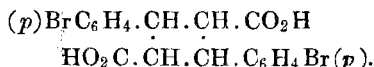


Demnach tritt das Brom bei der Substitution der Truxillsäure nicht in den Cyclobutanring, sondern in die beiden Benzolkerne gleichmässig und zwar in die *p*-Stellung zum Anknüpfungspunkte im Butanring. Die Dibromtruxillsäure besitzt demnach die Constitution:



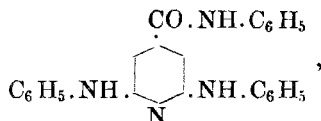
Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

#### 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.

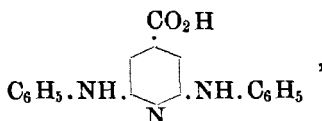
<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 2694 [1884].

0.1968 g Sbst.: 0.5464 g CO<sub>2</sub>, 0.1010 g H<sub>2</sub>O. — 0.2874 g Sbst.: 38 ccm N (23°, 254 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 75.81, H 5.27, N 14.73.  
Gef. » 75.72, » 5.65, » 14.78.

Dass diese Verbindung das angenommene Säureanilid wirklich darstellt, ergibt sich daraus, dass sie beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure und darauffolgenden Wasserzusatz, oder beim längeren Kochen mit Eisessig und starker Salzsäure unter Anilinabspaltung in die zugehörige

$\alpha, \alpha'$ -Dianilidopyridin- $\gamma$ -Carbonsäure,



übergeht, die übrigens mit dem oben als gleichzeitig mit dem Anilid entstehend erwähnten, in Alkohol fast unlöslichen Rückstand identisch ist. Diese Säure löst sich farblos in Alkali und fällt daraus durch Salzsäure wieder gelb aus. Für die Analyse wurde die Substanz mittels Alkohols am Extractionsapparat umkrystallisirt und so in hellgelben mikroskopischen Nadelchen erhalten, die bei 300° noch nicht schmolzen.

0.1772 g Sbst.: 0.4632 g CO<sub>2</sub>, 0.0802 g H<sub>2</sub>O. — 0.1206 g Sbst.: 14.6 ccm N (21°, 759 mm).

[C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 70.82, H 4.91, N 13.77.  
Gef. » 71.15, » 5.02, » 13.74.

Die Säure löst sich in verdünnter Sodalösung in der Kälte sowohl als in der Wärme nur ziemlich langsam auf.

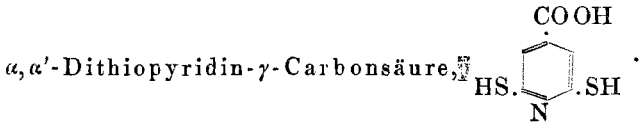
$\alpha, \alpha'$ -Dianilidopyridin- $\gamma$ -Carbonsäuremethylester.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Suspension der Dianilidopyridincarbonsäure im 4—5-fachen Gewicht Methylalkohol bis zur klaren Lösung, scheidet sich bald darauf der Ester in sternförmig gruppirten Nadeln aus, die sich aus Alkohol leicht umkrystallisiren lassen und bei 142° schmelzen.

0.2344 g Sbst.: 0.6165 g CO<sub>2</sub>, 0.1220 g H<sub>2</sub>O. — 0.1921 g Sbst.: 22.6 ccm N (24°, 756 mm).

(C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>. Ber. C 71.47, H 5.33, N 13.13.  
Gef. » 71.73, » 5.78, » 13.20.

Mit Alkali lässt sich der Ester leicht zur Säure zurückverseifen.



Nach dem Vorgange von W. Marckwald beim  $\alpha$ -Chlorpyridin<sup>1)</sup> wurde Dichlorisonicotinsäure mit der  $\frac{1}{10}$ -fachen [Menge concentrirter alkoholischer Kaliumsulfhydrat-Lösung 5 Stunden im [Rohr auf 135° erhitzt. Die Umsetzung erfolgt quantitativ, wobei sich das Kaliumsalz in schönen, gelben Krystallen abscheidet, die abgesaugt und mit Alkohol gewaschen werden. Es ist in Wasser spielend löslich und daher von dem gebildeten Chlorkalium schwer zu trennen. Beim Zusatz von Salzsäure zur wässrigen Lösung bis zur schwach sauren Reaction fällt die Säure in röthlich-gelben, kleinen Nadelchen aus, die ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslich sind und bei 230° schmelzen.

0.2205 g Sbst.: 0.3123 g CO<sub>2</sub>, 0.0602 g H<sub>2</sub>O. — 0.2010 g Sbst.: 12.6 ccm N (26°, 758 mm). — 0.1852 g Sbst.: 0.4630 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>N. Ber. C 38.50, H 2.67, N 7.48, S 34.28.

Gef. » 38.65, » 3.03, » 6.98, » 34.35.

Das Kaliumsalz erhält man durch Zusatz eines Ueberschusses von alkoholischem Kali zu einer Lösung der Säure in Alkohol; es scheidet sich [dabei in [fast unlöslichen, goldglänzenden Blättchen aus.

0.1640 g Sbst.: 0.1008 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.1691 g Sbst.: 0.1021 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.1260 g Sbst.: 0.1361 g CO<sub>2</sub>, 0.0288 g H<sub>2</sub>O. — 0.1962 g Sbst.: 8.2 ccm N (22.5°, 754 mm).

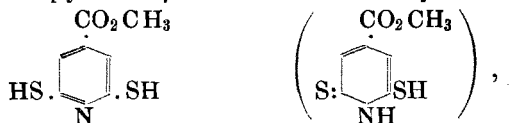
C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>NK<sub>2</sub> +  $\frac{1}{2}$ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OH. Ber. K 26.89, C 29.37, H 2.10, N 4.88.  
Gef. » 26.76, 26.7, » 29.46, » 2.54, » 4.83.

Das Kaliumsalz enthält 2 Atome Kalium; danach ist ihm viel CO<sub>2</sub>K

leicht die tautomere Formel:  $\text{S} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \cdot \text{SK}$ , zuzuschreiben. Es krystal-

lisirt mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Alkohol, den es selbst bei längerem Trocknen bei 110° nicht verliert, analog den Salzen der Citrazinsäure, deren Baryumsalz nach A. Behrmann und A. W. Hofmann  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser noch bei 150° zurückhält.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1556 [1900].

$\alpha, \alpha'$ -Dithiopyridin- $\gamma$ -Carbonsäuremethylester,

bildet sich leicht beim Einleiten von Salzsäuregas in die Suspension von Dithiopyridincarbonensäure in 3—4 Theilen Methylalkohol, wobei klare Lösung eintritt. Setzt man unter Kühlung Wasser zu, so scheidet sich der Ester in mikroskopischen, zinnoberrothen Nadelchen aus, die bei 156° schmelzen. Er besitzt einen obstartigen, aber unangenehmen Geruch.

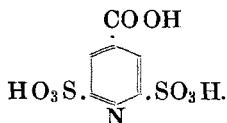
0.2087 g Sbst.: 0.3207 g CO<sub>2</sub>, 0.0746 g H<sub>2</sub>O. — 0.1814 g Sbst.: 11.2 ccm N (24°, 754 mm). — 0.1861 g Sbst.: 0.4264 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>N)CH<sub>3</sub>. Ber. C 41.79, H 3.48, N 6.96, S 31.84.

Gef. » 41.90, » 3.97, » 6.91, » 31.43.

Da der Ester schon in der Kälte von Alkali verseift wird, gelang es bis jetzt nicht, ein Salz desselben darzustellen.

Bei der Oxydation der Dithiopyridincarbonensäure mit rauchender Salpetersäure entsteht eine in wasserhellen Krystallen sich ausscheidende Substanz, die wahrscheinlich Disulfopyridincarbonensäure:



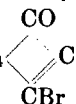
ist, und auf die ich demnächst zurückzukommen gedenke.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

#### 494. A. Glawe: Ueber die Dibromzimmtsäuren und die Dihalogenindone.

(Eingegangen am 28. Juli 1902.)

Die beiden durch Addition von Brom an Phenylpropioisäure entstehenden Dibromzimmtsäuren,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dibromzimmtsäure<sup>1)</sup>, sind der Zimmtsäure und der Allozimmtsäure entsprechend constituirt<sup>2)</sup>. Sie unterscheiden sich besonders durch ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure.  $\beta$ -Dibromzimmtsäure geht dadurch leicht in Di-

bromindon, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  über,  $\alpha$ -Dibromzimmtsäure nicht. Der

Grund dafür liegt in ihrer Constitution.

<sup>1)</sup> Roser und Haselhoff, Ann. d. Chem. 247, 138.

<sup>2)</sup> C. Liebermann, diese Berichte 31, 2096 [1898].

<sup>3)</sup> Roser und Haselhoff, Ann. d. Chem. 247, 142.