

beschäftigt und werde darüber später berichten. Es sei erwähnt, dass sich unter denselben eine gepaarte Glucuronsäure befindet, welche möglicherweise der von Lawrow nach Antipyrinfütterung beobachteten Oxyantipyringlucuronsäure analog zusammengesetzt ist.

Königsberg i/Pr., Universitäts-Labor. für medicin. Chemie.

#### 421. O. Brück: Zur Constitution der Dibromphtalsäure.

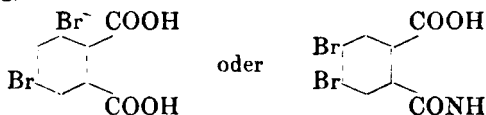
(Eingegangen am 30. Juli 1901.)

Nach dem D. R.-P. 50177, Kl. 22. 1889 ist von Juvalta aus Phtalsäureanhydrid und Brom bei Gegenwart von 50—60-procentiger rauchender Schwefelsäure eine Dibromphtalsäure erhalten worden, die identisch ist mit der von Blümlein<sup>1)</sup> beschriebenen, durch Oxydation des Pentabrom- $\alpha$ -naphitols mit verdünnter Salpetersäure dargestellten. Das nach dem Juvalta'schen Patent erhaltene Product bildet, aus Wasser krystallisirt, lange, schöne Nadeln oder seideglänzende Blättchen und schmilzt zwischen 200—210°, indem es in das Anhydrid übergeht. Der Schmelzpunkt des Letzteren liegt, wie ich gefunden habe, bei 213—215°. Juvalta und Blümlein (l. c.) gaben denselben zu 208° an. Der Schmelzpunkt der Säure liegt nach Juvalta bei 200°, nach Blümlein bei 206°.

0.1718 g Sbst.: 0.2007 g AgBr.

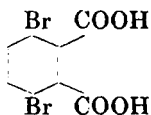
$C_8H_4O_4Br_2$ . Ber. Br 49.36. Gef. Br 49.70.

Für gewisse Zwecke war es mir erwünscht, die Stellung der Bromatome in der Juvalta-Blümlein'schen Dibromphtalsäure genauer kennen zu lernen. Im Handbuch von Beilstein, Bd. II, S. 1820, ist dieselbe als *m*-Säure mit einem Fragezeichen angegeben, ohne dass in der Literatur ein Beweis dieser Annahme vorhanden wäre. Die Bezeichnung *m*-Säure ist überdies ohne nähere Erklärung nicht eindeutig, weil damit die Form



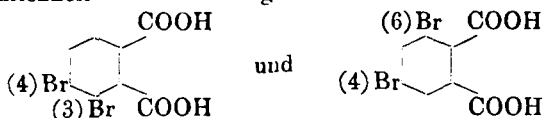
gemeint sein kann.

Von den verschiedenen Constitutionsmöglichkeiten ist von vornherein die Form



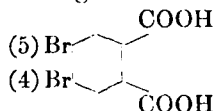
<sup>1)</sup> Blümlein, diese Berichte 17, 2485 [1884].

ausgeschlossen, denn sie kommt, wie Guareschi<sup>1)</sup> bewiesen hat, seiner 3.6-Dibromphthalsäure zu. Das Verhalten der Blümlein-Juvalta'schen Dibromphthalsäure bei der Esterifizierung liess ferner mit grosser Wahrscheinlichkeit die Verbindungen

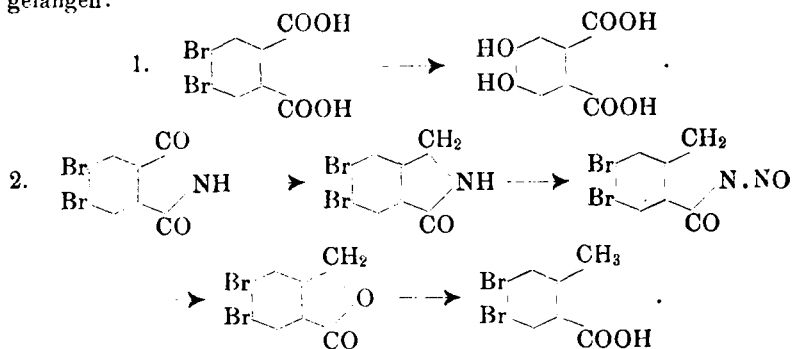


ausscheiden. Wie ich gefunden habe, entsteht nämlich aus Dibromphthalsäure durch Alkohol und Salzsäuregas ein neutraler Ester, der identisch ist mit dem über das Silbersalz und Jodmethyl dargestellten. Unter den gewählten Versuchsbedingungen lässt aber das Victor Meyer'sche Estergesetz, bei Annahme einer 3.4- bzw. 4.6-Säure die Bildung eines neutralen Esters nicht zu. Gegen die 3.4-Stellung spricht überdies noch der Umstand, dass beim Verseifen des neutralen Aethylesters mit 1 Mol.-Gew. alkoholischen Kalis ein saurer Ester entsteht, welcher identisch ist mit dem aus dem Dibromphthalsäureanhydrid und absolutem Alkohol dargestellten. Entsprechend den von Wegscheider<sup>2)</sup> bei der Hemipinsäure gemachten Erfahrungen war hierbei die Bildung eines isomeren sauren Esters zu erwarten.

Auf Grund dieser Feststellungen war daher die Wahrscheinlichkeit sehr gross, dass in der Blümlein-Juvalta'schen Dibromphthalsäure die einzige, noch mögliche 4.5-Dibromphthalsäure



vorläge. In der That ist es mir gelungen, einerseits durch die Kalischmelze zu der 4.5-Dioxyphthalsäure, der sog. Normetahemipinsäure, andererseits über das Dibromphthalimid, Dibromphthalimidin, Nitrosodibromphthalimidin und Dibromphthalid zu der 4.5-Dibromtoluylsäure zu gelangen:



<sup>1)</sup> Guareschi, Ann. d. Chem. 222, 274.

<sup>2)</sup> Wegscheider, Monatsh. für Chem. 16, 75–152.

Durch diese beiden Beweise ist die Constitution der Juvalta-Blümlein'schen Dibromphtalsäure einwandfrei als einer 4.5-Dibrom-o-phtalsäure erwiesen, die man mit Rücksicht darauf, dass sich in derselben je ein Bromatom in *m*-Stellung zu je einem Carboxyl befindet, auch als *meta*- oder symmetrische Dibromphtalsäure bezeichnen kann.

#### Ester der Dibromphtalsäure.

4.5-Dibromphtalsäuredimethylester wurde durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodmethyl und nach Victor Meyer durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure bei 0° dargestellt. Er krystallisirt aus Methylalkohol in schönen, farblosen Nadeln, die bei 81—83° schmelzen, und ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwer löslich dagegen in niedrig siedendem Ligroin.

0.1537 g Sbst. (Ester aus dem Ag-Salz + CH<sub>3</sub>J): 0.1657 g AgBr. — 0.1657 g Sbst. (Ester aus CH<sub>3</sub>.OH + HCl): 0.1795 g AgBr. — 0.1657 g Sbst.: 0.2037 g CO<sub>2</sub>, 0.0405 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 34.09, H 2.27, Br 45.45.

Gef. » 33.75, » 2.71, » 45.86, 45.55.

4.5-Dibromphtalsäurediäthylester, wie der vorhergehende Ester mit absolutem Aethylalkohol und Salzsäuregas erhalten, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, durchsichtigen Nadeln vom Schmp. 63—65° und ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1667 g Sbst.: 0.1660 g AgBr.

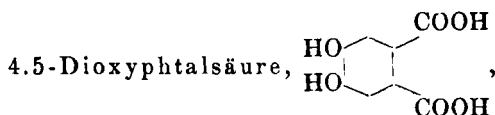
C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 42.10. Gef. Br 42.35.

4.5-Dibromphtalsäuremonoäthylester, durch Erhitzen des Dibromphtalsäureanhydrids mit absolutem Alkohol und Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser erhalten. Bei zu langem Erhitzen bildet sich in steigendem Maasse neutraler Ester. Schöne, lange Nadeln, die bei 147—149° schmelzen. Mit Ausnahme von Ligroin leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, wenig löslich in Wasser.

0.1566 g Sbst.: 0.1692 g AgBr. — 0.1601 g Sbst. (in verdünnter alkoholischer Lösung): 4.53 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-KOH.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 45.45,  $\frac{1}{10}$ -n.-KOH 4.53.

Gef. » 45.91, » 4.53.



wird aus der Dibromphtalsäure durch Schmelzen mit Kali und wenig Wasser erhalten. Die Schmelze wird in möglichst wenig Wasser gelöst und nach dem Ansäuern, da die Dioxyphthalsäure sich schwer

ausäthern lässt, zunächst eine genügende Menge Alkohol hinzugefügt, um das Chlorkalium auszufällen, der Alkohol aus dem Filtrat abdestillirt und der Rückstand mit absolutem Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein dickflüssiger brauner Syrup, welcher behufs Reinigung in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, mit Thierkohle gekocht und eingedampft wurde. Nach dem Erkalten und Stehenlassen im Exsiccator erfolgte die Ausscheidung von glänzenden, spröden Krystallen, welche zur Analyse noch mehrere Male umkrystallisirt wurden.

0.1470 g Sbst.: 0.2413 g CO<sub>2</sub>, 0.0503 g H<sub>2</sub>O. — 0.2209 g Sbst. (im Vacuum ca. 40 Stdn. auf 100° erhitzt): 0.0189 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. C 44.44, H 3.67, H<sub>2</sub>O 8.33.

Gef. » 44.76, » 3.80, » 8.55.

Durch Erhitzen der krystallwasserhaltigen Säure auf 150° geht dieselbe in das Anhydrid über.

0.1415 g Sbst.: 0.2779 g CO<sub>2</sub>, 0.0308 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 53.33, H 2.22.

Gef. » 53.56, » 2.41.

Auf Grund der Analyse lag eine Dioxyphthalsäure vor. Die Eigenschaften zeigen, dass dieselbe identisch ist mit der von Rossin<sup>1)</sup> und Freund<sup>2)</sup> erhaltenen 4.5-Dioxyphthalsäure. Eine geringe Abweichung beobachtete ich nur darin, dass beim Erhitzen die krystallwasserhaltige Säure nicht, wie Rossin und Freund angeben, ohne zu schmelzen in das Anhydrid übergeht, sondern bei 175° unter Anhydridbildung schmilzt. Das Letztere zeigt, weiter erhitzt, den Schmp. 243°. Durch Erhitzen der krystallwasserhaltigen Säure auf 154° oder Sublimation derselben im Vacuum erhaltenes Dibromphthalsäureanhydrid schmilzt, wie ich gefunden habe, bei 250—252°, nach Rossin und Freund bei 247.5° bzw. 248°.

Die Identität bestätigte ferner zweifellos der krystallographische Vergleich der von mir erhaltenen Verbindung, welche Hr. Privatdocent Dr. Fock zu messen die grosse Güte hatte, mit den Angaben von Rossin und Freund. Hrn. Dr. Fock's Mittheilung gebe ich hier im Auszuge wieder:

»Krystallsystem: rhombisch.

Beobachtete Formen:  $c = \{001\} OP$ ;  $p = \{111\} P$ ;  $a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$ ;

und  $b = \{010\} \infty \bar{P} \infty$ .

Die Krystalle sind tafelförmig nach dem Pinakoïd  $c\{001\}$  und bis zu etwa 1 mm lang bzw. breit und  $\frac{1}{4}$  mm dick. Von den angegebenen Formen treten  $a\{100\}$  und  $b\{010\}$  nur untergeordnet auf.

<sup>1)</sup> Rossin, Monatsh. f. Chem. 12, 493.

<sup>2)</sup> Freund, Ann. d. Chem. 271, 385.

	Beobachtet:	Berechnet:
$p:p = (111):(11\bar{1}) = 52^{\circ}40'$		$52^{\circ}10'$
$p:p = (111):(1\bar{1}1) = 59^{\circ}56'$		$59^{\circ}40'$
$p:p = (111):(\bar{1}11) = 96^{\circ}34'$		$96^{\circ}48'$

Die berechneten Werthe wurden aus dem von V. v. Lang<sup>1)</sup> gegebenen Axenverhältniss 1:0.8837:0.5879 hergeleitet.

An der Identität der Präparate ist somit nicht zu zweifeln und zwar umso weniger, als auch hinsichtlich der auftretenden Formen und der Spaltbarkeit nach  $b\{010\}$  völlige Uebereinstimmung besteht.«

#### Ueberführung der Dibromphtalsäure in 4.5-Dibromtoluylsäure. 4.5-Dibromphtalimid.

Diese Verbindung kann entweder durch Erhitzen des Ammoniumsalzes des Dibromphtalsäuremonoäthylesters oder durch Einleiten von Ammoniakgas in geschmolzenes Dibromphtalsäureanhydrid erhalten werden. Das Dibromphtalimid löst sich in der Hitze ziemlich leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in feinen, weissen Nadeln, welche bei  $242-244^{\circ}$  schmelzen. Es ist in Benzol und Aether ziemlich schwer löslich, noch schwerer in Chloroform und unlöslich in Ligoïn.

Auffallend ist die ungemein leichte Zersetzlichkeit des Imids durch Kali. Mit einer 10-procentigen Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt, erfolgt unter Lösung alsbald eine Abspaltung von Ammoniak, wobei das Imid glatt in Dibromphtalsäure übergeht. Aus diesem Grunde konnte ich aus demselben die zugehörige Anthranilsäure bisher nicht gewinnen.

0.1509 g Sbst.: 0.1875 g AgBr. — 0.1848 g Sbst.: 0.2102 g  $\text{CO}_2$ , 0.0269 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2365 g Sbst.: 9 ccm N ( $15^{\circ}$ , 768 mm).

$\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_2\text{NBr}_2$ . Ber. C 31.47, H 0.98, N 4.59, Br 52.45.  
Gef. » 31.02, » 1.61, » 4.50, » 52.81.

#### 4.5-Dibromphtalimidin.

Diese Verbindung wurde nach Gräbe's<sup>2)</sup> Verfahren durch Erhitzen einer möglichst concentrirten alkoholischen Lösung des Dibromphtalimids mit Zinn und concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.19) bis zur völligen Lösung des Ersteren dargestellt. Die heisse Lösung wird erkalten gelassen, wobei das Dibromphtalimidin in glänzenden, gelblich grünen Nadeln sich ausscheidet, die nach dem Kochen mit Ammoniak zur Bindung der hartnäckig anhaftenden Salzsäure und nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein sind. Das Product bildet dann weisse, glänzende Nadeln von grünlichem Schimmer, die bei  $279-280^{\circ}$  zu einer rothen trüben Flüssigkeit schmelzen.

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 12, 495.

<sup>2)</sup> Gräbe, diese Berichte 17, 2598 [1884]; Ann. d. Chem. 247, 290.

Das Dibromphtalimidin hat nicht mehr wie das Phtalimidin (l. c.) und Dichlorphtalimidin<sup>1)</sup> basischen Charakter; es löst sich in concentrirter Salzsäure nur sehr schwer und in geringen Mengen und bildet keine Doppelverbindungen mehr. Infolge der ungemein schweren Löslichkeit in Salzsäure ist das Nitrosoderivat, dessen Darstellung auf einem anderen als dem sonst üblichen Weg gelang, kein geeignetes Mittel zur Reindarstellung der Verbindung. Das Imidin ist in Alkohol in der Hitze ziemlich, in der Kälte sehr schwer löslich und ganz unlöslich in Aether, wodurch es von etwa unverändertem Imid getrennt werden kann.

0.1612 g Sbst.: 0.2103 g AgBr. — 0.1678 g Sbst.: 0.2032 g CO<sub>2</sub>, 0.0294 g H<sub>2</sub>O. — 0.2036 g Sbst.: 8.6 ccm N (19°, 765 mm).

$C_8H_5ONBr_2$ . Ber. C 32.98, H 1.71, N 4.81, Br 54.98.

Gef. » 33.02, » 1.94, » 4.88, » 55.45.

#### Nitroso-4.5-dibromphtalimidin.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde folgende Methode benutzt: Aeusserst fein gepulvertes Dibromphtalimidin wird in concentrirter Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade klar gelöst und ein grosser Ueberschuss von gleichfalls sehr fein gepulvertem Natriumnitrit allmählich hinzugefügt, welches sich unter Bildung von Bisulfat ohne sichtbare Entwicklung von salpetriger Säure löst. Unter starker Eiskühlung wird hierauf nach und nach unter Umschütteln Wasser zugesetzt, wodurch sich salpetrige Säure entwickelt und bei einer bestimmten Concentration ein weisser Niederschlag ausfällt. Durch weiteren Wasserzusatz nimmt derselbe eine grüne, später hellgelbe Farbe an, welche nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser sich nicht ändert.

Anscheinend wird demnach nicht das in Lösung befindliche, sondern das durch Wasser ausgeschiedene Dibromphtalimidin nitrosirt, welches in sehr feiner Vertheilung vorhanden und daher reactionsfähig sein mag.

Das so erhaltene Nitrosodibromphtalimidin zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction und lässt sich aus Alkohol in schönen gelben Nadeln unzersetzt krystallisiren, welche bei 183—185° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen. Es zeigt die Eigenschaften der Nitrosoimidine.

0.1158 g Sbst.: 0.1363 g AgBr. — 0.1662 g Sbst.: 0.1859 g CO<sub>2</sub>, 0.0220 g H<sub>2</sub>O. — 0.1657 g Sbst.: 11.6 ccm N (22°, 762.5 mm).

$C_8H_4O_2N_2Br_2$ . Ber. C 30.00, H 1.25, N 8.75, Br 50.00.

Gef. » 30.50, » 1.47, » 7.96, » 50.08.

<sup>1)</sup> Le Royer, Inaug.-Dissert., Genf 1886, S. 33.

## 4.5-Dibromphtalid.

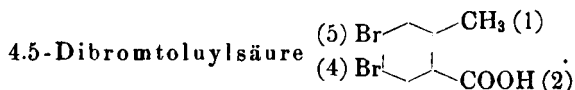
Zur Darstellung dieser Verbindung wird das Nitrosodibromphtalimidin noch feucht in eine Porzellanschale gebracht und mit heisser verdünnter Natronlauge erwärmt, wobei sich dasselbe unter lebhafter Stickstoffentwicklung zu oxymethylbenzoësaurem Natrium löst. Zu der grünen oder manchmal gelb gefärbten, alkalischen Lösung wird in der Hitze verdünnte Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzugefügt, wodurch ein grauweisser Niederschlag, das Dibromphtalid, sich ausscheidet, der sich rasch zu Boden setzt. Die Reinigung desselben geschieht entweder durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder besonders gut durch Sublimation im Riiber'schen<sup>1)</sup> Sublimationsapparat. Es sublimirt hierbei die Substanz nahezu quantitativ zwischen 140—200° in rein weissen, ausgebildeten Krystallen, welche analysenrein sind und bei 225—227° schmelzen.

Das Dibromphtalid löst sich in der Hitze ziemlich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, sehr schwer in Aether und hochsiedendem heissem Ligroin.

0.1250 g Sbst.: 0.1610 g AgBr. — 0.1690 g Sbst.: 0.2050 g CO<sub>2</sub> 0.0238 g H<sub>2</sub>O. — 0.1694 g Sbst.: 0.2052 g CO<sub>2</sub>, 0.0237 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 32.87, H 1.36, Br 54.79.

Gef. » 33.08, 33.08, » 1.56, 1.55, » 54.80.



Zur Darstellung dieser Säure wurde das Dibromphtalid in mögliches wenig Eisessig gelöst und mit einem Ueberschuss von gelbem Phosphor und concentrirter Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.96) bis zum Verschwinden des Ersteren erhitzt. Die Lösung wird heiss filtrirt und durch Zusatz von Wasser ein in Nadeln krystallisirendes Product erhalten. Dasselbe wurde in der Kälte mit einer Lösung von Natriumbicarbonat fein verrieben, vom Ungelösten filtrirt und zu dem Filtrat verdünnte Salzsäure hinzugefügt. Es schied sich ein weisser Körper aus, welcher aus Alkohol und Wasser in schönen Nadeln, die bei 210° schmolzen, erhalten und durch den Schmelzpunkt wie die Analyse mit der 4.5-Dibromtoluylsäure von Claus und Beck<sup>2)</sup> identificirt wurde.

0.1515 g Sbst.: 0.1942 g AgBr. — 0.1691 g Sbst.: 0.2021 g CO<sub>2</sub>, 0.0336 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 32.65, H 2.04, Br 54.42.

Gef. » 32.59, » 2.20, » 54.52.

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

<sup>1)</sup> Riiber, diese Berichte 33, 1655 [1900].

<sup>2)</sup> Claus und Beck, Ann. d. Chem. 269, 213 und Beck, Inaug-Dissert., Freiburg i/Breisgau 1890.