

Dass diese Acetylverbindung drei Acetylgruppen enthält, wurde noch weiter durch Wägung der entacetylierten Substanz bewiesen, welche man nach dem Verfahren von Liebermann beim Lösen der Acetylverbindung in nitrosfreier concentrirter Schwefelsäure und Ausfällen der entacetylierten Substanz erhält.

0.2618 g Triacetylchrysanthranol: 0.1625 g Chrysanthranol.

Ber. 64.20. Gef. 63.11.

Zum Beweis, dass im Dioxyanthranol die beiden Hydroxylgruppen der beiden Benzolkerne noch erhalten sind, diente die Oxydation des Triacetyldioxyanthranols in Eisessig-Chromsäure-Mischung. Hierbei erhält man Diacetylchryszin<sup>1)</sup>,  $C_{14}H_6O_2(O.C_2H_3O)_2$ , gelbe, bei 227—232° schmelzende Nadeln. Das Vorhandensein zweier Acetylene wurde nach dem oben angeführten Verfahren festgestellt.

0.2992 g Diacetylchryszin: 0.2209 g Chryszin.

Ber. 74.06. Gef. 73.83.

Im Chrysanthranol entspricht daher die nähere Stellung der Hydroxyle in den Benzolkernen derjenigen des Chryszins und ist insofern noch nicht ganz sicher festgestellt.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

#### 492. R. Krauss: Ueber Dibrom- $\alpha$ -truxillsäure.

(Eingegangen am 28. Juli 1902.)

Für die Halogenirung der Truxillsäure entsteht die Frage, ob die eintretenden Substituenten den Cyclobutankern oder die Phenylgruppen aufsuchen.

Da die  $\alpha$ -Truxillsäure selbst sich nicht glatt bromirt, sondern dabei viel indifferente Producte abspaltet, so wurde der Diäthylester derselben als Ausgangspunkt gewählt.

Dibromtruxillsäurediäthylester,  $C_{22}H_{22}O_4Br_2$ .  $\alpha$ -Truxillsäurediäthylester wurde mit 4 Mol.-Gew. Brom übergossen, wobei sofort unter Entwicklung von Bromwasserstoff Reaction eintrat. Nach 24 Stunden wurde das überschüssige Brom verjagt und die Substanz aus Alkohol umkrystallisirt. Dieses Product, durch Schütteln mit kalter Sodalösung von eventuell verseiftem Ester gereinigt, wurde noch zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, wobei es in schönen, farblosen Nadeln vom Schmp. 124—126° erhalten wurde.

0.1637 g Sbst.: 0.1182 g AgBr. — 0.2015 g Sbst.: 0.3360 g  $CO_2$ , 0.0838 g  $H_2O$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte **12**, 186 [1879].

$C_{22}H_{22}O_4Br_2$ . Ber. C 51.77, H 4.31, Br 31.57.  
Gef. » 52.22, » 4.66, » 31.64.

Dibromtruxillsäure,  $C_{18}H_{14}O_4Br_2$ . Zu ihrer Darstellung wurde der Dibromtruxillsäureester  $\frac{1}{2}$  Stunde mit alkoholischem Kali gekocht. Nach dem völligen Verjagen des Alkohols löst man in Wasser und fällt mit verdünnter Schwefelsäure. Die ausgeschiedene Dibromtruxillsäure krystallisirt aus Eisessig in kleinen, farblosen Nadelchen, die bei  $260-264^{\circ}$  schmelzen. Die Dibromtruxillsäure ist leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas löslich in heissem Wasser.

0.1180 g Sbst.: 0.0974 g AgBr.

$C_{18}H_{14}O_4Br_2$ . Ber. Br 35.24. Gef. Br 35.13.

Die Sodalösung der Dibromtruxillsäure reducirt Permanganatlösung nicht, verhält sich also noch der Truxillsäure durchaus analog. Dies thut sie auch bei der trocknen Destillation insofern, als sie dabei in die zugehörige Monobromzimmtsäure übergeht. Da die Entpolymerisierungstemperatur sehr hoch liegt, darf man den Versuch nur in kleinem Maassstabe (mit ca. 1 g Substanz auf einmal) ausführen. Auch so entstehen noch viel in Soda unlösliche Producte. Die Säure entsteht nur in einer Ausbeute von etwa 35 pCt. Sie wird durch Lösen in Alkali, Ausfällen und Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Durch ihren Schmp.  $249-251^{\circ}$  erwies sie sich als *p*-Bromzimmtsäure, deren Schmp. Gabriel zu  $253^{\circ}$  angiebt<sup>1)</sup>. Die Lösung dieser Säure in Soda reducirt augenblicklich kalte Permanganatlösung unter Auftreten eines schwach aromatisch-aldehydischen Geruchs.

*p*-Brombenzoësäure. Zur Oxydation mit Permanganat wurde die Sodalösung der *p*-Bromzimmtsäure in der Kälte mit einem grossen Ueberschuss von 5-procentiger Permanganatlösung versetzt und über Nacht stehen gelassen. Beim Zerstören des überschüssigen Permanganats und Lösen des ausgeschiedenen Braunsteins mit schwefliger Säure fällt sogleich die gebildete Säure aus. Sie erwies sich als *p*-Brombenzoësäure. Einmal aus Eisessig umkrystallisirt, schmilzt dieselbe scharf bei  $251^{\circ}$ . Charakteristisch ist ihre Sublimationsfähigkeit schon bei Wasserbadtemperatur<sup>2)</sup>. Die Säure ist schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Sodalösung dieser Säure entfärbt kalte Permanganatlösung nicht.

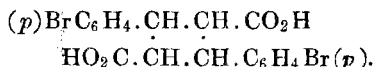
0.1267 g Sbst.: 0.1184 g AgBr. — 0.1907 g Sbst.: 0.2940 g  $CO_2$ , 0.0503 g  $H_2O$ .

$C_8H_4BrCO_2H$ . Ber. C 41.79, H 2.49, Br 39.80.  
Gef. » 42.04, » 2.93, » 39.77.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 2300 [1882].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 143, 248.

Demnach tritt das Brom bei der Substitution der Truxillsäure nicht in den Cyclobutanring, sondern in die beiden Benzolkerne gleichmässig und zwar in die *p*-Stellung zum Anknüpfungspunkte im Butanring. Die Dibromtruxillsäure besitzt demnach die Constitution:



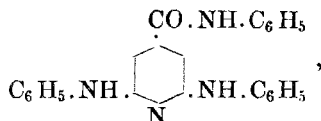
Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

#### 493. K. Bittner Ueber einige Derivate der $\alpha, \alpha'$ -Dichlorisonicotinsäure.

(Eingegangen am 28. Juli 1902.)

Die folgenden Versuche, welche eine etwas nähere Kenntniss der  $\alpha, \alpha'$ -Dichlorisonicotinsäure bezweckten, wurden auf Veranlassung des Hrn. Dr. L. Flatow angestellt. Die genannte Säure gewinnt man, noch etwas leichter als nach der Vorschrift von A. Behrmann und A. W. Hofmann<sup>1)</sup>, in sehr guter Ausbeute, wenn man Citrazinsäure lediglich mit ihrer dreifachen Menge Phosphoroxychlorid 4 Stunden im Rohr auf 210° erhitzt.

$\alpha, \alpha'$ -Di anilidopyridin- $\gamma$ -Carbonsäureanilid,



wird erhalten, wenn man Dichlorisonicotinsäure (1 Theil) mit Anilin (4–5 Theilen) so lange am Rückflusskühler kocht, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten vollkommen erstarrt. Beim Ausziehen des nicht in Reaction getretenen Anilins mit Aether bleibt das Reactionsproduct als in Aether unlöslicher Krystallbrei zurück. Man kocht diesen mit Alkohol aus, wobei der grösste Theil (ungefähr zwei Drittel) in Lösung geht, und ein gleich näher zu besprechender hellgelber Körper zurückbleibt.

Aus der Lösung krystallisirt das Anilid in olivgrünen, glänzenden, sechseckigen Blättern, die bei 140–141° schmelzen. Das Anilid ist in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 2694 [1884].