

$C_{18}H_{20}N_4O_4(HCl)_2$. 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 reducirbar als die Säure, auch besser zu reinigen und krystallisirt in feinen, flachen Blättchen, die in allen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich sind.

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

Ich hielt es deshalb für nothwendig, die Säuren von Henle behufs directen Vergleichs darzustellen, was auch nach Henle's Vorschrift gut gelang. Die nähere Untersuchung hat zwar die grosse Aehnlichkeit beider Säurereihen bestätigt, aber auch ihre Verschiedenheit mit Sicherheit erkennen lassen. Die Hauptunterscheidungspunkte seien hier angeführt. β, γ Diphenyladipinsäure (Schmp. 276°) glich der α -Truxillsäure (Schmp. 274°) auch im Aeusseren und der Löslichkeit sehr; dagegen krystallisirt erstere aus Alkohol mit 1 Mol. Krystallalkohol, was die α -Truxillsäure nicht thut.

1.3491 g β, γ -Diphenyladipinsäure verloren beim Erhitzen auf 120° 0.1837 g.

$C_{18}H_{18}O_4 + 1 C_2H_6O$. Gewichtsverlust Ber. 13.37. Gef. 13.62.

0.1771 g Sbst.: 0.4543 g CO_2 , 0.1098 g H_2O .

$C_{18}H_{18}O_4 + 1 C_2H_6O$. Ber. C 69.77, H 6.98.

Gef. » 69.96, » 6.89.

α -Truxillsäure krystallisirt alkoholfrei und erleidet beim Trocknen keinen Gewichtsverlust.

Die Dimethylester beider Säuren besitzen wieder die gleichen Schmelzpunkte (173—174°) und sind sich auch sehr ähnlich; doch geben die Analysenzahlen, namentlich im Wasserstoff, noch erkennbare Unterschiede.

β, γ -Diphenyladipinsäuredimethylester:

0.2054 g Sbst.: 0.5564 g CO_2 , 0.1255 g H_2O .

$C_{20}H_{22}O_4$ Ber. C 73.62, H 6.75.

Gef. » 73.88, » 6.79.

α -Truxillsäuredimethylester, $C_{20}H_{20}O_4$, erfordert:

C 74.07, H 6.17.

Liebermann¹⁾ fand » 74.14, » 6.44.

Die Diäthylester unterscheiden sich schon in ihren Schmelzpunkten wesentlich; α -Truxillsäurediäthylester schmilzt bei 146°, β, γ -Diphenyladipinsäurediäthylester, der aus Alkohol in glänzenden Prismen krystallisirt, schmilzt bei 114°. Seine Reinheit ergibt die Analyse:

0.1997 g Sbst.: 0.5452 g CO_2 , 0.1350 g H_2O .

$C_{22}H_{26}O_4$. Ber. C 74.58, H 7.34.

Gef. » 74.46, » 7.51.

α -Truxillsäurediäthylester, $C_{22}H_{24}O_4$, erfordert:

C 75.00, H 6.82.

Liebermann²⁾ fand » 74.78, » 7.17.

¹⁾ Diese Berichte 21, 2347 [1888].

²⁾ Diese Berichte 21, 2347 [1888].

Die Dimethyl- und Diäthyl-Ester beider Säuren besitzen auch nicht ganz die gleichen Lösungsverhältnisse. Diese wurden aber nicht weiter verfolgt, weil noch charakteristischere Unterschiede in den Salzen der beiden Säuren, speciell der Erdalkalien, gefunden wurden.

β, γ -Diphenyladipinsaures Calcium fällt als fein krystallinischer Niederschlag ohne Krystallwasser.

0.2144 g Sbst.: 0.0873 g CaSO_4 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Ca}$. Ber. Ca 11.80. Gef. Ca 11.98.

α -Truxillsaures Calcium dagegen krystallisirt in Nadeln mit 1 Mol. Wasser.

0.4178 g Sbst. verloren bei 130° 0.0208 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 5.10. Gef. H_2O 4.86.

0.1870 g entwässertes Salz gaben 0.0772 g CaSO_4 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ca}$. Ber. Ca 11.97. Gef. Ca 12.14.

β, γ -Diphenyladipinsaures Baryum krystallisirt in glänzenden, kurzen Prismen mit 3 Mol. Wasser. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

Krystallwasserbestimmung: 0.3971 g Sbst. gaben 0.0343 g Gewichtsverlust.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 11.17. Gef. H_2O 11.09.

0.2270 g wasserfreies Salz: 0.1223 g BaSO_4 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Ba}$ Ber. Ba 31.72. Gef. Ba 31.73.

α -Truxillsaures Baryum ist viel leichter löslich und krystallisirt mit $8\frac{1}{2}$ Mol. Wasser in grossen Prismen, die rasch verwittern.

0.4934 g Sbst. verloren bei 120° 0.1288 g.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ba} + 8\frac{1}{2}\text{aq}$. Ber. H_2O 26.17. Gef. H_2O 26.11.

0.1961 g getrocknetes Salz: 0.1063 g BaSO_4 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ba}$. Ber. Ba 31.79. Gef. Ba 31.88.

Wie α -Truxillsäure lässt sich β, γ -Diphenyladipinsäure mit concentrirter Salpetersäure nitriren. In letzterem Fall verläuft die Nitrirung wesentlich leichter, es entstehen auch hier zwei Dinitrosäuren, die den Dinitro- α -truxillsäuren ähnlich, aber nicht besonders charakteristisch sind. Ihre Schmelzpunkte liegen etwas höher als die der Dinitrotruxillsäuren.

Dinitrodiphenyladipinsäure vom Schmp. 318° .

0.1915 g Sbst.: 0.3901 g CO_2 , 0.0753 g H_2O . — 0.1932 g Sbst.: 11.0 ccm N (19.5° , 765 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$. Ber. C 55.67, H 4.12, N 7.22.

Gef. » 55.56, » 4.37, » 6.60.

Säure vom Schmp. 218° :

0.1985 g Sbst.: 0.4057 g CO_2 , 0.0782 g H_2O . — 0.1999 g Sbst.: 11.8 ccm N (22.5° , 763.5 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$. Ber. C 55.67, H 4.12, N 7.22.

Gef. » 55.47, » 4.38, » 6.74.

Der aus letzterer Säure erhaltene Dinitro- β,γ -diphenyladipinsäurediäthylester krystallisirt in hellgelben Nadeln, die bei 169—172° schmelzen.

0.2296 g Subst.: 12.8 ccm N (18.5°, 765.5 mm).

$C_{22}H_{24}N_2O_8$. Ber. N 6.31. Gef. N 6.50.

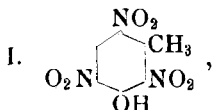
Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

654. W. Borsche und A. Heyde: Notiz über Methylpikraminsäure.

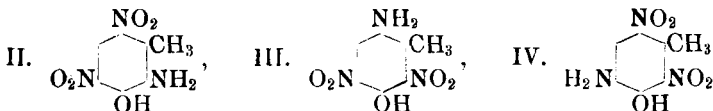
[Aus dem allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 26. November 1906.)

Wenn man Trinitro-*m*-kresol,



mit alkoholischem Schwefelammonium erhitzt, erhält man ein Monoamidodinitro-*m*-kresol [»Methylpikraminsäure«], das zuerst von Kellner und Beilstein¹⁾ dargestellt, später von Liebermann²⁾ und von Oppenheim und Emmerling³⁾ untersucht worden ist. Seine Constitution war aber bisher noch zweifelhaft, da von keinem dieser Autoren zwischen den drei für die Verbindung in Frage kommenden Formeln:



experimentell entschieden worden ist.

Gelegentlich unserer Studien über die aromatischen Purpursäuren haben wir nun ein sehr einfaches Verfahren aufgefunden, das diese Entscheidung zu treffen gestattet. Es beruht auf folgender Ueberlegung:

Purpursäuren bilden sich nur aus solchen 2,4- oder 2,6-Dinitrophenolen, in denen noch Wasserstoff benachbart einer zum Hydroxyl orthoständigen Nitrogruppe vorhanden ist. Von den drei möglichen Formeln für die Methylpikraminsäure genügen aber nur II und III

¹⁾ Ann. d. Chem. 128, 166 [1863]. ²⁾ Ann. d. Chem. 163, 104 [1872].

³⁾ Diese Berichte 9, 1094 [1876].