

0.3364 g Sbst.: 0.2380 g CO₂, 0.0510 g H₂O. — 0.2800 g Sbst.: 0.2412 g AgBr.

C₇H₅O₃Br. 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 Heinzerling¹⁾ 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 Grothmann²⁾ 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 Brucinolon³⁾. 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 α -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

¹⁾ Ztschr. f. Chem. 1871, 709.

²⁾ Diese Berichte 17, 2725 [1884]

³⁾ Diese Berichte 42, 770 [1909].

nicht Glykolsäure, sondern Glyoxylsäure oder vielleicht Oxalsäure liefern müßte.

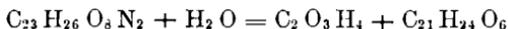
Wir haben das Verhalten der Brucinonsäure nach beiden Richtungen geprüft. Kohlendioxyd wurde unter den angegebenen Bedingungen nicht abgegeben, es entstand vielmehr ein Anilid der Säure.

Die Wirkung des Alkalis war keine so glatte wie bei der Brucinolsäure; immerhin ließ sich auch hier eine ähnliche Spaltung feststellen, indem als stickstofffreie Säure wieder Glykolsäure isoliert werden konnte. Das dem Brucinolon entsprechende Produkt wurde jedoch nicht krystallisiert erhalten. Oxalsäure und Glyoxylsäure waren nicht nachzuweisen.

Übrigens blieb bei Verwendung von 1.5 Mol. Lauge der größte Teil der Ketosäure unverändert, während ein anderer Teil unter einfacher Wasseranlagerung in eine Säure verwandelt wurde, die wir Brucinonsäure-hydrat nennen, und die wohl in ähnlicher Weise unter Verwandlung der :N.CO-Gruppe in :NH CO₂H sich bildet, wie die Brucinsäure aus dem Brucin. Sie ist jedoch viel beständiger wie diese; sie kann sogar auch durch die Einwirkung verdünnter Salzsäure auf Brucinonsäure dargestellt werden, welches Reagens umgekehrt die Brucinsäure¹⁾ in Brucin zurückverwandelt.

Wir möchten hervorheben, daß durch die Darstellung des Hydrats der Brucinonsäure das Atomgerüst des Brucins schon an zwei Stellen geöffnet ist, ohne daß ein Zerfall erfolgte. Daraus geht hervor, daß die aufgespaltenen Gruppen noch in anderer Weise mit einander zusammenhängen.

Bei der Zerlegung der Brucinolsäure haben wir in geringer Menge eine Substanz gefunden, die wir jetzt näher untersucht haben. Sie unterscheidet sich vom Brucinolon durch einen Mehrgehalt von einem Molekül Wasser und konnte möglicherweise nach der Gleichung



als Zwischenprodukt der Reaktion entstanden sein und unter Wasserverlust in Brucinolon überzugehen imstande sein.

Die Substanz ist isomer mit einer anderen, die wir durch Erwärmen des Brucinolons mit konzentrierter Salzsäure als Salz und daraus in freier Form dargestellt haben, und in der, wie wir vermuten, wieder eine :N.CO-Gruppe zu :NH | HO₂C. aufgespalten worden ist. Beide Produkte sind durchaus verschieden und, wenn wir von Stereoisomerie absehen, müssen wir annehmen, daß im ersten Fall die ursprünglich vorhandene :N.CO-Gruppe der Brucinolsäure hydrolysiert wird, worauf Glykolsäure abgespalten wird und sich ein

¹⁾ N. Moufang und J. Tafel, Ann. d. Chem. **304**, 39.

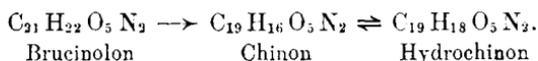
anderer :N.CO-Ring schließt, während im zweiten Fall eben dieser Ring aufgespalten wird.

Das Brucinolon gibt die bekannte rote Farbenreaktion mit verdünnter Salpetersäure. Ebenso wie bei der Brucinsulfosäure¹⁾ gelang es auch hier, den Körper, der diese Färbung hervorbringt, zu isolieren, da er sich als Derivat des neutralen Brucinolons aus dem sauren Medium sofort krystallisiert abscheidet.

Er hat sich nach der analogen Reaktion gebildet wie das Produkt aus der Sulfosäure, indem aus den beiden Methoxygruppen $(\text{CH}_3)_2$ entfernt worden sind unter Bildung eines Chinons $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2$.

Daß ein solches vorlag, konnte leicht nachgewiesen werden durch die Behandlung mit schwefliger Säure, wobei der rote Körper unter Anlagerung von H_2 eine Substanz von Phenol-Charakter lieferte, deren Farbe wieder der gelblichen des Brucinolons ähnlich war.

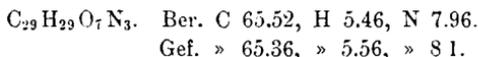
Dieses Hydrochinon nun kann durch Salpetersäure wieder in das Chinon zurückverwandelt werden. Die Beziehungen der einzelnen Substanzen gehen aus folgender Nebeneinanderstellung hervor:



Anilid der Brucinonsäure.

2 g Säure wurden 1 Stunde mit 20 ccm Anilin in einem Strom von kohlenstoffsaurem Wasserstoff gekocht. Das entweichende Gas wurde in klares Barytwasser geleitet zum Nachweis etwa abgespaltenen Kohlendioxyds. Dieses müßte unter den gewählten Bedingungen entstehen, wenn die Säure eine α -Ketosäure wäre. Aber man erhielt nur Spuren von Bariumcarbonat. Und nicht anders war das Ergebnis, als man die Säure mit Dimethylanilin kochte.

Die Anilin-Lösung wurde im Vakuum völlig eingedampft. Es blieb eine bräunliche, amorphe Masse zurück, die in Essigester gelöst und mit Äther ausgefällt wurde. Durch Umkrystallisieren aus 50 Tln. heißer, 50-prozentiger Essigsäure unter Zusatz von etwas Tierkohle erhielt man 1 g Substanz in dreikantigen, farblosen Prismen, die bei 239–240° schmolzen. Für die Analyse waren sie bei 105° getrocknet.



Das Anilid ist kaum löslich in Wasser, Benzol, Äther, schwer in Alkohol, Aceton, sehr leicht in Chloroform, Eisessig. Es löst sich in der Kälte nicht in Säuren und Alkalien, gibt beim Kochen mit diesen Anilin.

¹⁾ H. Leuchs und W. Geiger, diese Berichte **42**, 3069 [1909].

Brucinonsäure-hydrat.

3 g Brucinonsäure wurden mit 30 ccm 5-n. Salzsäure $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Die Säure ging unter Veränderung in Lösung; denn Chloroform konnte nur noch Spuren davon extrahieren.

Die rötlich gefärbte Flüssigkeit wurde im Vakuum unter Zusatz von Wasser einige Male eingedampft, schließlich in wenig Wasser aufgenommen. Über Nacht schieden sich lange, gut ausgebildete Nadeln in einer Menge von 1 g ab. Sie wurden aus 70—80 Teilen heißem Wasser umkrystallisiert ($\frac{2}{3}$ g). Die Substanz wird bei 230° gelb, bräunt sich und schmilzt gegen 245°. Sie ist kaum löslich in organischen Mitteln, mit Ausnahme von Eisessig, aus dem sie auch in Nadeln krystallisiert. Sie löst sich leicht in 20-prozentiger Salzsäure.

Für die Analyse war die Substanz bei 105° getrocknet.

0.1510 g Sbst.: 0.3214 g CO₂, 0.0734 g H₂O. — 0.1538 g Sbst.: 8.2 ccm N (20°, 764 mm).

C₂₃H₂₆O₉N₂ (474). Ber. C 58.23, H 5.48, N 5.92.

Gef. » 58.04, » 5.40, » 6.10.

Das Natriumsalz der Säure ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Als wir sie in einem Mol $\frac{1}{10}$ -Lauge lösten, schied sich ein Teil davon in seideglänzenden Nadeln aus, ein weiterer beim Konzentrieren der Lösung.

Spaltung der Brucinonsäure durch Natronlauge.

Während überschüssiges Ammoniak die Säure auch nach längerer Zeit in der Kälte nicht verändert, tritt mit Natronlauge ziemlich leicht Zersetzung ein.

5 g Säure blieben mit 15.8 ccm n-Lauge (1.5 Äquiv.) 2 Tage bei 0° stehen. Auf Zugabe des Salzsäure-Äquivalents fiel langsam ein krystallinischer Niederschlag aus, der nach längerer Zeit abfiltriert wurde. Seine Menge war 2.6 g, und er bestand aus unveränderter Säure, wie aus der Löslichkeit, Krystallform und dem Schmelzpunkt hervorging. Das Filtrat dampften wir zur Trockne und extrahierten den Rückstand tüchtig mit absolutem Äther. Dieser hinterließ beim Verdampfen einen Tropfen Öl, der in Wasser mit Zinkcarbonat gekocht wurde. Aus der stark konzentrierten und von einer abgeschiedenen Verunreinigung filtrierten Lösung wurden durch Alkohol 0.13 g eines Zinksalzes gefällt, das nach der Krystallform das der Glykolsäure war. Wir haben es aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, an der Luft getrocknet und durch die Analyse diese Vermutung bestätigt:

0.0763 g Sbst. (bei 105°): 0.0107 g H₂O.

(C₂H₃O₃)₂Zn + 2 H₂O. Ber. H₂O 14.3. Gef. H₂O 14.03.

0.0656 g getrockn. Sbst.: 0.0245 g ZnO.

(C₂H₃O₃)₂Zn. Ber. ZnO 37.67. Gef. ZnO 37.35.

Der Rückstand von der Äther-Extraktion wurde in Wasser gelöst. Durch Ausschütteln mit Chloroform konnten ihm noch 0.4 g Brucinonsäure entzogen werden. Die wäßrige Schicht wurde mit Tierkohle gekocht, stark konzentriert und mit Alkohol gefällt. Den Niederschlag ließen wir aus heißem Wasser langsam auskristallisieren und erhielten so 0.4—0.5 g feine Nadeln, die nach ihren Eigenschaften und der Analyse identisch waren mit dem oben beschriebenen Brucinonsäure-hydrat.

$C_{23}H_{26}O_9N_2$. Ber. C 58.23, H 5.48.

Gef. » 58.21, » 5.63.

Demnach sind unter den Bedingungen, bei welchen die Brucinolsäure völlig aufgespalten wird, von der Brucinonsäure höchstens 1.5 g oder 30 % der weitgehenden Zerlegung anheimgefallen. Wenn die Ausbeute an Glykolsäure bei weitem nicht die berechnete ist, so konnten wir doch andererseits weder Oxalsäure noch Glyoxylsäure nachweisen.

Das zweite Spaltprodukt der Brucinonsäure scheint in Wasser spielend leicht, in Alkohol schwer löslich zu sein. Da es amorph war, haben wir es nicht weiter untersucht.

Körper $C_{21}H_{24}O_6N_2$.

Diese Substanz entsteht in geringer Menge bei der Spaltung der Brucinolsäure mit Natronlauge und wird gewonnen durch Neutralisieren und Konzentrieren ihrer alkalischen Lösung.

Aus 400 Teilen heißem Wasser umgelöst, schied sie sich in glänzenden, sechs- oder achtseitigen Blättchen aus, die gegen 290° unter Zersetzung schmolzen.

Für die Analyse war das Präparat über Schwefelsäure getrocknet.

0.1234 g Subst.: 0.2863 g CO_2 , 0.0688 g H_2O . — 0.1629 g Subst.: 0.3761 g CO_2 , 0.0892 g H_2O . — 0.1354 g Subst.: 8.6 ccm N (21° , 766 mm).

$C_{21}H_{24}O_6N_2$ (400). Ber. C 63.00, H 6.00, N 7.0.

Gef. » 63.28, 62.97, » 6.19, 6.12, » 7.3.

Die Substanz ist sehr schwer löslich in Aceton, Essigester, leichter in Alkohol, ziemlich in Chloroform, leicht in Eisessig. Sie gibt die Brucin-Reaktion. Sie löst sich nicht in sehr verdünnter Salzsäure, wohl aber in 20-prozentiger, nicht in Sodalösung, jedoch leicht in Laugen. Sie zeigt demnach den Charakter einer Aminosäure, wenn auch nicht so ausgeprägt, wie das unten beschriebene Brucinolonhydrat, mit dem sie isomer ist.

Brucinolon und Salzsäure.

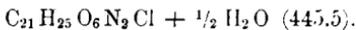
1 g wurde in der Kälte gelöst in 5 ccm konzentrierter Salzsäure, dann $\frac{3}{4}$ Stunden auf 100° erwärmt. Schließlich fügte man 15 ccm Wasser zu. Es schieden sich voluminöse, farblose Nadeln ab, von denen nach dem Absaugen und Decken mit kaltem Wasser 0.7 g erhalten wurden.

Die salzsäurehaltige Substanz war kaum löslich in Aceton, schwer in Alkohol, leicht löslich in heißem Wasser (in 2 Teilen), schwerer in kaltem (in 15 Teilen) und krystallisiert daraus wieder in Nadeln. In verdünnter Salzsäure ist sie schwer löslich.

Zur Reinigung haben wir das Salz in 30 Teilen Wasser gelöst und durch Zusatz von 30 Teilen 20-prozentiger Salzsäure wieder gefällt. Es schmolz dann gegen 245° unter lebhafter Gasentwicklung.

Für die Analyse trockneten wir bei 80° im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid; die getrocknete Substanz ist hygroskopisch.

0.119 g Sbst.: 0.2459 g CO_2 , 0.065 g H_2O . — 0.1377 g Sbst.: 0.2863 g CO_2 , 0.0793 g H_2O . — 0.14 g Sbst.: 0.0452 g AgCl . — 0.1454 g Sbst.: 7.4 ccm N (16° , 779 mm).



Ber. C 56.50, H 5.83, Cl 7.96, N 6.28.

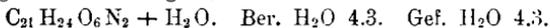
Gef. » 56.36, 56.71, » 6.07, 6.40, » 7.98, » 6.10.

Die Bestimmung des Krystallwassers konnten wir nicht ausführen; bei 105° im Vakuum blieb das Gewicht unverändert, bei 130° war der Gewichtsverlust viel zu groß, da das Salz sich dann schon unter Färbung zersetzt, vermutlich unter Rückbildung des Brucinolons.

Brucinolon-hydrat.

Die freie Base wurde aus dem Hydrochlorid dargestellt, indem seine heiße, konzentrierte Lösung mit der berechneten Menge *n*-Lauge versetzt wurde (2.2 ccm auf 1 g). Beim Abkühlen und Reiben krystallisierte die chlorfreie Substanz aus. Aus 5 Teilen heißem Wasser umgelöst, schied sie sich in einer Ausbeute von 50 % des Salzes in glänzenden Nadeln ab. Für die Verbrennung waren sie bei 80° im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

0.1396 g Sbst.: 0.0060 g H_2O .



0.1407 g Sbst.: 0.3246 g CO_2 , 0.0727 g H_2O . — 0.1480 g Sbst.: 0.3408 g CO_2 , 0.0786 g H_2O . — 0.1462 g Sbst.: 9.0 ccm N (22° , 771 mm). — 0.1658 g Sbst.: 0.1806 g AgJ (nach Zeisel).

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$ (400). Ber. C 63.00, H 6.0, N 7.0, $(\text{CH}_3)_2$ 7.5.

Gef. » 62.92, 62.8, » 5.8, 5.9, » 7.1, . » 7.0.

Die Base sintert von 200° an und schmilzt bei $267\text{--}268^\circ$; sie ist leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Eisessig und Sodalösung; in

Chloroform löst sie sich zuerst leicht, dann sehr schwer; in Aceton sehr schwer, nicht in Äther, Benzol. Sie wird leicht von sehr verdünnten Säuren aufgenommen; durch konzentriertere fallen darin schwer lösliche Salze, mit Schwefelsäure ein Sulfat, mit Salzsäure das ursprüngliche Salz.

Chinon aus Brucinolon.

1 g gepulvertes Brucinolon wurde übergossen mit 10 ccm 5-n. Salpetersäure, wobei es rasch unter intensiver Rotfärbung in Lösung ging, während zugleich Stickstoffoxyde und etwas Kohlensäure entwich. Schon nach sehr kurzer Zeit begannen sich massive, leuchtend rote, kurze Prismen abzuschneiden. Man filtrierte sie nach 10 Minuten ab, wusch sie mit eiskalter, verdünnter Salpetersäure, dann mit Wasser und nach dem Trocknen und Pulvern noch mit Chloroform aus. Man erhielt so 0.7 g und aus dem mit Wasser verdünnten Filtrat noch 0.1 g.

Für die Analyse trocknete man das Präparat zuerst über Schwefelsäure, dann bei 105°.

0.1413 g Sbst.: 0.3339 g CO₂, 0.0562 g H₂O. — 0.1156 g Sbst.: 0.2726 g CO₂, 0.0484 g H₂O. — 0.1425 g Sbst.: 10.2 ccm N (20°, 760 mm). — 0.1397 g Sbst.: 9.3 ccm N (20°, 760 mm),

C₁₉H₁₆O₅N₂. Ber. C 64.77, H 4.55, N 7.95.

Gef. » 64.44, 64.31, » 4.42, 4.65, » 8.20, 7.7.

Die Bestimmung der Methoxylgruppen nach Zeisel hatte ein völlig negatives Ergebnis, während das Brucinolon selbst die zwei Methoxyle des Brucins noch enthält, wie folgende Zahlen zeigen:

0.1672 g Sbst.: 0.194 g AgJ.

C₂₁H₂₂O₅N₂. Ber. 2(CH₃) 7.8. Gef. 2(CH₃) 7.5.

Das Chinon verfärbt sich beim Erhitzen im Capillarrohr von 220° an und schmilzt unter Gasentwicklung gegen 295°. Es ist kaum löslich in Alkohol, Chloroform, sehr wenig in heißem Wasser, etwas mehr in verdünnter, kalter Salpetersäure, woraus Wasser wieder rote Prismen abscheidet. Es löst sich leicht in Eisessig, doch scheint es dabei verändert zu werden, denn es konnte nicht zurückgewonnen werden. Lauge löst das Chinon sofort unter Zersetzung, Ammoniak und Soda allmählich.

Bis-Desmethylbrucinolon, C₁₉H₁₈O₅N₂.

0.7 g des chinonartigen Körpers suspendierten wir in 20 ccm Wasser und leiteten bei 0° schweflige Säure ein, bis die rote Farbe des Niederschlags verschwunden war. Dieser ging dabei in Lösung, kam aber nach kurzer Zeit in Form gelber Krystalle wieder zum Vorschein. Die Ausbeute daran war 100% vom Chinon. Wir kristallisierten sie aus 150 Teilen heißem Eisessig um. Die so erhaltenen

glänzenden, gelben Krystalle hatten die Gestalt vier- oder achtseitiger, dünner Blättchen. Sie waren jedoch noch nicht rein, denn einige Analysen gaben im Durchschnitt 63.5 % C und 5.1 % H, statt 64.4 und 5.08 %.

Sie enthielten in geringer Menge ein zweites krystallisiertes Produkt, das durch Auskochen mit 100 Teilen Wasser entfernt wurde, und von dem geringe Mengen aus der ersten Mutterlauge und größere aus dem Eisessig-Filtrat isoliert werden konnten. Es krystallisierte in schönen, farblosen zugespitzten Prismen, die ebenso wie das Hauptprodukt bei 300° schmolzen. Ihre Menge betrug etwa $\frac{1}{3}$ der Gesamtausbeute; wir haben die Substanz noch nicht näher untersucht; der gleiche Schmelzpunkt läßt ein Hydrat des Hydrochinons in ihr vermuten.

Das gereinigte Hydrochinon wurde für die Analyse über Schwefelsäure getrocknet. Es verlor bei 105° und 135° im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid nicht an Gewicht.

0.1166 g Sbst.: 0.2744 g CO₂, 0.0576 g H₂O. — 0.1314 g Sbst.: 9.2 ccm N (21°, 771 mm).

C₁₉H₁₈O₃N₂. Ber. C 64.40, H 5.08, N 7.91.
Gef. » 64.20, » 5.49, » 8.10.

Die Substanz ist in Wasser, Alkohol, Chloroform, Aceton selbst in der Hitze sehr wenig löslich. Sie löst sich nicht in verdünnter Salzsäure, leicht in konzentrierter. In Soda, Lauge und Ammoniak löst sie sich zu einer gelben Flüssigkeit, die an der Luft rasch braun, dann wieder gelb wird. Von heißem Eisessig verlangt sie etwa 200 Teile zur Lösung.

Verdünnte Salpetersäure verwandelt das Hydrochinon bei gleichem Erwärmen, konzentrierte in der Kälte in das Chinon zurück, das beim Abkühlen bezw. Verdünnen in kleinen Prismen ausfällt.

542. Arnold Reissert und F. Grube: Beiträge zur Kenntnis des *o*-Amido-benzonitrils.

(Eingegangen am 1. Oktober 1909.)

Kapitel I. Die Reduktionsprodukte des *o*-Nitro-benzonitrils.

Die Einwirkung verschiedener Reduktionsmittel auf das *o*-Nitrobenzonitril ist bereits vor einer Reihe von Jahren von Pinnow und Müller¹⁾, sowie von Pinnow und Sämann²⁾ eingehend studiert worden. Aus den Versuchen der genannten Forscher geht hervor, daß das *o*-Nitrobenzonitril seiner vollständigen Reduktion zu der entsprechen-

¹⁾ Diese Berichte **28**, 149 [1895]. ²⁾ Diese Berichte **29**, 623 [1896].