

anhält. Es wird dann noch kurze Zeit auf 110° erwärmt, mit Wasser versetzt und die obenauf schwimmende leichte Oelschicht in Aether aufgenommen. Der Aether löst eine kleine Menge einer organischen Säure auf; um diese zu entfernen, wird mit etwas Soda durchgeschüttelt.

Das Dihydrometaxylole siedet bei der zweiten Destillation bei 132—134.5°. $n_D^{20} = 1.46867$. Es entfärbt Permanganat rasch beim Schütteln. Wallach und Gildemeister geben den Sdp. 132—134° an.

2.5 g dieses Körpers wurden durch Eintropfen in ein Gemisch von Salpetersäure, spec. Gew. 1.52, und Schwefelsäure und nachfolgendes kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade nitriert. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurden 2.2 g Dinetroxylole ($\text{CH}_3:\text{CH}_3:\text{NO}_2:\text{NO}_2 = 1:3:4:6$) vom Schmp. 90—91° erhalten. Fittig und Velguth¹⁾ geben den Schmp. 93° an.

Die oben erwähnte, in sehr kleiner Menge bei der Chlorzinkschmelze des Lactones entstehende Säure bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, feine Nadeln; ihr Schmelzpunkt liegt bei 122°. Gegen Permanganat ist sie in Sodalösung beständig; vermuthlich ist es Dimethylbenzoesäure.

Hrn. C. Liechtenhan, der uns bei diesen beiden Arbeiten vortrefflich unterstützte, sprechen wir auch hier unseren besten Dank aus.

Basel, Universitätslaboratorium 2.

652. Heinrich Jessen: Ueber einige Truxillsäurederivate.

(Eingegangen am 16. November 1906.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. C. Liebermann habe ich versucht, einen Abbau der α -Truxillsäure zu dem in ihr angenommenen Vierkohlenstoffring dadurch zu erzielen, dass, durch Einführung gehäufte Hydroxyl- und Amido-Gruppen in die beiden Benzolkerne, die Letzteren labiler und dann durch Oxydation bis auf Carboxyl wegoxydirbar gemacht würden. Dieses Ziel wurde allerdings nicht erreicht; ich möchte aber einige der so erhaltenen Substitutionsproducte hier kurz aufführen, um dieselben nicht verloren gehen zu lassen.

Einige hierher gehörige Substitutionsproducte der α -Truxillsäure sind bereits von Homans, Stelzner und Suckow²⁾ gewonnen worden. Von den beiden von ihnen dargestellten Diinitroverbindungen

¹⁾ Fittig und Velguth, Ann. d. Chem. 148, 5.

²⁾ Diese Berichte 24, 2589 [1891].

habe ich nur die in grösserer Menge und leichter rein zu erhaltende α -Dinitro- α -truxillsäure näher untersucht. Diese habe ich als die Di- p -Verbindung erkannt, da die zugehörige Amidosäure bei der trocknen Destillation p -Amidozimmtsäure vom Schmp. 178° lieferte.

p, p -Dinitrotruxillsäurediäthylester, $(C_6H_4 \cdot NO_2)_2 C_4H_4 (CO_2 C_2H_5)_2$, aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure dargestellt. Feine Blättchen, Schmp. 134° .

0.1615 g Sbst.: 0.3549 g CO_2 , 0.0740 g H_2O . — 0.2661 g Sbst.: 14.7 ccm N (21.5° , 761 mm).

$C_{22}H_{22}O_8N_2$. Ber. C 59.73, H 4.98, N 6.34.

Gef. » 59.93, » 5.09, » 6.32.

p, p -Diacetyldiamido- α -truxillsäure, $(C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_3O)_2 C_4H_4 (CO_2 H)_2$, aus p -Diamido- α -truxillsäure durch Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhalten. Nadeln vom Schmp. 276° , die nur in Alkohol gut löslich sind.

0.1972 g Sbst.: 0.4639 g CO_2 , 0.0973 g H_2O . — 0.1975 g Sbst.: 11 ccm N (21.5° , 755.5 mm).

$C_{22}H_{20}O_6N_2$. Ber. C 64.39, H 5.37, N 6.83.

Gef. » 64.16, » 5.48, » 6.55.

Diamino- α -truxillsäurediäthylester, $(C_6H_4 \cdot NH_2)_2 C_4H_4 (CO_2 C_2H_5)_2$, aus dem Silbersalz der Diaminotruxillsäure mit Jodäthyl erhalten, Blättchen in Aether, Alkohol und Eisessig löslich.

0.1588 g Sbst.: 0.4014 g CO_2 , 0.0992 g H_2O . — 0.1720 g Sbst.: 11 ccm N (18° , 765 mm).

$C_{22}H_{26}N_2O_4$. Ber. C 69.11, H 6.81, N 7.33.

Gef. » 68.94, » 6.94, » 7.48.

Die Oxydation dieser Säure ergab kein für meine Absicht brauchbares oder wohldefiniertes Product.

p, p -Dichlor- α -truxillsäure, $(C_6H_4 \cdot Cl)_2 C_4H_4 (CO_2 H)_2$, wurde aus diazotirter Diazotruxillsäure mittels der Sandmeyer'schen Reaction unter Anwendung von Kupferpulver erhalten, ist aber hiernach schwer rein darzustellen. Schmelzpunkt unscharf 278 — 280° . In Chloroform leicht, schwerer in Alkohol und Eisessig löslich.

0.1990 g Sbst.: 0.4313 g CO_2 , 0.0762 g H_2O . — 0.1894 g Sbst.: 0.1469 g AgCl.

$C_{18}H_{14}O_4Cl_2$. Ber. C 59.18, H 3.84, Cl 19.45.

Gef. » 59.11, » 4.25, » 19.19.

Die p -Dioxy- α -truxillsäure ist schon von Homans, Stelzner und Suckow aus der Diamido-truxillsäure über die Di-diazo-truxillsäure dargestellt worden. Aus ihr fällt beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure eine p -Dioxydinitro- α -truxillsäure, $[C_6H_3(OH)(NO_2)]_2 C_4H_4 (CO_2 H)_2$, die nicht krystallisiert zu erhalten ist. Sie löst sich nur in viel heissem Alkohol.

0.2001 g Sbst.: 0.3755 g CO₂, 0.0603 g H₂O. — 0.2043 g Sbst.: 13.1 ccm N (19.5°, 770 mm).

C₁₈H₁₄O₁₀N₂. Ber. C 51.67, H 3.35, N 6.70.

Gef. » 51.18, » 3.38, » 7.48.

Besser krystallisirt der durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure erhaltene Ester dieser Säure. Glänzende Nadeln, die in Alkohol oder Eisessig löslich sind und bei 294° schmelzen.

0.2148 g Sbst.: 0.4354 g CO₂, 0.0893 g H₂O.

C₂₂H₂₂O₁₀N₂. Ber. C 55.69, H 4.64.

Gef. » 55.28, » 4.12.

Auch hier führten die Oxydationsversuche zu keinem Resultat.

Durch Lösen von *p*-Dinitro- α -truxillsäure in warmer, concentrirter Schwefelsäure und Eintragen der berechneten Menge Kaliumnitrat in diese Lösung unter Wasserkühlung erhält man die Tetranitro- α -truxillsäure, [C₆H₃(NO₂)₂]₂C₄H₄(CO₂H)₂. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, wobei er in glänzenden hellgelben Prismen, beim langsamen Verdunsten in Krystallbüscheln erhalten wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 262°. Die Säure ist in Aceton und Alkohol ziemlich, schwerer in Eisessig löslich und ist gegen Kaliumpermanganat beständig, also noch ein Truxillsäurederivat.

0.2035 g Sbst.: 0.3398 g CO₂, 0.0539 g H₂O. — 0.2037 g Sbst.: 20.4 ccm N (16.5°, 756 mm).

C₁₈H₁₂O₁₂N₄. Ber. C 45.38, H 2.52, N 11.76.

Gef. » 45.54, » 2.94, » 11.63.

Der zugehörige Aethylester, durch Alkohol und Salzsäure dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden flachen Prismen, aus Aceton in nadeligen Aggregaten. Sonstige Lösungsmittel sind Eisessig, Essigäther, Benzol. Schmp. 146°.

0.1944 g Sbst.: 0.3544 g CO₂, 0.0706 g H₂O. — 0.1893 g Sbst.: 18.1 ccm N (21°, 757.8 mm).

C₂₂H₂O₁₂N₄. Ber. C 49.62, H 3.76, N 10.53.

Gef. » 49.72, » 4.04, » 10.91.

Die bei der Reduction der Säure mittels Zinn und Salzsäure entstehende Tetraamino- α -truxillsäure konnte nur in Salzform als salzsaures Salz [C₆H₃(NH₂)₂.HC]C₄H₄(CO₂H)₂ erhalten werden. Beim Einengen im Vacuum der vom Schwefelzinn abfiltrirten Lösung fällt es allmählich in weissen glänzenden Nadeln, die abgesaugt und über Natronkalk getrocknet wurden. Gereinigt wird es durch Lösen in Wasser und Ausfällen mit Salzsäuregas.

0.1920 g Sbst.: 0.3570 g CO₂, 0.0832 g H₂O. — 0.1743 g Sbst.: 18.8 ccm N (19.5°, 769.5 mm). — 0.1631 g Sbst.: 0.1064 g AgCl.

$C_{18}H_{20}N_4O_4(HCl)_2$. Ber. C 50.35, H 5.13, N 13.00, Cl 16.55.

Gef. » 50.71, » 4.81, » 12.58, » 16.14.

Tetraamino- α -truxillsäure-diäthylester-dichlorhydrat, $[C_6H_4(NH_2)_2.HCl]_2C_4H_4(CO_2C_2H_5)_2$, entsteht bei der Reduction des Tetranitro- α -truxillsäureesters mit Zinn und Salzsäure. Er ist viel leichter reducierbar als die Säure, auch besser zu reinigen und krystallisirt in feinen, flachen Blättchen, die in allen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich sind.

0.2015 g Subst.: 0.4051 g CO_2 , 0.1103 g H_2O . — 0.2245 g Subst.: 22.2 ccm N (15°, 766.5 mm). — 0.1863 g Subst.: 0.1083 g AgCl.

$C_{22}H_{28}O_4N_4(HCl)_2$. Ber. C 54.43, H 6.19, N 11.55, Cl 14.64.

Gef. » 54.83, » 6.41, » 11.57, » 14.45.

Auch bei den Tetrasubstitutionsproducten der α -Truxillsäure führten die Oxydationsversuche zu keinem Tetramethylenderivat, vielmehr erfolgte meist eine Spaltung in Benzoesäurederivate oder undefinirbare, harzige Producte.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

653. Heinrich Jessen: Directer Vergleich der Diphenyladipinsäuren mit den Truxillsäuren.

(Eingegangen am 16. November 1906.)

Bei der Reduction des Zimmtsäuremethylesters mit Aluminiumamalgam hat Henle (Inauguraldissertation, München 1904) neben Dihydrozimmtsäureester zwei isomere Diphenyladipinsäuren und deren Ester erhalten, welche sich von den α - und β -Truxillsäuren und deren Estern in der Zusammensetzung nur um zwei Wasserstoffatome unterscheiden. Henle hat darauf aufmerksam gemacht, dass die beiden Diphenyladipinsäuren und deren Ester der α - und β -Truxillsäure und deren gleichen Estern sehr ähnlich sind und in den Schmelzpunkten fast zusammenfallen. Wegen der Constitution der stereoisomeren Diphenyladipinsäuren, die sich durch die Formel:



ausdrückt, sowie wegen ihrer Entstehung aus Zimmtsäure war es bei der fast gleichen Zusammensetzung nicht ganz undenkbar, dass Henle's Diphenyladipinsäuren vielleicht thatsächlich die beiden Truxillsäuren oder letztere Diphenyladipinsäuren seien. Dagegen sprachen allerdings die zahlreich vorliegenden Analysen der Truxillsäuren, die in letzterem Falle alle einen etwas zu niedrigen Wasserstoffgehalt ergeben haben müssten.