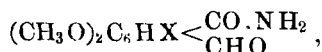


158. A. Bistrzycki und E. Fink:
 Ueber Condensationsproducte aus den Amidn zweier
o-Aldehydsäuren¹⁾.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 11. November 1895 von Hrn. A. Bistrzycki.]

Nachdem es gelungen war²⁾, die normalen Amide zweier *o*-Aldehydsäuren, das Brom- und das Nitro-Opiansäureamid,



darzustellen, lag es nahe, zu versuchen, ob sich daraus durch intramolekulare Wasserabspaltung Derivate des *m*-Indolons, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CH} \end{array} \text{N}$, erhalten liessen, das C. Liebermann und der Eine von uns³⁾ schon vor Jahren aus Phtalaldehydsäure und Ammoniak zu gewinnen sich bemüht hatten.

Jene Condensation zwischen der Amid- und der Aldehyd-Gruppe liess sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (auch bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat) nicht herbeiführen, wie am Schlusse der vorstehenden Arbeit gezeigt worden ist. Wir griffen daher zu einem anderen wasserentziehenden Mittel, dem Phosphoroxchlorid.

Bromopiansäureamid und Phosphoroxchlorid.

Bis-Brom-*m*-Opindolon, $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NBrO}_3)_2$.

Uebergiesst man 5 g Bromopiansäureamid mit 12.5 g Phosphoroxchlorid, so löst sich das Amid unter Wärmeentwicklung mit anfangs rother, später mehr in violett übergehender Färbung. Nach einigen Minuten erwärmt man das Gemisch gelinde, um die Reaction zu beenden, bis es eine permanganatähnliche Farbe angenommen hat, und giesst dann die Flüssigkeit in Wasser, wobei sich eine bräunliche, amorphe Masse ausscheidet, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln so wenig löslich ist, dass sie nicht umkrystallisirt werden konnte. Sie wurde daher mit Wasser gut ausgewaschen, mit Eisessig ausgekocht, mit verdünnter Essigsäure und wieder mit Wasser ausgewaschen und so in sehr guter Ausbeute als schwach bräunlich gefärbtes Pulver erhalten, das bei 325° noch nicht schmilzt.

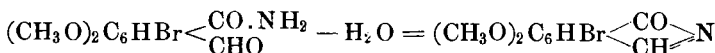
$(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NBrO}_3)_x$. Ber. C 44.44, H 2.96, N 5.18, Br 29.63.
 Gef. » 44.39, » 3.21, » 5.48, » 29.51.

¹⁾ Vergl. Edward Fink, Ueber Condensationsproducte aus *o*-Aldehydsäureamiden. Berner Inaug.-Dissertation. Berlin 1895.

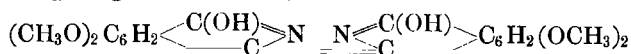
²⁾ K. Tust, diese Berichte 25, 1997, sowie A. Bistrzycki u. E. Fynn, vorstehende Abhandlung.

³⁾ C. Liebermann und A. Bistrzycki, diese Berichte 26, 531.

Der Analyse zu Folge ist der vorliegende Körper entstanden, indem aus dem Bromopiansäureamid die Elemente eines Moleküls Wasser abgespalten worden sind. Allein schon eine oberflächliche Untersuchung der neuen Verbindung lässt erkennen, dass dieser Vorgang sehr wahrscheinlich nicht im Sinne des einfachen Schemas:



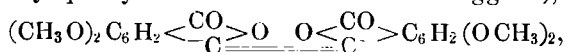
erfolgt ist. Schon die physikalischen Eigenschaften der Substanz im Vergleich mit dem unten beschriebenen Reductionsproduct der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NBrO}_3$ deuten vielmehr darauf hin, dass auch hier ein polymeres und zwar höchst wahrscheinlich dimolekulares Product entstanden ist, ganz wie bei der Einwirkung von Ammoniak auf Opian-säure, wobei Liebermann und Bistrzycki (a. a. O.) nicht das monomolekulare Dimethoxy-*m*-Indolon, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CH} \end{array} \right\rangle \text{N}$, sondern einen dimolekularen Körper erhielten, dem sie die (durch tautomere Umlagerung zu erklärende) Formel:



zuschreiben. Das eben erwähnte, noch unbekannte Dimethoxy-*m*-Indolon nennen wir im Folgenden kurz *m*-Opindolon und bezeichnen unsere Verbindung demnach als Bis-Bromopindolon. Die Auffassung, dass letzteres eine dimer¹⁾ Verbindung sei, wird dadurch bestätigt, dass es sich in ein Reductionsproduct überführen lässt, dem der Analyse nach die einfachste Formel $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NBrO}_3$ zukommt. Diese steht aber mit dem Gesetz der paaren Atomzahlen in Widerspruch, ist also (mindestens) zu verdoppeln zu $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Br}_2\text{O}_6$, entsprechend der angenommenen Formel des Bromopindolons, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Br}_2\text{O}_6$.

Erinnert man sich der zahlreichen dimeren Verbindungen, welche aus der Phtalsäure erhalten werden können, z. B. des Diphtalyls und seiner Verwandten, so kann die Bildung dimerer Producte aus der Opiansäure, dem dimethoxylirten Halbaldehyd der Phtalsäure, nicht auffallen.

In welcher Weise das Bromopindolon sich dimerisirt hat, lässt sich mit völliger Sicherheit nicht angeben. Weil das Bis-Dimethoxy-metaindolon von Liebermann und Bistrzycki mit Schwefelsäure und Salpetersäure eine ganz ähnliche Farbenreaction giebt wie das Tetramethoxydiphtalyl von Goldschmiedt und Egger²⁾,

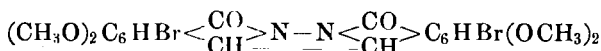


¹⁾ Ich halte es für zweckmässig, statt der schleppenden Bezeichnungen »dimolekulare Polymerie, dimolekulares Polymeres, dimolekular, dimolekularisiren« die kurzen und leicht verständlichen Ausdrücke »Dimerie, Dimeres, dimer, dimerisiren« etc. und analog »Trimerie, trimer« u. s. w. zu gebrauchen. B.

²⁾ Monatsh. f. Chem. 12, 61.

nehmen Erstere an, dass ihre Verbindung nicht die zunächst liegende Formel $\langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \rangle \text{N} - \text{N} \langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \rangle$ besitze, sondern, dass in Folge einer tautomeren Umlagerung der Atomcomplex $\langle \begin{smallmatrix} \text{C(OH)} \\ \text{C} \end{smallmatrix} \rangle \text{N} - \text{N} \langle \begin{smallmatrix} \text{C(OH)} \\ \text{C} \end{smallmatrix} \rangle$ entstanden sei, der dem obigen Diphtalylderivat ganz analog gebaut ist.

Das Bis-Bromopindolon zeigt nun die Reaction der Verbindung von Goldschmiedt und Egger nicht. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit tief rother Farbe, die durch eine Spur Salpetersäure in gelb übergeht (nicht in königsblau wie bei Goldschmiedt und Egger). Wir glauben daher nicht, das Bromproduct als der Substanz von Goldschmiedt und Egger analog constituirt betrachten zu müssen¹⁾, sondern halten es für einfacher und zweckmässiger, ihm die Formel:



zuzuschreiben. Doch sind auch noch andere Formeln discutirbar. Interessant ist die Isomerie des Bis-*m*-Indolonkernes mit dem Indigo.

Die Reduction des Bis-Bromopindolons

führt zu zwei Producten, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser von einander getrennt werden können:

5 g Bis-Bromopindolon und 2½ g granulirtes Zinn werden mit Eisessig angefeuchtet und mit rauchender Salzsäure übergossen. Unterlässt man den Zusatz von Eisessig, so verläuft die Reaction sehr träge, weil Salzsäure allein die Substanz zu wenig benetzt. Die anfangs heftig verlaufende Reaction muss durch Kühlung gemässigt werden, damit das Opiansäurederivat unter dem Einfluss der heissen rauchenden Salzsäure nicht entmethylirt werde²⁾. Schliesslich wird die Reduction durch 3-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt; dann werden 200 ccm Wasser hinzugefügt und das Ganze 10 Stunden sich selbst überlassen. Wird nun der ausgeschiedene Niederschlag abfiltrirt und längere Zeit mit 500 ccm Wasser gekocht, so geht ein beträchtlicher Theil in Lösung, die Hauptmenge (etwa 2 g) bleibt ungelöst.

Dihydro-Bis-Brom-*m*-Opindolon, C₂₀H₁₈N₂Br₂O₆.

Der unlösliche Antheil wurde nochmals mit Wasser ausgekocht, in Eisessig gelöst und die filtrirte Lösung durch vorsichtigen Wasser-

¹⁾ Die Brom- und die Nitro-Opiansäure liefern öfters anders constituirte Derivate als die Opiansäure: vergl. z. B. Bistrzycki und Cybulski, diese Berichte 25, 1988.

²⁾ Prinz, Journ. f. prakt. Chem. N. F. 24, 353.

zusatz langsam gefällt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Reinigungsmethode wurde die Substanz als weisser Niederschlag erhalten, der in den üblichen Lösungsmitteln, ausser in Eisessig, sehr schwer oder gar nicht löslich ist. Er krystallisirt aus heissem Eisessig in rhomboëdrischen Formen. Das Umkrystallisiren ist jedoch mit so grossen Verlusten verknüpft, dass wir uns mit der oben genannten Art der Reinigung begnügen mussten.

$C_{20}H_{18}N_2Br_2O_6$. Ber. C 44.28, H 3.32,
Gef. » 44.03, 44.43, » 3.40, 3.48.

Der Analyse zufolge ist die Substanz als Dihydro-Bisbromopindolon aufzufassen. Auch sie schmilzt bei 325° noch nicht. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe. In rauchender Schwefelsäure ist sie erst nach längerem Kochen und auch dann nur sehr mangelhaft löslich, besitzt also nicht die basischen Eigenschaften, welche das dihydrirte Bisdimethoxymetaindolon von Liebermann und Bistrzycki (a. a. O. S. 539) aufweist. Bei einem Acetylirungsversuch blieb die Verbindung unverändert.

Bromhemipinisoimidin, $(CH_3O)_2C_6HBr \left\langle \begin{array}{l} C(OH) \\ CH_2 \end{array} \right\rangle N$.

Der durch Kochen in Lösung gegangene, vom obigen unlöslichen Dihydroderivat durch Filtriren getrennte Antheil des Reductions-Rohproductes krystallisirt beim Erkalten der wässrigen Lösung in kleinen, weissen Nadeln (etwa 1.5 g) die durch Umkrystallisiren erst aus verdünntem Alkohol, dann aus Benzol-Ligroin gereinigt wurden. Schmelzpunkt 203° .

$C_{10}H_{10}NBrO_3$. Ber. C 44.11, H 3.67,
Gef. » 44.45, 43.65, » 3.93, 3.70¹⁾.

Dieses Reductionsproduct ist also durch Aufnahme von vier Wasserstoffatomen aus dem Bisbromopindolon entstanden und ist augenscheinlich monomolekular, wie seine Löslichkeit in Alkohol, Benzol, sogar in siedendem Wasser erkennen lässt. Seiner Entstehungsweise nach kommt ihm eine der beiden folgenden Structurformeln zu

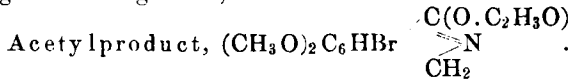
I. $(CH_3O)_2C_6HBr \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CH_2 \end{array} \right\rangle NH$, oder II. $(CH_3O)_2C_6HBr \left\langle \begin{array}{l} C(OH) \\ CH_2 \end{array} \right\rangle N$.

Der Formel I nach wäre der Körper ein substituirtes Phtalimidin und müsste dann, in Analogie mit diesem, mit Säuren Salze bilden und mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat liefern können. Da beides nicht der Fall ist, ist Formel I ausgeschlossen. Wenn, wie wir demnach annehmen müssen, der Körper nach der Formel II constituirt

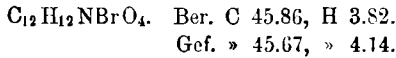
¹⁾ Weitere Analysen siehe unten.

ist, wäre er am richtigsten als ein Pseudoimidin zu bezeichnen. Da dieser Name aber bereits einer Verbindung¹⁾ ertheilt ist, die möglicher-

weise nach dem Schema $C_6H_4 \begin{matrix} C: NH \\ >O \\ CH_2 \end{matrix}$ construirt ist, nennen wir unser bromirtes Derivat Bromhemipinisoimidin. Dasselbe (1 g) giebt, mit entwässertem Natriumacetat (1 g) und Essigsäureanhydrid (2 g) einige Minuten gekocht, ein



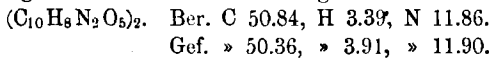
Kleine, weisse Nadeln, leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Schmp. 177—178°. Durch Kochen mit Salzsäure in die Componenten spaltbar.



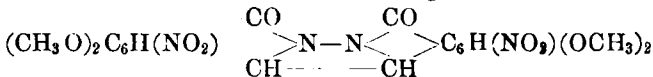
Das Isoimidin soll gelegentlich noch weiter untersucht werden, besonders hinsichtlich seiner Alkylderivate.

Nitroopiansäure und Phosphoroxchlorid.

Das Bis-Nitro-*m*-Opindolon, $(C_{10}H_8N_2O_5)_2$, wurde in genau der gleichen Weise aus der Nitroopiansäure dargestellt wie die analog benannte Bromverbindung aus der Bromopiansäure (s. oben) und als hellgelbe, bisweilen orangerothe, amorphe Masse erhalten. Da es ebenso schwer löslich ist wie das Bis-Bromopindolon, so konnte es nur wie dieses, durch Auskochen und Auswaschen, gereinigt werden. Es ist ganz ausserordentlich schwer verbrennbar. Erst bei Verwendung von Bleichromat und Kaliumbichromat²⁾ für die Koblenwasserstoffbestimmung konnten ziemlich befriedigende Daten erhalten werden:



Die vorliegende, bei 325° noch nicht schmelzende Substanz zeigt in ihren Eigenschaften eine so grosse Aehnlichkeit mit dem Bis-Bromopindolon, dass ihr unzweifelhaft die analoge Constitutionsformel

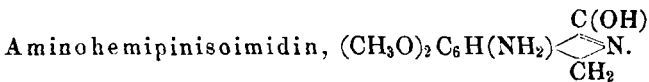


zuzuschreiben ist.

Auch die Nitroverbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in gelb übergeht.

¹⁾ Gabriel, diese Berichte 20, 2235. Vergl. Richter-Anschütz-Schroeter, Organische Chemie, 8. Aufl. S. 247.

²⁾ Da das Kaliumbichromat beim Erhitzen Sauerstoff abgiebt, wurden statt der Kupferspiralen Silberspiralen vorgelegt. (Stein, Zeitschr. f. anal. Chem. 8, 83.)



Reducirt man das Bis-Nitroopindolon (3 g) mit Zinn (6 g) und Salzsäure in der für das Bis-Bromopindolon geschilderten Art, so erhält man eine klare, bräunliche Lösung, die verdünnt, durch Schwefelwasserstoff entzint, vom Schwefelzinn abfiltrirt und im Vacuum auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation eingedampft wird. Die ausgeschiedene weisse Masse wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Kleine, weisse Nadeln, leicht löslich in Wasser. Die Ausbeute belief sich nach Verarbeitung der Mutterlaugen nur auf höchstens 1 g. Bei der Reduction grösserer Mengen wird die Ausbeute noch mangelhafter.

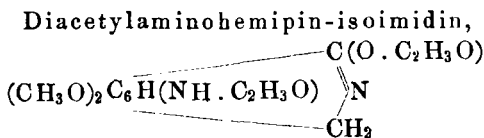
Die Analysen bestätigten, dass das zu erwartende, dem Bromhemipinisoimidin analoge Aminohemipinisoimidin als salzsaures Salz vorlag.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{HCl}$. Ber. C 49.08, H 5.32, N 11.45, Cl 14.48.
Gef. » 49.30, » 5.43, » 11.38, » 14.24.

Die aus diesem Salz durch verdünnte Natronlauge frei gemachte Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Prismen, die in heissem Wasser ziemlich schwer löslich sind und bei 223—224° unter Zersetzung schmelzen.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 57.69, H 5.77.
Gef. » 58.01, » 6.06.

Die (in der Ueberschrift) angenommene Constitution dieser Base folgt aus ihrer Analogie mit dem beschriebenen Bromisoimidin (vgl. unten). Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in der üblichen Weise acetylirt, liefert sie



Kleine, weisse Nadeln aus verdünntem Alkohol. Zersetzungspunkt 242°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$. Ber. N 9.59. Gef. N 9.83.

Während die Stellung der Aminogruppe im Aminohemipinisoimidin bekannt ist, da es sich von der Nitroopiensäure ableitet, deren Constitution von Liebermann¹⁾ festgestellt worden ist, war die Stellung des Bromatoms im Bromhemipinisoimidin und in allen anderen Derivaten der Bromopiensäure, wie auch in dieser selbst, bisher zweifelhaft. Durch Diazotirung des Aminoisoimidins und

¹⁾ Diese Berichte 19, 352.

Austausch der Diazogruppe gegen Brom¹⁾ ist es gelungen, diese Frage zu lösen: Ein Gemisch von 4.14 g Kaliumbromid, 0.76 g Kupfersulfat, 1.3 g Schwefelsäure ($d = 1.83$), 10 ccm Wasser und 2.5 g Kupferspänen kocht man am aufsteigenden Kühler bis zur annähernden Entfärbung, setzt dann eine concentrirte wässrige Lösung von 3.52 g salzsaurem Aminohemipinisoimidin hinzu, erwärmt auf 65—70° und lässt — unbekümmert um einen in der Flüssigkeit befindlichen Niederschlag — eine Lösung von 0.9 g Natriumnitrit in 8 ccm Wasser hinzutropfen. Die dabei sich ausscheidende, braune, flockige Masse wird nach dem Erkalten abfiltrirt, auf Thon getrocknet, mit heissem Benzol ausgelaugt und die Benzollösung durch Kochen mit Blutkohle entfärbt. Auf Zusatz von etwas Ligroin fällt jetzt eine weisse Verbindung aus, die sich nach dem Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroin als in jeder Hinsicht identisch mit dem oben beschriebenen Bromhemipinisoimidin erweist. Die Analysen der so erhaltenen Bromverbindung ergaben:

$C_{10}H_{10}NBrO_3$. Ber. C 44.11, H 3.67, N 5.22, Br 27.62.

Gef. » 44.45, » 4.02, » 5.25, » 27.40.

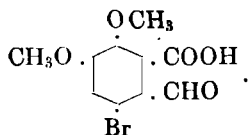
Die Ausbeuten schwankten zwischen 10 und 60 pCt. Die Gründe hierfür konnten bei den kleinen, zur Verfügung stehenden Substanzmengen nicht ermittelt werden.

Zu aller Sicherheit wurde das in der eben genannten Art dargestellte Bromproduct auch noch acetylirt und die entstandene Acetylverbindung mit der früher erhaltenen verglichen, wobei sich wieder Identität ergab.

$C_{12}H_{12}NBrO_4$. Ber. C 45.86, H 3.82.

Gef. » 45.56, » 4.24.

An diesem Bromopiansäurederivat ist somit bewiesen, dass in der Säure selbst die Substituenten die gleiche Stellung einnehmen wie in der Nitroopiansäure, nämlich



Die vorliegende und die vorhergehende Arbeit sind bereits vor längerer Zeit (vor 3 bzw. 5 Jahren) im organischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt worden.

¹⁾ Nach der Methode von Sandmeyer, diese Berichte 17, 2650.