechlorids und damit wohl auch die des Amids aus der von dem Einen von uns gemeinsam mit E. Fink festgestellten Thatsache, dass das Bromopiansäurechlorid mit Methylalkohol denselben Ester liefert, der auch aus bromopiansäurem Silber und Methyljodid erhalten werden kann, der also — auf Grund der letzteren Bildungsweise — als ein normaler Ester zu betrachten ist<sup>2)</sup>.

Ganz so wie die Brom- bildet auch die Nitro-Opiansäure ein Chlorid und ein Amid, die wir gleichfalls als Derivate der normalen Säureform ansehen aus genau den gleichen theoretischen und experimentellen Gründen, die für die analogen Bromopiansäureabkömmlinge soeben angeführt wurden.

Nitroopiansäurechlorid,  $(CH_3O)_2C_6H(NO_2) < \begin{matrix} COCl \\ CHO \end{matrix}$ , entsteht beim Zusammenbringen von Nitroopiansäure (1 Mol.) und Phosphor-pentachlorid (2 Mol.) unter heftiger Reaction, die zum Schluss durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt wurde. Das zähflüssige Reactions-product wurde mit Eiswasser zerrieben, bis es fest geworden war, sofort abgesaugt, sehr scharf abgepresst und aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt. Schwach gelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 137 · 138°. Leicht löslich in heissem Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Aether und in Ligroin.

$C_{10}H_9NClO_6$ . Ber. Cl 12.98. Gef. Cl 12.95.

Nitroopiansäureamid,  $(CH_3O)_2C_6H(NO_2) < \begin{matrix} CO \cdot NH_2 \\ CHO \end{matrix}$ . Beim Kochen des Chlorids mit starkem wässrigem Ammoniak verwandelt es sich schnell in strohgelbe, glänzende Nadeln, die nach mehrmaligem

<sup>1)</sup> Vergl. K. Tust, diese Berichte 25, 2002; Bistrzycki und Oehlert, ebenda 27, 2640.

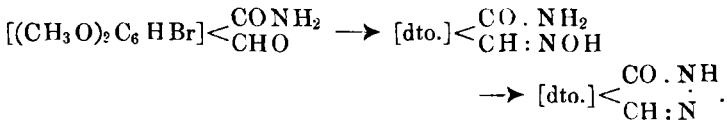
<sup>2)</sup> Vergl. Wegscheider, Monatsh. für Chem. 17, 111. — Die Untersuchungen von E. Fink und mir über die Ester der Brom- und der Nitro-Opiansäure haben wir noch nicht veröffentlicht, weil sie noch vervollständigt werden müssen. Erwähnt sei, dass sich von beiden Säuren nur je eine Reihe von Estern ableitet, im Gegensatz zur Opien- und zur Phtalaldehyd-Säure. Vergl. E. Fink's Berner Inaug.-Dissertation, Berlin 1895.

Umkrystallisiren aus Wasser bei 203° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in heissem Wasser und Eisessig, schwieriger in Chloroform.

$C_{10}H_{10}N_2O_6$ . Ber. C 47.24, H 3.93, N 11.02.

Gef. » 47.35, » 4.06, » 11.11.

Die beiden Amide sollten in erster Linie zum Versuche einer Opiazon-Synthese verwandt werden: Wenn es gelang, diese *o*-Aldehydroamide in die zugehörigen *o*-Aldoximamide überzuführen, so dürfte man hoffen, aus letzteren durch Wasserabspaltung zu den entsprechenden Opiazonderivaten zu gelangen:



Um das so möglicherweise synthetisch zu erhaltende, bisher noch unbekannt Bromopiazon vorerst kennen zu lernen und dann eventuell leichter auffinden zu können, wurde es zunächst in der üblichen Weise aus Bromopiansäure und Hydrazin hergestellt, nach der von C. Liebermann und dem Einen von uns<sup>1)</sup> angegebenen Methode zur Darstellung von Opiazon (und Phthalazon).

Bromopiazon,  $(CH_3O)_2C_6HBr \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{<} \\ \text{CH} : \text{N} \end{array}$ . Eine concentrirte,

heisse Lösung von 2 Theilen Bromopiansäure in verdünntem Alkohol wurde mit einer concentrirten wässrigen Lösung von 0.9 Theilen Hydrazinsulfat und 3 Theilen krystallisirtem Natriumacetat versetzt und das Gemisch eine halbe Stunde auf einem schwach siedenden Wasserbade erwärmt. Während dessen, sowie beim Erkalten der Lösung, schied sich das gebildete Bromopiazon in langen, verfilzten, farblosen Nadeln aus, welche aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wurden. Schmp. 231–232°. Leicht löslich in heissem Alkohol und in Eisessig. Die Ausbeute ist sehr befriedigend.

$C_{10}H_9N_2BrO_3$ . Ber. C 42.10, H 3.13, N 9.98.

Gef. » 41.92, » 3.59, » 10.19.

Acetylbromopiazon,  $(CH_3O)_2C_6HBr \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{COCH}_3 \\ \text{<} \\ \text{CH} : \text{N} \end{array}$ , ent-

steht bei kurzem Kochen des Bromopiazons mit Essigsäureanhydrid. Krystallisirt aus heissem Eisessig, nach Zusatz von etwas Wasser, in farblosen Nadeln vom Schmp. 173°.

$C_{12}H_{11}N_2BrO_4$ . Ber. N 8.56. Gef. N 8.76.

<sup>1)</sup> Liebermann und Bistrzycki, diese Berichte 26, 532. Vergl. auch Gabriel und Neumann, ebenda 523.

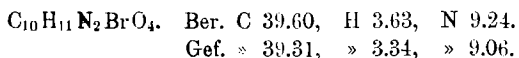
Das analoge Nitroopiazon ist bereits von V. Jacobson<sup>1)</sup> beschrieben worden.

*Einwirkung von Hydroxylamin auf Brom- und auf Nitro-Opiansäureamid.*

Die in der Ueberschrift genannte Reaction verläuft in beiden Fällen durchaus nicht glatt. Es entstehen Gemische von Körpern merkwürdiger Natur. Da es uns hier nur darauf ankam, festzustellen, ob diese Verbindungen sich für die gewünschte Opiazonsynthese eignen oder nicht, haben wir sie noch nicht so eingehend untersucht, wie es von anderen Gesichtspunkten<sup>2)</sup> aus zu wünschen wäre, behalten uns aber vor, dies gelegentlich nachzuholen.

I. 4 g Bromopiansäureamid und 1.5 g salzsaures Hydroxylamin wurden mit 12 g Alkohol (von 80 Gew.-Proc.) 5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Hierbei schied sich eine weisse, krystallinische Masse aus. Diese wurde abfiltrirt, das Filtrat wieder mit etwas salzsaurem Hydroxylamin versetzt und weiter gekocht, wobei ein geringer Niederschlag abermals ausfiel. Die vereinigten Niederschläge wurden mit kalter Sodalösung zerrieben, wobei die Hauptmenge (A) ungelöst blieb, während ein kleiner Antheil mit röthlicher Farbe in Lösung ging. Aus dieser Lösung schied sich bei Zusatz von Salzsäure eine weisse Verbindung (B) aus (s. unten).

Der Körper A ist in den üblichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, ausser in heissem Eisessig, aus dem er in schönen Nadeln krystallisirt, welche bei 267° unter starker Zersetzung schmelzen.



Die Verbindung besitzt also anscheinend die Zusammensetzung des gewünschten Oxims,  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{HBr} < \begin{array}{l} \text{CO.NH}_2 \\ \text{CH:N.OH} \end{array}$ , doch ist es fraglich, ob hier wirklich ein Oxim vorliegt. Das Verhalten gegen kochendes Essigsäureanhydrid spricht nicht dafür.

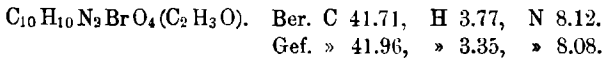
Um nämlich durch intramolekulare Wasserabspaltung zu dem gewünschten Bromopiazon, bezw. seinem oben beschriebenen Acetylderivat zu gelangen, wurde das vermeintliche Oximamid zunächst mit Essigsäureanhydrid längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, die erkaltete Flüssigkeit mit kaltem Wasser durchgeschüttelt und die ausgeschiedene feste Substanz nach einigem Stehen abfiltrirt. Aus heissem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1423.

<sup>2)</sup> Schon die Thatsache, dass die Aldehydgruppe, welche sowohl im Brom- wie im Nitro-Amid zwischen zwei stark sauren Orthosubstituenten steht, überhaupt mit salzsaurem Hydroxylamin reagirt, ist interessant, mehr noch die Art der Reaction, bei welcher sonderbare Umlagerungen eintreten können (vergl. z. B. Feith und Davies, diese Berichte 24, 3546).

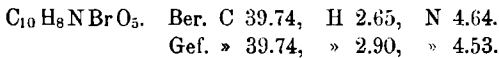
Eisessig umkrystallisirt, bildet letztere farblose Täfelchen, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser in Eisessig, unlöslich sind und bei 242° schmelzen.

Das gewünschte Acetylbromopiazon war also nicht entstanden, vielmehr scheint der (allerdings nicht befriedigend stimmenden) Analyse zu Folge, nur eine einfache Acetylierung des Ausgangsmaterials eingetreten zu sein:

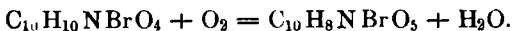


Diese Acetylierung durch kochendes Essigsäureanhydrid, welches Aldoxime gewöhnlich in die zugehörigen Nitrile überführt, scheint darauf hinzudeuten, dass das Ausgangsmaterial in Wirklichkeit kein Oximamid ist<sup>1)</sup>.

Auch durch Ueberhitzen mit Essigsäureanhydrid oder durch Anwendung anderer wasserentziehender Mittel gelang es nicht, den Körper (A) von der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{BrO}_4$  in das gesuchte Opiazonderivat überzuführen. Wir wandten uns daher zur Untersuchung des oben erwähnten Körpers B. Ein kleiner Theil desselben hatte sich, gemischt mit der Verbindung A, ausgeschieden; ein erheblich grösserer Antheil wurde jedoch aus der von diesem Gemisch abfiltrirten alkoholischen Mutterlauge gewonnen, indem letztere bis fast zur Trockne abgedunstet wurde. Der dabei ausgeschiedene weisse Körper wurde mit kaltem Wasser gewaschen und in kalter Sodalösung gelöst, um ihn von geringen Beimengungen der Verbindung A zu befreien. Die filtrirte, rothe, alkalische Lösung ergab bei Zusatz von Salzsäure einen weissen Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol in zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirte. Sie sind in der Hitze leicht löslich in verdünntem Alkohol und in Eisessig, dagegen unlöslich in Wasser und in Benzol und zersetzen sich nach vorheriger Schwärzung bei 227°.



Der Analyse zu Folge ist die Verbindung aus dem Bromopiansäureamid durch Oxydation entstanden:



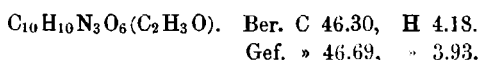
Eine oxydative Wirkung des salzsauren Hydroxylamins ist schon mehrfach beobachtet<sup>2)</sup> worden. Ueber den Gang der Reaction und die Constitution der entstandenen Verbindung können wir noch nichts

<sup>1)</sup> Es wäre andererseits nicht unmöglich, dass eine zwischen zwei stark sauren *o*-Substituenten stehende Aldoximgruppe der Nitrilbildung weniger leicht zugänglich wäre, als es sonst der Fall ist.

<sup>2)</sup> Biltz, diese Berichte 29, 2080, wo auch frühere Beobachtungen dieser Art citirt werden.



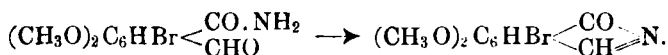
verunreinigt waren und trotz vielfachen Umkrystallisirens davon nicht völlig befreit werden konnten.



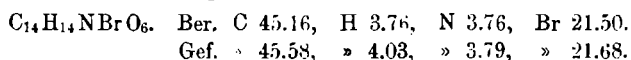
Die Analyse lässt erkennen, dass keine intramolekulare Wasserabspaltung erfolgt ist.

Die erwartete Opiazonbildung liess sich also weder beim Brom-, noch beim Nitro-Opiansäureamid herbeiführen.

Schliesslich wurde noch versucht, aus dem Bromopiansäureamid selbst Wasser in der Art abzuspalten, dass zwischen der Amid- und der Aldehyd-Gruppe eine Orthocondensation <sup>1)</sup> stattfände:



Zu diesem Zwecke wurde das Amid kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid gekocht, blieb aber dabei unverändert. Dagegen trat eine Reaction ein, als 2 Theile des Amids mit 5 Theilen Essigsäureanhydrid und einem Theil entwässertem Natriumacetat 30 Minuten lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt wurden. Die erkaltete Flüssigkeit wurde mit kaltem Wasser durchgeschüttelt und einige Zeit sich selbst überlassen. Dabei schieden sich kleine, weisse Krystalle aus, die aus Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisirt wurden. Nadeln, leicht löslich in heissem Benzol und in Aether. Schmp. 150°. Die Analysen lehrten, dass die erhoffte Wasserabspaltung nicht eingetreten war, sondern dass sich ein Diacetylderivat,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrNO}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ , gebildet hatte.



Wie es endlich doch gelang, eine Orthocondensation zwischen der Aldehyd- und der Säureamid-Seitenkette herbeizuführen, wird in der folgenden Abhandlung gezeigt werden.

<sup>1)</sup> Vergl. über eine anscheinend ähnliche Condensation: Cassirer, diese Berichte 25, 3020.