

#### 540. Julius Müller: Bromderivate des *o*-Amido- und *o*-Oxybenzaldehyds<sup>1)</sup>.

[Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1909.)

Von den sechs der Theorie nach möglichen Monobrom-salicylaldehyden war bis jetzt nur der 5-Bromsalicylaldehyd bekannt<sup>2)</sup>. Im Folgenden sollen zwei weitere Monobrom-salicylaldehyde beschrieben werden mit dem Bromatom in 4- resp. 3-Stellung. Im Laufe der Arbeit zur Darstellung dieser Isomeren gelangte ich außerdem zu dem 4-Brom-2-amido-benzaldehyd und zu einer einfacheren Darstellung eines von Bamberger und Demuth<sup>3)</sup> gefundenen Dibrom-*o*-amido-benzaldehyds, in welchem die Stellung der Bromatome jedoch noch unbekannt ist.

#### 4-Brom-salicylaldehyd.

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung dieses Körpers ist der 2-Nitro-4-brom-benzaldehyd, welcher nach den Angaben von Sachs und Kempf<sup>4)</sup> dargestellt wurde. Die Nitrogruppe dieses Körpers wurde reduziert, diazotiert und die Diazogruppe durch Hydroxyl ersetzt, wobei ich zu dem gewünschten 4-Brom-salicylaldehyd gelangte.

Die Angaben von Sachs und Kempf kann ich im wesentlichen bestätigen. Bei der Darstellung des Dinitro-benzaldehyds<sup>5)</sup> wird das durch Kondensation von Nitrosodimethylanilin und 2,4-Dinitrotoluol erhaltene Produkt nach den genannten Autoren<sup>6)</sup> mit verdünnter Salpetersäure gespalten, mit Benzol ausgeschüttelt und nach dem Kochen der Benzollösung mit Tierkohle das Benzol zur Gewinnung des Aldehyds abdestilliert, wobei dieser als dunkles, nach einiger Zeit kristallinisch erstarrendes Öl zurückbleibt. Ich habe es indessen vor-

<sup>1)</sup> Dissertation, Techn. Hochschule München, 1909.

<sup>2)</sup> Piria, Ann. d. Chem. **30**, 171 [1839]. Löwig, Pogg. Ann. **46**, 57. Heerlein, Berz. Jahresber. **25**, 483. Henry, diese Berichte **2**, 274 [1869]. Bradley und Dains, Amer. Chem. Journ. **14**, 295 [1892]. Vgl. diese Berichte **22**, 1135 [1889]. E. Schmidt und H. L. Visser, Arch. d. Pharm. **235**, 536; Ref. Chem. Zentralbl. **1897**, II, 1075; Stoermer, Ann. d. Chem. **313**, 326. Darstellung nach Auwers und Walker, diese Berichte **31**, 3042 [1898].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **34**, 1338 [1901]. <sup>4)</sup> Diese Berichte **36**, 3302 [1903].

<sup>5)</sup> Sachs und Kempf, diese Berichte **35**, 1225 und 1226 [1902].

<sup>6)</sup> ebenda S. 1228.

gezogen, den Aldehyd aus der Benzollösung mit konzentrierter Natriumbisulfidlösung zu fällen und die Doppelverbindung nach dem Auswaschen mit Benzol mit verdünnter Schwefelsäure zu spalten. Auf diese Art erhalten, ist der Aldehyd für die weitere Bearbeitung gleich rein genug.

Bei der Darstellung des Dinitro-benzaloxims<sup>1)</sup> unterlassen Sachs und Kempf die Angabe über einen Zusatz von Soda, welcher nötig ist, da das Oxim schon durch geringe Mengen verdünnter Salzsäure gespalten wird.

Bei der letzten Etappe — Ersatz der Amidogruppe durch Brom nach Gattermann<sup>2)</sup> — konnte ich die von Sachs und Kempf<sup>3)</sup> angegebene Ausbeute von 82.7 % nicht erreichen, sondern nur 60 %.

Die Reduktion des 4-Brom-2-nitrobenzaldehyds mit Titantrichlorid, analog der des 4-Chlor-2-nitrobenzaldehyds von Sachs und Sichel<sup>4)</sup>, erwies sich nicht als vorteilhaft, besonders wenn man mit größeren Mengen arbeitet. Ich fand, daß für diesen Zweck Ferrosulfat und Ammoniak sehr geeignet ist, wie man sich ja auch dieses Reduktionsmittels bei der Darstellung des *o*-Amidobenzaldehyds aus *o*-Nitrobenzaldehyd bedient<sup>5)</sup>. Ich verfuhr auf folgende Weise: 3 g 4-Brom-2-nitrobenzaldehyd wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und dazu unter gutem Schütteln 30 g Ferrosulfat in 80 g Wasser zugegeben. Durch den Alkohol scheidet sich etwas Ferrosulfat ab, was jedoch nicht von Bedeutung ist. Man erwärmt nun auf dem Wasserbad auf 90—100° und fügt in einem Zeitraum von 10 Minuten 100 ccm Ammoniak unter kräftigem Schütteln portionsweise zu. Die Flüssigkeit muß stark nach Ammoniak riechen. Es wird dann sofort mit Wasserdampf destilliert, wobei zuerst der Alkohol übergeht, welcher keinen Aldehyd mitführt. Kommen die ersten milchig aussehenden Tropfen, so wechselt man die Vorlage. Der Aldehyd scheidet sich in glänzenden Blättchen aus, die sehr dem *o*-Amidobenzaldehyd gleichen. Die Ausbeute betrug 1.5 g = 60 %. Aus Ligroin umkrystallisiert, schmolz der Körper bei 85°. Der Aldehyd ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwerer in Essigsäure. Durch Schütteln der ätherischen Lösung mit konzentrierter Natriumbisulfidlösung bekam ich keine Doppelverbindung mit diesem Reagens.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **35**, 1234 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **23**, 1220 [1890].    <sup>3)</sup> Diese Berichte **35**, 3302 [1902].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **37**, 1873 [1904]. Vgl. über Reduktion mit Titantrichlorid auch Knecht, diese Berichte **36**, 166 [1903].

<sup>5)</sup> Vgl. Friedländer, diese Berichte **15**, 2572 [1882] und **17**, 456 [1884], sowie Bamberger und Demuth, diese Berichte **34**, 1330 [1901].

0.2884 g Sbst.: 0.4468 g CO<sub>2</sub>, 0.0896 g H<sub>2</sub>O. — 0.3170 g Sbst.: 20.4 ccm N (23°, 715 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>ONBr. Ber. C 42.00, H 3.01, N 7.02.

Gef. » 42.17, » 3.40, » 6.99.

#### 4-Brom-2-amido-benzaldoxim.

Das Oxim kann man auf zwei Arten erhalten. Erstens aus dem 4-Brom-2-amido-benzaldehyd auf übliche Weise und zweitens aus dem 4-Brom-2-nitro-benzaldoxim durch Reduktion. Im ersten Falle wurde 1 g Aldehyd in Alkohol gelöst und mit 0.5 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 0.3 g entwässerter Soda 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Durch Zusatz von Wasser scheidet man das Oxim ab, welches abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Amylalkohol umkrystallisiert wird. Aus gewöhnlichem Alkohol erhält man den Körper amorph. Aus Amylalkohol krystallisiert, bildet er kleine weiße Nadeln, die bei 194° schmelzen.

Das für das zweite Verfahren nötige 4-Brom-2-nitrobenzaldoxim wurde nach Sachs und Sichel<sup>1)</sup> dargestellt, welche einen Schmelzpunkt von 164° angeben. Ich fand den Schmelzpunkt, nachdem ich 3-mal aus verdünntem Alkohol (1 Teil Alkohol und 2 Teile Wasser) umkrystallisiert hatte, bei 154.5°; auch aus Benzol bleibt dieser Schmelzpunkt konstant. Zur Reduktion wurden 10 g Oxim in 100 ccm Alkohol gelöst, mit 80 ccm starkem Schwefelammonium versetzt und 1/2 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten fällt auf Zugabe von Wasser das Oxim des 2-Amido-4-brombenzaldehyds in stark voluminösen, eigelben Flocken aus. Nach dem Absaugen und Trocknen auf Ton wurde ebenfalls aus Amylalkohol umkrystallisiert und ebensolche Nadeln vom Schmp. 194° erhalten, wie bei der Darstellung auf dem ersten Weg. Eine Mischprobe zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

0.2443 g Sbst.: 0.3466 g CO<sub>2</sub>, 0.0726 g H<sub>2</sub>O. — 0.2802 g Sbst.: 33.8 ccm N (24°, 714 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>2</sub>Br. Ber. C 39.06, H 3.25, N 13.02.

Gef. » 38.78, » 3.30 » 13.04.

#### 4-Brom-2-amido-benzaldehyd-phenylhydrazon.

1.5 g Aldehyd wurden in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von Phenylhydrazin in Eisessig versetzt. Nach kurzem Erwärmen fällt man mit Wasser und saugt ab. Das Hydrazon krystallisiert aus Eisessig in glänzenden weißen Blättchen, die bei 215° schmelzen. Ausbeute 1.45 g. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser

<sup>1)</sup> Diese Berichte **37**, 1868 [1904].

und Ligroin. Mit roher konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine tief blaue Färbung, die bei längerem Stehen oder bei Zugabe von Wasser verschwindet.

Die Reaktion verdankt dem Gehalt an salpetriger Säure in der Schwefelsäure ihr Entstehen und wurde bei allen untersuchten Hydrazonen beobachtet.

0.1800 g Sbst.: 0.3542 g CO<sub>2</sub>, 0.0678 g H<sub>2</sub>O. — 0.1210 g Sbst.: 16.4 ccm N (21°, 723 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>Br. Ber. C 53.80, H 4.13, N 14.57.

Gef. » 53.67, » 4.18, » 14.93.

#### 4-Brom-salicylaldehyd.

Der Ersatz der Amidogruppe des 4-Brom-2-amidobenzaldehyds durch Hydroxyl über die Diazogruppe macht insofern Schwierigkeit, als sich der Amidoaldehyd in Säuren in der Kälte nicht löst. Will man durch Erwärmen nachhelfen, so verwandelt er sich zum größten Teil in ein unlösliches rotbraunes Harz. Der 4-Brom-2-amidobenzaldehyd verhält sich hier also analog dem *o*-Amidobenzaldehyd.

Ich brachte die Substanz in Lösung, indem ich Essigsäure anwandte und führte die Reaktion in folgender Weise durch:

2 g Aldehyd werden in 50-prozentiger Essigsäure gelöst, wozu etwa 100 ccm nötig sind. Man gibt dann 5—10 ccm verdünnte Schwefelsäure zu und läßt bei 45—50° unter Rühren mit der Turbine eine Lösung von 1.5 g (theoretisch 0.7 g) Natriumnitrit in 50 g Wasser zutropfen.

Hierauf erwärmt man langsam auf 90°, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Man läßt nun erkalten, neutralisiert die Lösung annähernd mit festem Natriumbicarbonat und destilliert den Aldehyd mit Wasserdampf. Er geht hierbei als schwach gelbes Öl über, das in der Vorlage erstarrt. Die Ausbeute betrug 0.6 g Rohprodukt. Aus dem Filtrat wurden durch Zusatz von Phenylhydrazin in Eisessig noch 0.45 g als Hydrason gefällt, was 0.31 g Aldehyd entspricht. Im ganzen wurden also 0.91 g = 45.5 % erhalten.

Fügt man zur wäßrigen Lösung etwas Eisenchlorid, so färbt sich diese rotviolett. Sind von der Darstellung her noch geringe Mengen von salpetriger Säure vorhanden, so wird die Färbung wie bei den andern Isomeren verhindert. Der Aldehyd ist in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwerer in Wasser. Aus heißem verdünntem Alkohol scheidet er sich beim Abkühlen als Emulsion ab. Erst bei längerem Stehen tritt Krystallisation ein. Er bildet dann lange weiße Nadeln, die bei 52° schmelzen. Der Geruch ist angenehm aromatisch, in der Hitze etwas stechend. Infolge der Gegen-

wart eines Phenolhydroxyls ist der Aldehyd in verdünnter Natronlauge löslich. Die Farbe der Lösung ist schwach gelb. Der Aldehyd verbindet sich mit Natriumbisulfit. Die Doppelverbindung zeigt jedoch nicht die Schwerlöslichkeit anderer Aldehydbisulfitverbindungen. Die isomeren Bromsalicylaldehyde gleichen sich darin.

0.4010 g Sbst.: 0.6190 g CO<sub>2</sub>, 0.0980 g H<sub>2</sub>O. — 0.2214 g Sbst.: 0.2056 g AgBr.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. C 41.80, H 2.49, Br 39.80.

Gef. » 42.10, » 2.70, » 39.60.

Das Phenylhydrazon bildet, aus 30-proz. Essigsäure umkrystallisiert, kleine, gelbe, rautenförmige Blättchen, die bei 145° schmelzen.

0.1822 g Sbst.: 15.8 ccm N (18°, 725 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>Br. Ber. N 9.62. Gef. N 9.74.

Das Oxim, auf übliche Weise dargestellt, bildet mikroskopisch kleine, weiße Stäbchen. Schmp. 151°.

0.2004 g Sbst.: 11.8 ccm N (15°, 724 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NBr. Ber. N 6.49. Gef. N 6.65.

#### 4-Brom-acetsalicylaldehyd.

0.8 g Aldehyd werden in etwas Essigsäureanhydrid gelöst und mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Es wurde noch einige Minuten gelinde erwärmt und dann in Wasser gegossen. Die Acetylverbindung scheidet sich in weißen Flocken ab, welche, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, kleine Nadeln geben. Ausbeute 0.75 g. Schmp. 92°.

0.2437 g Sbst.: 0.3966 g CO<sub>2</sub>, 0.0640 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Br. Ber. C 44.45, H 2.88.

Gef. » 44.38, » 2.91.

Das Oxim bildet große weiße Nadeln, die bei 133° schmelzen.

Um auf kürzerem Wege zum 4-Bromsalicylaldehyd zu kommen, versuchte ich, ob nicht durch direktes Bromieren des leicht zugänglichen *o*-Nitro- oder *o*-Amidobenzaldehyds die entsprechenden Bromderivate darstellbar wären, von welchen aus die Gewinnung von 4-Bromsalicylaldehyd keine große Mühe mehr macht. Meine diesbezüglichen Versuche führten jedoch nicht zu dem gewünschten Resultat. Brom reagiert mit *o*-Nitrobenzaldehyd bei gewöhnlichem Druck nicht, und beim Arbeiten im Einschlußrohr treten Komplikationen ein. Im Gegensatz hierzu ging die Substitution beim *o*-Amidobenzaldehyd äußerst leicht von statten, so leicht, daß gleich 2 Atome Brom eintreten. Der dabei erhaltene Dibrom-*o*-amido-benzaldehyd wurde bereits von Bamberger und Demuth<sup>1)</sup> auf andere Weise dargestellt. Der von mir gewonnene Aldehyd, ebenso sein Oxim<sup>1)</sup> zeigte

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1338 [1901]. Oxim S. 1327.

alle von diesen Autoren angegebenen Eigenschaften. Die Bromierung des *o*-Amidobenzaldehyds, welcher durch Reduktion aus *o*-Nitrobenzaldehyd<sup>1)</sup> leicht zu erhalten ist, führte ich in wäßriger oder alkoholischer Lösung aus. Der Dibromaldehyd entsteht schon auf Zugabe der ersten Tropfen Bromwasser oder Brom in Alkohol. Die Ausbeute ist quantitativ.

### 3-Brom-salicylaldehyd.

Ein Weg zur Darstellung dieses Körpers bot sich, ausgehend vom 3-Nitro-salicylaldehyd, durch Reduktion der Nitrogruppe und Ersatz der Amidogruppe durch Brom. Taeger<sup>2)</sup> gibt zwar an, daß ihm sämtliche Amidierungsversuche mißglückt seien; es gelang mir jedoch, durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure zu einer Zinndoppelverbindung des Amidosalicylaldehyds zu kommen. Den freien Amidosalicylaldehyd selbst konnte ich allerdings nicht daraus erhalten, was aber für die Überführung in 3-Bromsalicylaldehyd gar nicht nötig ist. Die Zinndoppelverbindung läßt sich nämlich ohne Schwierigkeit diazotieren und gibt beim Eintragen in die Sandmeyer'sche Kupferbromürlösung den gesuchten 3-Bromsalicylaldehyd.

Ich verfuhr auf folgende Weise: 3 g 3-Nitrosalicylaldehyd<sup>3)</sup> wurden fein verrieben und in eine kalte Lösung von 12 g Zinnchlorür in 70 ccm konzentrierter Salzsäure eingetragen. Man erwärmt nun auf dem Wasserbad unter kräftigem Umschütteln. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Zinndoppelverbindung als gelber, feiner Niederschlag ab. Filtriert man heiß über Glaswolle, so kann man die Zinnverbindung in derben Krystallen bekommen. Beim Stehen an der Luft oder beim Zusammenbringen mit Wasser gibt die Verbindung Salzsäure ab und wird schön rot. Die erhaltene Suspension der Zinndoppelverbindung wird direkt diazotiert. Zuvor bereitet man sich eine Mischung, welche 10 g Kupfersulfat, 24 g Bromkalium, 65 g Wasser, 9 g konzentrierte Schwefelsäure und 16 g Kupferdrehspäne<sup>4)</sup> enthält. Diese Mischung, welche sich in einem mit Steigrohr versehenen Rundkolben befindet, wird etwa 1 Stde. gekocht und dann portionsweise die Diazolösung zufließen gelassen. Dann wird sofort mit Wasserdampf destilliert. Ich erhielt so 1.6 g festen Aldehyd und aus

1) Bamberger u. Demuth, diese Berichte **34**, 1330 [1901]. *o*-Nitrobenzaldehyd ist von den Höchster Farbwerken zu beziehen.

2) Diese Berichte **20**, 2109 [1887].

3) Über die Nitrierung des Salicylaldehyds s. W. v. Miller, diese Berichte **20**, 1928 [1887].

4) Vergl. Sandmeyer, diese Berichte **17**, 2652 [1884] und Lassarcohn, S. 309.

dem Filtrat durch Fällen mit essigsauerm Phenylhydrazin noch 0.4 g Hydrazon, was 0.27 g Aldehyd entspricht. Gesamtausbeute also 1.87 g = 55 % der Theorie. Beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol scheidet sich der Aldehyd zuerst als Emulsion aus, welche sich nach mehrstündigem Stehen zu großen weißen Nadeln verdichtet. Schmp. 49°. Der Aldehyd hat einen starken, an Jodoform erinnernden Geruch. Er gibt eine Natriumbisulfitverbindung, die jedoch nicht schwer löslich ist. Mit einem Tropfen Eisenchlorid erhält man die rotviolette Färbung der Salicylderivate. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. In Natronlauge und Soda ist er mit gelber Farbe leicht löslich. Mineralsäuren scheiden ihn aus diesen Lösungen wieder ab.

0.2030 g Sbst.: 0.3100 g CO<sub>2</sub>, 0.0486 g H<sub>2</sub>O. — 0.2614 g Sbst.: 0.2428 g Ag Br.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. C 41.80, H 2.49, Br 39.80.

Gef. » 41.65, » 2.66, » 39.64.

Das Oxim, auf gewöhnliche Weise erhalten, bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, kleine, weiße Nadeln, die bei 165° schmelzen. Es löst sich sehr leicht in Alkalien mit orangegelber Farbe. Im Gegensatz zum 4-Bromsalicylaldoxim wird es aus dieser Lösung von Kohlensäure nicht gefällt, wohl aber von Mineralsäure.

Das Phenylhydrazon wurde durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Aldehyds mit essigsauerm Phenylhydrazin und kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad als dickflüssiges, rotbraunes Öl erhalten. Eine zum Sieden erhitzte, verdünnte, alkoholische Lösung des Öls scheidet beim Erkalten des Hydrazon als goldgelbe, glänzende Nadelchen ab, die bei 100° schmelzen.

### 3-Brom-salicylaldehyd-Semicarbazon.

1 g Aldehyd wurde in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0.8 g Semicarbazidchlorhydrat und 1 g Natriumacetat in möglichst wenig Wasser versetzt. Ein Teil des Semicarbazons fällt sofort in gelben Flocken aus. Es wird noch 5 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, mit Wasser gefällt und abgesaugt. Beim Umkrystallisieren aus 30-prozentiger Essigsäure erhält man das Semicarbazon in äußerst feinen, gelben Nadeln, die bei 266° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, Benzol und Ligroin, leicht in Essigsäure. In Alkali löst es sich mit roter Farbe und wird von Säuren wieder gefällt.

0.2120 g Sbst.: 32.0 ccm N (21°, 720 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Br. Ber. N 16.38. Gef. N 16.61.

3-Brom-*o*-oxybenzonnitril-acetat, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(Br)(O.CO.CH<sub>3</sub>)<sup>2</sup>(CN)<sup>1</sup>.

3 g 3-Bromsalicylaldoxim wurden mit 25 g Essigsäureanhydrid und 2 g wasserfreiem Natriumacetat 4 Stunden unter Rückfluß auf

dem Ölbad auf 160–170° erhitzt. Nach dem Erkalten gießt man den Kolbeninhalt in Wasser, wobei nach Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrids das Nitrilacetat als braunes Öl zurückbleibt, welches nach einiger Zeit erstarrt. Beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man zuerst eine Emulsion, die durch Impfen leicht zur Krystallisation zu bringen ist. In reinem Zustand bildet der Körper weiße Nadeln, die bei 49–50° schmelzen, also denselben Schmelzpunkt haben, wie der Aldehyd. Das Nitrilacetat ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser und in kalter, verdünnter Soda, sowie in Alkalien unlöslich. Beim Erwärmen mit letzteren geht es unter Verseifung mit geißer Farbe in Lösung.

0.4058 g Sbst.: 0.3156 g AgBr. — 0.3934 g Sbst.: 22 ccmN (20°, 714 mm).

$C_9H_6O_2NBr$ . Ber. Br 33.33, N 5.83.

Gef. » 33.17, » 6.00.

### 3-Brom-salicylsäure-amid.

Behandelt man 3-Brom-*o*-oxybenzonnitril-acetat in der Kälte mit konzentrierter Schwefelsäure, so geht der Körper in Lösung. Die Verseifung zum Amid verläuft sehr rasch. Der Sicherheit halber ließ ich jedoch die Lösung noch  $\frac{1}{4}$  Stunde stehen, bevor ich in Wasser goß. Das Amid fällt hierbei in weißen, voluminösen Flocken aus.

Aus verdünntem Alkohol bildet es feine, verästelte Nadeln, die bei 165° schmelzen. Zufällig ist dies auch der Schmelzpunkt seines Isomeren, des 3-Bromsalicylaldoxims. Aus 3.4 g Acetonitril erhielt ich 2.8 g Amid.

0.2494 g Sbst.: 0.3544 g  $CO_2$ , 0.0652 g  $H_2O$ . — 0.3023 g Sbst.: 0.2636 g AgBr.

$C_7H_6O_2NBr$ . Ber. C 38.89, H 2.77, Br 37.04.

Gef. » 38.76, » 2.90, » 36.18.

### 3-Brom-salicylsäure.

Die Verseifung des Amids geschah durch Kochen mit Salzsäure. 2.5 g Amid wurden in 150 ccm mäßig konzentrierter Salzsäure aufgeschlämmt und  $2\frac{1}{2}$  Stunden unter Rückfluß im Ölbad auf 160° erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurde etwas konzentrierte Salzsäure zugegeben, um die entwichene zu ersetzen. Beim Abkühlen scheiden sich größere, weiße Nadeln ab, die sich durch ihre Löslichkeit in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien, sowie in Ammoniak als Säure erweisen. Ausbeute 1.8 g. Die Säure löst sich sehr leicht in Alkohol und Äther, leicht in Essigsäure, Benzol und Ligroin, schwer in Wasser. Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige Lösung eine violette Färbung. Schmp. 184° (aus verdünntem Alkohol).

0.3364 g Sbst.: 0.2380 g CO<sub>2</sub>, 0.0510 g H<sub>2</sub>O. — 0.2800 g Sbst.: 0.2412 g AgBr.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Br. Ber. C 38.71, H 2.30, Br 36.87.  
Gef. » 38.55, » 2.38, » 36.74.

In der Literatur sind zwei 3-Bromsalicylsäuren beschrieben. Hübner und Heinzerling<sup>1)</sup> erhielten aus der 3-Brom-2-amidobenzoessäure durch Diazotieren eine Bromsalicylsäure, für welche sie einen Schmelzpunkt von 219–220° angeben. Die andere, von Lellmann und Grothmann<sup>2)</sup> beschriebene 3-Bromsalicylsäure, wurde aus der 3-Brom-5-amidosalicylsäure durch Diazotieren und anhaltendes Kochen der Diazoverbindung mit Alkohol erhalten. Der Schmelzpunkt war 184°. Die von mir erhaltene Säure zeigt denselben Schmelzpunkt, so daß beide Säuren identisch sind. Gleichzeitig geht daraus hervor, daß die Säure von Hübner und Heinzerling etwas anderes gewesen sein muß, als 3-Bromsalicylsäure.

Vorstehende Arbeit wurde im Organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule in München angefertigt. Meinen hochverehrten Lehrern Hrn. Prof. Dr. Lipp und Hrn. Prof. Dr. Rhode möchte ich auch an dieser Stelle für das stets bewährte Wohlwollen und fördernde Interesse meinen allerherzlichsten Dank aussprechen.

#### 541. Hermann Leuchs und L. E. Weber: Spaltungen der Brucinonsäure und des Brucinolons.

[VII. Mitteilung über Strychnos-Alkaloide.]

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1909.)

Wie wir gefunden haben, spaltet sich das Reduktionsprodukt der Brucinonsäure durch Lauge glatt in Glykolsäure und Brucinolon<sup>3)</sup>. Bei dieser Reaktion konnte die Glykolsäure in der Brucinolsäure schon vorgebildet vorhanden gewesen sein und durch Aufnahme von Wasserstoff sich abgetrennt haben, während Hydroxyl in das Molekül des Brucinolons gegangen war. In diesem Fall mußte die der Oxyssäure entsprechende Ketosäure die Carbonylgruppe in  $\alpha$ -Stellung besitzen. Es war deshalb zu erwarten, daß sie einerseits beim Kochen mit Anilin (Dimethylanilin) Kohlendioxyd verlieren würde, und daß andererseits eine bei der Behandlung mit Alkali eintretende Spaltung

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Chem. 1871, 709.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 2725 [1884]

<sup>3)</sup> Diese Berichte 42, 770 [1909].