

78. H. Simonis: Ueber die Einwirkung von primären Aminen auf Mucobrom- und Mucochlorsäure und deren Ester.

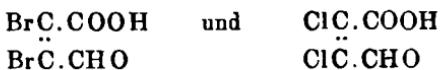
[I. Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. H. Simonis).

Nachdem durch das von mir beschriebene<sup>1)</sup> Verfahren zur Darstellung der Mucobrom- und Mucochlorsäure diese Säuren einer eingehenderen Untersuchung erschlossen sind, habe ich begonnen, dieselben hinsichtlich ihrer Condensationsfähigkeit mit verschiedenen Körperklassen zu prüfen. Gleichzeitig habe ich das reichlich vorhandene Material benutzt, einige Lücken in der Kenntniss der Derivate dieser Körper auszufüllen.

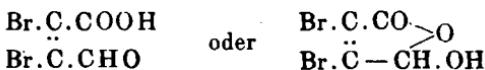
Zunächst habe ich die Einwirkung von primären aromatischen Basen untersucht, im Anschlusse an die Versuche von Bistrzycki und mir, welche die Reaction von Mucobromsäure auf Hydrazine und Hydroxylamin behandelten und die uns zu Pyridazonederivaten führten<sup>2)</sup>.

Liebermann hat ferner schon<sup>3)</sup>, gelegentlich seiner Untersuchungen über die aromatischen *o*-Aldehydosäuren, auf die Mucobrom- und Mucochlorsäure als aliphatische Vertreter dieser Verbindungsklasse



Anilin in der Erwartung reagiren lassen, hierbei zu einem Ringschluss zu gelangen; da aber die erhaltenen Producte diesen Bau nicht zeigten, hat er den Gegenstand bald wieder verlassen.

Die Frage, ob in der Mucobrom- und Mucochlorsäure die offene oder die cyclische Formel



vorliegt, ist noch nicht definitiv entschieden. Dunlap und Hill neigen zur Annahme der letzteren<sup>4)</sup>, da z. B. die Mucobromsäure beim Behandeln mit Benzol und Aluminiumchlorid Dibromdiphenylcrotonsäure liefert. Die Resultate meiner unten beschriebenen Versuche lassen sich nur durch Annahme der ersten Formel erklären. Auf das Vorliegen der Tautomerie kann man auch aus den Estern schliessen, denen, wenn sie aus den Säuren durch Kochen mit Alkohol entstanden sind, die *w*-Form zukommt, wie dies schon von Cornelison und Hill bei dem Studium der Oxime festgestellt wurde<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2084 [1899]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 534 [1899].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 694 [1897].

<sup>4)</sup> Amer. chem. Journ. 19, 627 [1897].

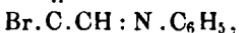
<sup>5)</sup> Amer. chem. Journ. 16, 277 [1894].

Die Einwirkungsproducte von aromatischen Basen, Anilin, Toluidin u. s. w. auf die Ester unterscheiden sich demgemäß durchaus von denen, die aus den Säuren erhalten wurden.

Anilin vermag auf Mucobromsäure in dreifacher Weise einzutwirken unter Inanspruchnahme 1) der Aldehydgruppe, 2) eines Bromatoms, 3) der Carboxylgruppe.

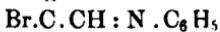
Bei den Estern scheiden die Fälle 1 und 3 aus.

Freies Anilin wirkt mit grosser Heftigkeit auf Mucobromsäure ein, und es ist deshalb nothwendig, in verdünnten Lösungen zu arbeiten und diese durch ein Kältegemisch stark abzukühlen. Die Reaction geht dann so vor sich, dass bei Verwendung von nahezu einem Mol.-Gew. Anilin nur die Aldehydgruppe unter Bildung einer sogen Schiff'schen Base angegriffen wird. Es entsteht eine Anilsäure



Anilmucobromsäure.

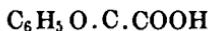
Bei Verwendung von zwei Mol.-Gew. Anilin tritt dann das zweite Molekül unter Eliminirung des Bromatoms in die  $\alpha$ -Stellung zur Carboxylgruppe, und es entsteht die Anilmucoanilidobromsäure



(Dianilin-Derivat der Mucobromsäure).

Die Verbindungen sind im Gegensatz zu den ersten — farblosen — intensiv gelb gefärbt.

Der Eintritt in die  $\alpha$ -Stellung ist, neben den schon früher gemachten Beobachtungen, z. B. bei der Mucophenoxybromsäure<sup>1)</sup>,



deshalb wahrscheinlicher, weil die obige Dianilidosäure mit grösster Leichtigkeit Kohlendioxyd abspaltet unter Bildung der sauerstofffreien Verbindung,



( $\alpha$ -Brom- $\beta$ -anilidoacroleinanil).

Bei Verwendung von mehr als zwei Mol.-Gew. Anilin bildet sich dann das Anilinsalz obiger Anilmucoanilidobromsäure.

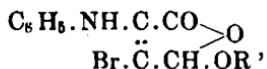
Ebenso verhält sich die Mucochlorsäure, jedoch ist hierbei wegen ihrer grösseren Reactionsfähigkeit noch grössere Vorsicht geboten.

Die mittels der Alkohole dargestellten Ester der Mucobrom- und Mucochlorsäure dagegen reagiren mit dem ersten Molekül Anilin so-

<sup>1)</sup> Hill, Stevens, Amer. chem. Journ. 6, 188 [1884].

fort unter Bromwasserstoffsätaustritt, und ein weiteres Molekül Anilin vermag nicht einzutreten.

Es entstehen also die Mucoanilidobromsäureester von der allgemeinen Formel



welche auch als 1-Oxy-2-brom-3-anilido-4-ketofuranderivate aufgefasst werden können.

Da durch weitere ähnliche Reactionen, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin, diese Ester der Mucobrom- und Mucochlor-säure an Interesse gewannen, habe ich die noch unbekannten (Methyl-) Propyl- und Allyl-Ester von Hrn. cand. Book darstellen lassen durch Kochen der Säuren in den entsprechend alkoholischen Lösungen unter Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure. Die schon von Liebermann beobachtete Thatsache, dass bei dieser Art der Esterifizirung die  $\psi$ -Ester entstehen, hat sich also auch hier bestätigt. Sie reagiren alle gegen Anilin nur unter Bromwasserstoffsätaustritt.

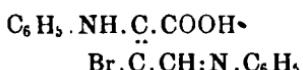
Da nun auch andere primäre Basen derartige Condensationsprodukte zu liefern imstande sind, ist die Variation dieser Klasse von Verbindungen eine dreifache, und es lässt sich so eine grosse Anzahl derselben darstellen. Vorläufig wurden nur einige typische Beispiele untersucht, z. B.

Muco anilidobromsäureäthylester,

Muco-*p*-toluidochlorsäuremethylester u. s. w.,

Verbindungen, die sich alle durch hervorragende Krystallisation (meist grosse farblose Prismen) auszeichnen.

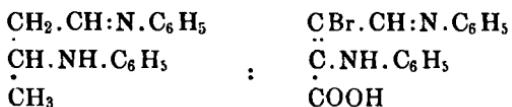
Von weit grösserem Interesse mussten jedoch die Anilsäuren sein, da sie infolge ihrer Constitution manche Reactionen ermöglichen müssen. Die Anilmucoanilidobromsäure z. B.



oder das entcarboxylierte Product musste als secundäre Base sich benzoilyiren oder acetyliren lassen, als Schiff'sche Base vielleicht Anlagerungsprodukte geben, z. B. mit Blausäure<sup>1)</sup>, welche Nitrile dann wiederum Carbonsäuren liefern könnten. Mit diesen Versuchen bin ich noch beschäftigt, und ich gedenke hierüber nächstens zu berichten.

<sup>1)</sup> v. Miller und Plöchl, diese Berichte 25, 2020 [1892].

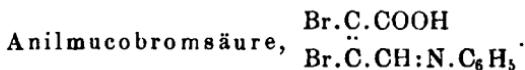
Die Versuche, durch Ringschluss Chinolinverbindungen darzustellen<sup>1)</sup>, haben bis jetzt kein definitives Ergebniss gehabt; während es nämlich v. Miller gelang, das ähnlich constituirte Aethylidenanilin



durch Kochen mit Salzsäure in Chinaldin überzuführen, gelang dies bei der Anilmucoanilidobromsäure nicht. Die Schwierigkeit liegt in der Configuration der Mucobromsäure und demgemäß ihrer Anilido-verbbindung als solcher von malenoïder Form  $\text{Br} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{COOH}$ ; bei dieser ist ein Pyridinringschluss (unter Anilinabspaltung) ohne vorhergehende Umlagerung nicht möglich.

#### Experimentelles.

##### Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Anilin auf Mucobrom- und Mucochlorsäure.



1.3 g Mucobromsäure und 0.4 g (helles) Anilin werden in je 4 ccm absolutem Alkohol gelöst, die Lösungen in ein Kältegemisch (Schnee und Kochsalz) gestellt und allmählich zusammengegossen. Die Lösung darf sich nicht sonderlich gelb färben. Nach einiger Zeit beginnt die Krystallisation, und sie wird durch Reiben mit einem Glasstab so weit gefördert, dass bald die Lösung erstarrt. Die gelblich-weißen Prismen werden sogleich abfiltrirt und mit verdünntem Alkohol ausgewaschen. Durch Lösen in Aether werden sie von Spuren Verunreinigungen befreit. Die Substanz ist dann durchaus einheitlich und analysenrein. Zersetzungspunkt 126°.

0.2021 g Sbst.: 0.2691 g CO<sub>2</sub>, 0.0447 g H<sub>2</sub>O. — 0.2142 g Sbst.: 8.6 ccm N (23°, 758.5 mm). — 0.1185 g Sbst.: 0.1337 g AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NBr<sub>2</sub>. Ber. C 36.04, H 2.10, N 4.20, Br 48.05.  
Gef. » 36.31, » 2.48, » 4.54, » 48.01.

Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, krystallisiert die Verbindung beim Verdunsten derselben in farblosen Nadeln oder lanzettförmigen Prismen. Beim vorsichtigen Ansäuern der Sodalösung fällt sie unverändert aus. Sie zeigt jedoch ein der Mucobromsäure ähnliches Verhalten, indem bei längerer Behandlung mit Soda ein Theil des Broms ausgetauscht wird unter Bildung der Mucooxybromsäure-

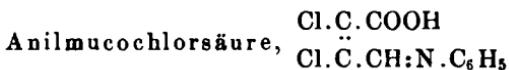
<sup>1)</sup> v. Miller, diese Berichte 25, 2072 [1892].

verbindung. Bei Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure erzielt man dann oft völlige Lösung.

Durch Versetzen der alkoholischen Mutterlauge mit Wasser werden noch beträchtliche Mengen reiner Substanz ausgeschieden, sodass die Gesamtausbeute bis 80 pCt. der Theorie betragen kann.

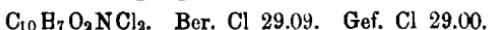
Eine neutrale wässrige Ammoniumsalzlösung wird durch Kupferacetat grünlich, durch Bleiacetat, Sublimat, Silbernitrat gelblich, durch Eisenchlorid hellbraun gefällt. Die Salze der alkalischen Erden sind wasserlöslich.

Silbersalz, gelbliche Flocken.



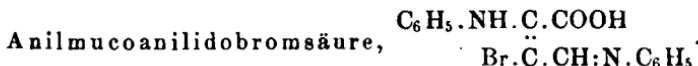
1.7 g Mucochlorsäure und 0.8 g Anilin wurden in der bei der Bromverbindung beschriebenen Weise condensirt, wobei auf besonders gute Kühlung geachtet wurde. Von mitgefällten Spuren salzaurem Anilin und der Dianilidoverbindung wurde die Säure durch Lösen in Aether befreit, aus welchem sie in derben, farblosen Prismen kristallisiert. Zersetzungspunkt 132°.

0.1704 g Sbst.: 0.1999 g Ag Cl.



In den Lösungsverhältnissen stimmt die Verbindung mit dem Bromanalogen überein. Aus der Sodalösung fällt sie beim Ansäuern als weisses Püller aus. In der Mutterlauge befinden sich noch höher schmelzende Nebenprodukte, jedoch ist die Ausbeute befriedigend (bis 60 pCt. der Theorie).

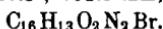
#### Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Anilin.



1.3 g Mucobromsäure werden in 4 ccm absolutem Alkohol gelöst und in eine Lösung von 0.95 g Anilin in 4 ccm Alkohol (in einer Kältemischung) eingetragen. Hierbei tritt intensive Gelbfärbung und nach kurzer Zeit, besonders beim Reiben mit einem Glasstab, Kristallabscheidung und Erstarren des ganzen Gemisches ein. Die gelben Krystalle werden abfiltrirt, erst mit verdünntem Alkohol und dann mit Wasser bis zum Verschwinden der Brom- und Anilin-Reaktion ausgewaschen. Das so erhaltene Product ist in Soda fast vollkommen löslich und fällt beim vorsichtigen Ansäuern als gelbes Pulver unverändert aus. Dieses umzukristallisiren, ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, da kalte Lösungsmittel nicht lösen und heisse Solventien Zersetzung unter Kohlensäureabspaltung verursachen. Das Gleiche be-

wirkt Trocknen der Substanz in der Wärme. Die erhaltenen Analysenzahlen sind deshalb etwas unscharf.

0.2508 g Sbst.: 0.5071 g CO<sub>2</sub>, 0.0970 g H<sub>2</sub>O. — 0.2087 g Sbst.: 8.33 ccm N (21.5°, 752.8 mm). — 0.1771 g Sbst.: 0.0960 g Ag Br.



Ber. C 55.65, H 3.77, N 8.11, Br 23.19.

Gef. » 55.14, 55.01, » 4.33, 4.21, » 8.33, 8.28, » 23.07, 23.14, 23.10.

Diese Säure zeigt keinen scharfen Zersetzungspunkt (infolge der Kohlensäureabspaltung); bei raschem Erhitzen bräunt sie sich und zersetzt sich bei 135—140°. Sie zeigt sehr geringe Löslichkeit, indem sie nur in Basen — Soda, Ammoniak, Barytwasser — sich unzersetzt löst.

Die neutrale Ammoniumsalzlösung giebt mit Lösungen von Schwermetallen meist gelbliche Fällungen. Das Kupfersalz ist grünlich.

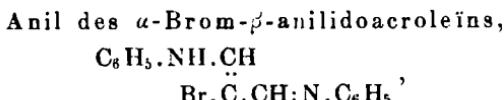
Die Anilmucoanilidobromsäure kann man in schön krystallisirter Form auch auf folgende Weise erhalten: 1. 5 g Mucobromsäure werden in 50 ccm heissem Wasser gelöst. 2. 4 g Anilin (Uberschuss) werden in 40 ccm Wasser + 6 g 50-procentiger Essigsäure gelöst. Beide Lösungen werden in 3/4 L heissem Wasser portionsweise eingetragen. Beim Erkalten scheidet sich dann die Säure in langen, gelben Nadeln aus. Bei anderen Verhältnissen tritt meist völlige Verschmierung ein, indem die Säure in der Hitze sich zersetzt. Auch auf diese Weise gelingt die Darstellung nicht immer.

Wenn bei der ersten Methode nicht auf besonders gute Kühlung Rücksicht genommen oder das Reactionsproduct 24 Stunden stehen gelassen wird, so hat sich neben der Säure ein in Soda unlösliches Product gebildet, und in der Lösung befinden sich Kohlendioxydbläsen. Die Trennung von der Anilmucoanilidobromsäure geschieht durch Behandeln mit Soda. Die unlöslichen gelben Flocken werden abfiltrirt, ausgewaschen und direct in Aether gelöst, aus dem sie beim Verdunsten in gelbbraunen Cuben krystallisiren. Dasselbe Product entsteht auch durch Erhitzen der Dianilidomucobromsäure auf 80°, wobei diese quantitativ Kohlendioxyd abspaltet.

1.2824 g Sbst.: 0.1667 g Verlust.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br. Ber. CO<sub>2</sub> 12.75. Gef. CO<sub>2</sub> 13.00.

Die Verbindung ist das



ein schwerlöslicher, leicht zersetzungsfähiger Körper, der sich einigermaassen aus Alkohol umkrystallisiren lässt und dann den Zersetzungspunkt 144—146° zeigt.

0.2112 g Sbst.: 0.4669 g CO<sub>2</sub>, 0.0935 g H<sub>2</sub>O. — 0.2130 g Sbst.: 17.3 ccm N (19°, 770.2 mm). — 0.1761 g Sbst.: 0.1080 g AgBr.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>Br. Ber. C 59.80, H 4.32, N 9.30, Br 26.58.  
Gef. » 60.29, 59.13, » 4.96, 4.65, » 9.50, » 26.11.

Die Substanz ist wahrscheinlich identisch mit dem von Mabery und Krause<sup>1)</sup> erhaltenen Körper aus  $\alpha, \beta$ -Dibromacrylsäure und Anilin, für den eine Constitutionsformel nicht aufgestellt werden konnte<sup>2)</sup>.

**Anilmucoanilidobromsaures Silber, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>BrAg,**  
wurde dargestellt durch Lösen der Säure in Ammoniak, Vertreiben des Ueberschusses des Letzteren durch einen Luftstrom und Fällen mittels Silbernitrat. Weisse Flocken.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>BrAg. Ber. Ag 23.9. Gef. Ag 24.1.

Die Bestimmung wurde ausgeführt ähnlich der Halogenbestimmung nach Carius durch 2½-stündigem Erhitzen der Substanz mit rauchender Salpetersäure unter Zusatz von einigen Körnchen reinem Bromkalium im Rohr auf 250°.

**Benzoylverbindung der Anilmucoanilidobromsäure,**  
C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Br.

Die Benzoylierung wurde ausgeführt nach Schotten und Bäumann durch Lösen der Säure in überschüssigem Kali und Schütteln mit Benzoylchlorid.

Die beim Ansäuern mitgefällte Benzoësäure wurde durch erschöpfende Behandlung mit Aether entfernt.

Das Benzoylproduct bildet hellgelbe Flocken vom Schmp. 103—105° und zeigt ähnliche Lösungsverhältnisse und die gleiche Zersetzungslöslichkeit wie die Säure selbst. Spuren der Letzteren konnten demgemäß nicht völlig entfernt werden.

C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Br. Ber. Br 17.8. Gef. Br 18.6.

**Anilmucoanilidochlorsäure,**  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.COOH  
Cl.C.CH:N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Diese Säure wurde erhalten aus Mucochlorsäure und 2 Mol.-Gew. Anilin in der bei der Bromverbindung beschriebenen Weise. Sie stimmt in den Eigenschaften mit ihrem Bromanalogen überein und zeigt den unscharfen Zersetzungspunkt 150°.

Blassgelbe Nadeln.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 3308 [1889].

<sup>2)</sup> cfr. Beilstein, Handbuch 2, 371, 1. Zeile [3. Aufl.].

0.2203 g Sbst.: 0.5117 g CO<sub>2</sub>, 0.0978 g H<sub>2</sub>O. — 0.1980 g Sbst.: 15.6 ccm N (20.5°, 763.5 mm). — 0.1977 g Sbst.: 0.0915 g AgCl.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. C 63.88, H 4.33, N 9.30, Cl 11.66.  
Gef. » 63.35, » 4.96, » 9.06, » 11.45.

(Die Zahlen sind theilweise unscharf, da auch diese Substanz in der Wärme nicht getrocknet werden kann.)

Weitere, den obigen entsprechende Versuche mit dieser Chlorverbindung wurden noch nicht ausgeführt.

#### Einwirkung von überschüssigem Anilin.

Anilmucoanilidobromsaures Anilin, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Br.

Die Ausbeuten an Anilmucoanilidobromsäure werden durch Verwendung von 3 Mol.-Gew. Anilin statt 2 bedeutend erhöht, indem das dritte Molekül die entstehende Bromwasserstoffsäure bindet. Gleichzeitig wird aber dabei auch schon zum Theil Anilinsalz gebildet.

Dieses erhält man quantitativ durch Verwendung von 5—6 Mol.-Gew. Anilin als tief dunkelgelbe Nadeln.

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Br. Ber. Br 18.27. Gef. Br 18.47.

Beim Lösen des Salzes in Soda wird unter Abspaltung des Anilins, das sich ausäthern lässt, die Anilmucoanilidobromsäure erhalten.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br. Ber. N 8.11, Br 23.19.

Gef. » 8.26, » 22.84.

Die Analysen zeigen, dass nicht etwa auch das zweite Bromatom durch Anilin (trotz des Ueberschusses) ersetzt wurde.

Das Anilinsalz dissociirt mit Wasser in Säure und Base. Beim Auswaschen mit Wasser giebt das Filtrat deshalb immer mit Chlor-kalklösung Anilinreaction.

Das Salz der Chlorverbindung wurde noch nicht dargestellt.

#### Einwirkung von *p*-Toluidin.

Um zu erkennen, ob die Homologen des Anilins ähnliche Produkte zu liefern im Stande sind, wurde vorläufig als Beispiel 1 Mol. Mucobromsäure mit 2 Mol. *p*-Toluidin condensirt.

*p*-Tolilmuco-*p*-toluidobromsäure,  
CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.COOH

Br.C.CH:N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>

Die absolut alkoholischen Lösungen von 1.3 g Mucobromsäure und 1.6 g *p*-Toluidin werden im Kältegemisch abgekühlt und zusammengegeben. Die Säure scheidet sich dann fast sogleich in gelben, feinen Nadeln aus. Dieselben wurden vorsichtig in Soda gelöst, wobei nur wenig Rückstand blieb, die Lösung stark abgekühlt und mit abgekühlter, verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dadurch wurde eine Kohlensäure-Abspaltung vermieden.

0.2175 g Sbst.: 0.4649 g CO<sub>2</sub>, 0.0943 g H<sub>2</sub>O. — 0.1497 g Sbst.: 10.0 ccm. N (24°, 763.5 mm). — 0.1450 g Sbst.: 0.0740 g AgBr.

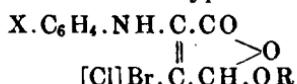
C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. C 57.91, H 4.56, N 7.51, Br 21.45.

Gef. » 58.29, » 4.87, » 7.57, » 21.72.

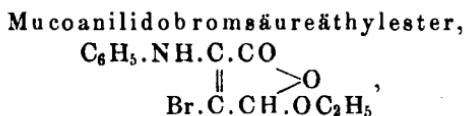
Auch diese Toluidosäure zeigt nur geringe Löslichkeit und ist leicht zersetzt unter Kohlensäure-Abspaltung. Zersetzungspunkt unscharf 165—168°.

**Einwirkung der Ester der Mucobromsäure und Mucochlor-säure auf primäre aromatische Basen.**

Die Verbindungen besitzen den Typus



und werden allgemein folgendermaassen dargestellt: Die alkoholischen Lösungen von 2 Mol.-Gew. des Anilins oder dessen Homologen und 1 Mol.-Gew. des Säureesters werden in einer Kältemischung zusammengegossen und 2 Tage kühl stehen gelassen. Dann wird das Reactionsproduct mit Wasser ausgefällt und die meist ölige Fällung mit verdünnter Säure und Wasser bis zum Festwerden behandelt. Dann wird auf Thon getrocknet, in kaltem Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Das Reactionsproduct krystallisiert dann meist in farblosen grossen Prismen aus.



auf obige Weise aus Mucobromsäureäthylester und Anilin dargestellt, zeigt den Schmp. 114°.

0.1927 g Sbst.: 0.8433 g CO<sub>2</sub>, 0.0724 g H<sub>2</sub>O. — 0.1786 g Sbst.: 7.75 ccm N (23.5°, 766.4 mm). — 0.1930 g Sbst.: 0.1215 g AgBr.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>BrNO<sub>3</sub>. Ber. C 48.32, H 4.03, N 4.70, Br 26.85.

Gef. » 48.59, » 4.21, » 4.95, » 26.79.

Die Verbindung ist in Soda unlöslich, ebenso in Wasser und Ligroin, sonst leicht löslich, auch in der Kälte. Beim Kochen mit Säuren wird Anilin abgespalten.

**Mucoanilidobromsäuremethylester, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NBr,**

wurde erhalten aus dem Methylester der Mucobromsäure. Dieser Letztere wurde dargestellt durch 2-stündiges Kochen von Mucobromsäure in überschüssigem Methylalkohol unter Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure.

Beim Uebersättigen und Waschen mit Wasser wurde er durch Eintauchen in ein Kältemischfest. Ausbeute quantitativ. Aus

Alkohol umkristallisiert, bildet er rhombische Tafeln vom Schmp. 51°, die leichte Löslichkeit zeigen.

$C_5H_4O_3Br_2$ . Ber. C 22.06, H 1.47, Br 58.82.  
Gef. » 22.07, » 2.06, » 59.23.

Das Anilincondensationsproduct bildet derbe Nadeln vom Schmp. 117° und wurde erhalten in einer Ausbeute von 75 pCt. der Theorie.

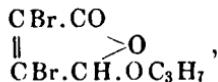
0.2118 g Sbst.: 0.1408 g AgBr.

$C_{11}H_{10}O_3NBr$ . Ber. Br 28.17. Gef. Br 28.12.

Die Verbindung löst sich leicht in kalten Lösungsmitteln, in Benzol in der Wärme. Sie färbt concentrirte Schwefelsäure grün.

Beim Erwärmen mit Kali tritt starker Isonitrilgeruch auf.

**Mucobromsäurepropylester,**



wurde nach vorstehender Methode der Veresterung in quantitativer Ausbeute erhalten und bildet rechteckige Tafeln vom Schmp. 31.5°.

0.2180 g Sbst.: 0.2267 g  $CO_2$ , 0.0576 g  $H_2O$ . — 0.2240 g Sbst.: 0.2822 g AgBr.

$C_7H_8O_3Br_2$ . Ber. C 28.06, H 2.67, Br 53.33.  
Gef. » 28.35, » 2.94, » 53.62.

**Mucoanilidobromsäurepropylester.**

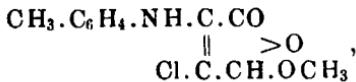
1 g Propylester wurde mit 0.6 g Anilin condensirt, wobei farblose flache Prismen vom Schmp. 80° erhalten wurden.

0.1905 g Sbst.: 0.1152 g AgBr.

$C_{13}H_{14}O_3NBr$ . Ber. Br 25.64. Gef. Br 25.73.

Er zeigt die Eigenschaften der übrigen.

**Muco-*p*-toluidochlorsäuremethylester,**

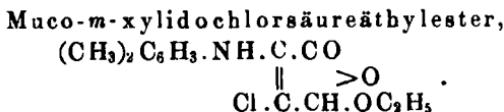


wurde dargestellt aus *p*-Toluidin und dem Methylester der Mucochlorsäure. Letzterer, auf dem gewöhnlichen Wege erhalten, krystallisiert in grossen farblosen Blättchen, die sich bei Zimmertemperatur verflüssigen.

Die *p*-Toluidinverbindung krystallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp. 118°, von gleichen Eigenschaften wie die Bromverbindungen. Mit concentrirter Schwefelsäure erhält man eine blaugrüne Färbung.

0.1748 g Sbst.: 0.0994 g AgCl.

$C_{12}H_{12}O_3NCl$ . Ber. Cl 14.00. Gef. Cl 14.05.



0.7 g Mucochlorsäureäthylester wurden mit 0.6 g *m*-Xyridin condensirt. Das Rohproduct wollte diesmal nicht fest werden, und der Ester wurde deshalb mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des Letzteren blieb er in schwach gelblichen Prismen vom Schmp. 114° zurück.

0.1342 g Sbst.: 0.0685 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{NCl}$ . Ber. Cl 12.70. Gef. Cl 12.62

Die Ester der Mucochlorsäure sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Sie reizen stark die Augenschleimhäute. Dargestellt wurden, ausser dem Methyl- und Aethyl-Ester, der Propyl- und Allyl-Ester. Letzterer ist leicht zersetzlich.

Der Allylester der *Mucobromsäure* dagegen besteht aus farblosen kleinen Prismen vom Schmp. 41°.

$C_7H_6O_3Br_3$ . Ber. C 28.19, H 2.01, Br 53.69.  
Gef. » 28.02, » 2.34, » 53.96.

Mit aromatischen Basen wurde derselbe bis jetzt noch nicht condensirt.

Mit Hrn. L. Tochtermann untersuche ich die Condensationsproducte von Mucobrom- und Mucochloräure mit den Anilincarbon-säuren. Hierüber gedenken wir nächstens zu berichten.

Bei der vorstehenden Untersuchung bin ich von Hrn. cand. Book  
unterstützt worden, wofür ihm an dieser Stelle mein bester Dank ab-  
gestattet sei.

Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule Berlin.

79. Richard Willstätter und Adolf Bode: Zur Kenntniss  
der Ecgoninsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Academie der  
Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

Von den Abbauprodukten des Tropins und des Ecgonins scheint nur noch die Ecgoninsäure der Aufklärung zu bedürfen. Zu diesem Ziele haben wir einige Versuche angestellt, die einen Schluss auf die Constitution der Ecgoninsäure erlauben; wir theilen unsere Ergebnisse im Folgenden mit, weil es uns nicht möglich ist, gemeinsam die begonnene Arbeit fortzuführen.