

trirter Schwefelsäure löst, die berechnete Menge Natriumnitrit hinzufügt und unter guter Kühlung vorsichtig mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt. Die Lösung wird hierauf zum Sieden erhitzt, worauf sich die Oxysäure schwach gelb gefärbt abscheidet. Aus Alkohol erhält man sie in farblosen krystallinischen Flocken, die in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich sind. In kalter Soda ist sie löslich und wird durch Säure wieder gefällt. Bei 360° schmilzt sie noch nicht.

	Gefunden	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
C	65.55	65.85 pCt.
H	5.27	4.88 »

Das durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat dargestellte Kalksalz ist in Wasser leicht löslich, wird aber durch Alkohol gefällt. Bei 150° getrocknet ergab die Substanz

	Gefunden	Ber. für (C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ca
Ca	10.54	10.93 pCt.

b - Acetyloxy -  $\alpha$  - truxillsäure, [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)O<sub>2</sub>]<sup>2</sup>. Aus der Säure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnen, kry stallisiert aus Eisessig in büschelförmig vereinten Nadeln, die bei 244° schmolzen.

	Gefunden	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
C	63.37	64.08 pCt.
H	5.10	4.85 »

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

---

#### 415. A. Oelker: Ueber einige Derivate des Brompiperonals.

(Eingegangen am 1. August.)

Im Anschluss an die Arbeiten von C. Liebermann und F. Haber<sup>1)</sup> über die Bildung eines Indigoabkömmlings aus o - Nitropiperonal und Aceton habe ich versucht, von Substitutionsproducten des Piperonals aus zu substituirten Indigoderivaten zu gelangen.

Als Ausgangsmaterial für diese Untersuchungen wählte ich das schon 1871 von Fittig und Mielk<sup>2)</sup> aus Piperinsäure dargestellte Brompiperonal, welches leicht in reinem Zustande und bequemer als nach dem Fittig'schen Verfahren durch Bromirung des Piperonals selbst erhalten wird.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1566.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 152, 39.

Brompiperonal,  $\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_2\text{Br} \cdot \text{COH}$ .

50 g Piperonal werden in viel Schwefelkohlenstoff gelöst, der Lösung etwas Jod hinzugefügt und etwas mehr als die berechnete Menge Brom in diese Lösung eingetragen. Nach langsamem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs wird die zurückbleibende braune Masse kurze Zeit mit Alkohol gekocht, wobei die rothbraune Farbe der Lösung unter Entwicklung von Aldehyddämpfen in hellgelb übergeht. Beim Erkalten scheiden sich aus dieser Lösung lange weisse Nadeln aus, die sich schon nach einmaligem Umkristallisieren als rein, und zwar mit dem von Fittig und Mielk dargestellten Monobrompiperonal als identisch erwiesen. Schmp. 129—130°.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_5\text{BrO}_3$
Br 34.98	34.93 pCt.

Brompiperonalphenylhydrazon,  
 $\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_2\text{Br} \cdot \text{CH}:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Durch Versetzen einer schwach essigsauren Lösung des Brompiperonals mit der entsprechenden Menge Phenylhydrazin erhält man diese Verbindung in etwas gelblich gefärbten, perlmutterglänzenden Blättchen, welche aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 136° zeigen.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Aceton löslich.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}_2$
Br 8.76	8.78 pCt.
N 25.15	25.08 »

Brompiperonaldoxim,  $\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_2\text{Br} \cdot \text{CH}:\text{N} \cdot \text{OH}$ .

Durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Brompiperonal mit der berechneten Menge einer wässrigen Hydroxylaminchlorhydratlösung erhalten. Beim Erkalten scheidet sich der Körper als dicker Krystallbrei von feinen weissen Nadelchen aus, die aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 168° zeigen.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_6\text{BrNO}_3$
Br 32.59	32.79 pCt.
N 6.07	5.74 »

Mono- und Dinitrobrrompiperonal,  
 $\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H} \cdot \text{NO}_2\text{Br} \cdot \text{COH}$  und  $\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6 \cdot (\text{NO}_2)_2\text{Br} \cdot \text{COH}$ .

Zur Darstellung der erstenen Verbindung wird das Brompiperonal in ziemlich viel Eisessig gelöst und nach dem Erkalten mit etwa dem

zweifachen Gewicht der theoretischen Menge einer Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.48 versetzt.

Die Nitrirung geht alsbald unter Entwicklung zahlreicher Bläschen und mässiger Selbsterwärmung vor sich. Man muss dabei die Temperatur unter 50° C. halten, da sonst die Reaction zu heftig und das Brompiperonal zersetzt wird.

Nach Beendigung der Reaction giesst man die Lösung in Eiswasser, aus dem sich das Mononitrobrompiperonal als gelber Krystallbrei ausscheidet.

Aus Alkohol krystallisiert es in schönen hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 90°.

Ausser in Wasser ist der Körper in allen üblichen Lösungsmitteln leicht löslich.

	Gefunden		Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> BrO <sub>5</sub> N
C	34.57	34.56	35.03 pCt.
H	2.46	2.19	1.50 »
N	5.36		5.15 »

Bei der Behandlung des Mononitroproductes mit Aceton und dreiprozentiger Natronlauge zur Darstellung eines Indigoderivates trat keine Indigoreaction, sondern nur eine mässige Rothfärbung, die auch durch Alkali allein bewirkt wird, auf. Hiernach war ich geneigt, anzunehmen, dass die Nitrogruppe nicht in eine der *o*-, sondern in die *m*-Stellung zur aldehydischen Gruppe getreten sei.

Da in dem gleich zu beschreibenden Dinitrobrompiperonal, wie auch die Stellung des Bromatoms sein mag, jedenfalls eine der Nitrogruppen in *o*-Stellung stehen muss, so hoffte ich hier sicher auf eine Indigoreaction zu stossen. Indessen färbte sich auch hier, jedoch in viel höherem Maasse, die Acetonlösung auf Zusatz von verdünntem Alkali tief roth.

Dass diese Reaction keine Indigoreaction ist, ergiebt sich daraus, dass die Substanz beim Kochen mit Alkali — in der Kälte ist sie darin unlöslich — dieselbe Erscheinung zeigte. Auf Zusatz von Salzsäure verschwand die Rothfärbung. Dieselbe beruht also wohl darauf, dass mit Hülfe des Alkalis sich das Kalisalz der dem Aldehyd entsprechenden Dinitrosäure bildet.

Dinitrobrompiperonal, CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : C<sub>6</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br . COH.

Zur Darstellung dieses schon von Fittig und Mielk<sup>1)</sup> erwähnten Productes wird gut getrocknetes Brompiperonal in sehr kleinen Portionen in stark gekühlte rauchende Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.52 eingetragen. — Bei grossen Mengen ist hier Vorsicht anzuwenden um eine zu heftige Reaction, die dann zersetzend wirkt, zu vermeiden.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 152, 40.

Die dunkelrothe Lösung wird unter Umrühren in Eiswasser gegossen, aus dem sich das Dinitroproduct als gelber Krystallbrei ausscheidet.

Aus Alkohol und Aceton krystallisiert es in goldgelben Nadeln. Es ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol und Aether, leicht in Aceton und Chloroform.

Am Lichte färbt es sich viel tiefer gelb. — Es schmilzt bei  $173^{\circ}$ .

Gefunden	Ber. für $C_8H_3O_7N_2Br$
C 29.61	30.09 pCt.
H 1.45	0.94 »
N 9.34	8.77 »

Gelegentlich dieser Untersuchungen habe ich auch einige weitere Condensationsprodukte des Brompiperonals dargestellt und untersucht.

Brompiperonylacrylsäuremethylketon,  
 $(\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_2\text{Br} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3)$ .

5 g Brompiperonal wurden mit ca. 15 ccm Aceton und 4-5 ccm dreiprozentiger Natronlauge kurze Zeit in der Kälte geschüttelt. Das Gemisch geht dabei in Lösung, indem sich gleichzeitig ein gelbes Öl abscheidet. Nach kurzem Stehen erstarrt die Flüssigkeit zu einer festen gelben Masse. Beim Umkristallisieren aus Alkohol zeigte es sich, dass zwei Körper gebildet worden waren, von denen der eine leicht, der andere kaum in Alkohol löslich ist.

Durch fractionierte Krystallisation aus wenig Alkohol und schliessliches Kochen mit Thierkohle wurde das Brompiperonylacrylsäuremethylketon in glänzend weissen Nadeln vom Schmelz. 152 — 154° erhalten.

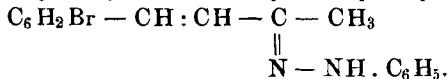
Gefunden	Ber. für $C_{11}H_9BrO_3$
C 48.53	49.07 pCt.
H 3.89	3.35 »
Br 29.75	29.74 »

In üblicher Weise gewonnen, bildet es, aus Alkohol krystallisiert, feine weisse Nadelchen, welche bei  $210^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Aceton und Aether.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{10}BrNO_3$
N	4.45	4.92 pCt.

## Brompiperonylacrylsäuremethyleketophenylhydrazon.



Krystallisiert in grossen goldgelben Blättern vom Schmp. 158°. In allen üblichen Lösungsmitteln ist es ziemlich leicht löslich.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{BrO}_2\text{N}_2$
N 8.117	7.80 pCt.

Dibromdipiperonylacrylsäuremethyleketon,  
 $(\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_2\text{Br} - \text{CH} = \text{CH})_2 \cdot \text{CO}$ ,

bildet sich, wie schon oben erwähnt, bei der Darstellung des Brompiperonylacrylsäuremethyleketons.

In grösserer Menge, etwa bis zu 30 pCt. wird es gewonnen, wenn man die Condensation in der Wärme ausführt.

Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer oder garnicht löslich. Aus viel Eisessig erhält man sie in feinen citronengelben Nadeln.

Concentrirtre Schwefelsäure wird durch Spuren der Substanz intensiv blau gefärbt.

Beide Ketone sind sehr lichtempfindlich.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Br}_2$
C 47.20	47.50 pCt.
H 2.90	2.50 »
Br 38.13	38.33 »

Brompiperonylmilchsäuremethyleketon,  
 $\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_2\text{Br} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$ .

Diese Verbindung wird zuweilen als intermediäres Product bei der Condensation erhalten, wenn man das Brompiperonal in viel Aceton löst.

Es ist ein weissgelbes Krystallmehl vom Schmp. 110°. Beim Kochen mit Eisessig geht es durch Abspaltung von einem Molekül Wasser in das bei 152° schmelzende Brompiperonylacrylsäuremethyleketon über.

Die Verbindung ist unlöslich in kaltem Wasser, etwas in heissem, leicht in Alkohol, Aether, Benzol.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrO}_4$
C 45.82	45.99 pCt.
H 3.95	3.83 »
Br 28.7	27.9 »

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