

Dijodzimmtsäuremethylester,  $C_6H_5 \cdot CJ : CJ \cdot CO_2CH_3$ .

Phenylpropiolsäuremethylester<sup>1)</sup> verbält sich in Schwefelkohlenstoff bezüglich der Jodaddition ganz wie oben für die Säure angegeben. Seiner leichten Löslichkeit wegen bleibt er in dem Schwefelkohlenstoff gelöst und wird durch Verdunsten des letzteren gewonnen. Da er sich hierbei in fester Form ausscheidet, lässt er sich von etwa unverändertem Phenylpropiolsäureester durch Absaugen auf Porzellan trennen. In Alkohol leicht löslich, wird er daraus durch Wasser in silberglänzenden Blättchen gefällt, die bei 77° schmelzen.

Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8J_2O_2$	
J 61.53	61.35	pCt.

---

414. J. Homans, R. Steltzner und A. Sukow: Ueber einige Derivate der Truxillsäuren.

(Eingegangen am 1. August.)

**Nitrotruxillsäuren.**  $\alpha$ -Truxillsäure mit möglichst wenig rauchender Salpetersäure von 1.52 spec. Gewicht übergossen, erwärmt sich etwas und geht dabei in Lösung. Durch gelindes Erwärmen lässt sich die Reaction unterstützen. Hierbei bilden sich zwei isomere Mononitrosäuren. Die eine derselben (b) scheidet sich nach dem Erkalten allmählich als weisser, körniger Niederschlag aus. Die gelöst bleibende (a) wird aus der Mutterlauge durch Verdünnen mit Wasser gefällt und durch mehrmaliges Umkristallisiren aus Alkohol rein erhalten.

**a-Nitrotruxillsäure**,  $[C_9H_7(NO_2)O_2]^2$ , kleine, bei 228—229° schmelzende Prismen, in Alkohol, Aether und Eisessig leicht, schwer in Benzol löslich.

Gefunden	Ber. für $C_9H_7NO_4$	
C 55.31	55.95	pCt.
H 4.28	3.63	»
N 7.49	7.24	»

Ihre Lösung in Soda wird von Kaliumpermanganat in der Kälte nicht angegriffen, wodurch sie sich u. A. von den Nitrozimmtsäuren

---

<sup>1)</sup> Dieser Ester, aus Methylalkohol, Phenylpropiolsäure und Salzsäuregas dargestellt, ist bisher noch nicht beschrieben. Er bildet ein farbloses Oel.

Gefunden	Ber. für $C_6H_8C : C \cdot CO_2CH_3$	
C 75.05	75.00	pCt.
H 5.20	5.00	»

unterscheidet. Die Salze krystallisiren nicht, dagegen bildet der  $\alpha$ -Nitro- $\alpha$ -truxillsäureäthylester,  $[C_9H_6(NO_2)O_2C_2H_5]^2$ , aus Alkohol krystallisirbare, gelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt  $138^{\circ}$ .

Gefunden	Ber. für $C_{11}O_{11}NO_4$
N 6.55	6.33 pCt.

$\beta$ -Nitro- $\alpha$ -truxillsäure,  $[C_9H_7(NO_2)O_2]^2$ , ist wie in Alkohol so fast in allen anderen Lösungsmitteln un- oder schwerlöslich. Sie schmilzt unter Zersetzung bei  $290^{\circ}$ . Die Säure reducirt Kaliumpermanganat nicht.

Gefunden	Ber. für $C_9H_7NO_4$
N 7.27	7.24 pCt.

Das Silbersalz,  $[C_9H_6(NO_2)O_2 \cdot Ag]$ , bildet einen weissen, feinkörnigen Niederschlag.

Gefunden	Ber. für $C_9H_6NO_4Ag$
Ag 35.85	36.00 pCt.

Das Baryumsalz,  $[(C_9H_6NO_2O_2)_2Ba]^2H_2O$ , ist in Wasser leicht löslich. Durch Auflösen der Säure in Barytwasser, Fällen des Baryt-überschusses mit Kohlensäure und Einengen des Filtrats wird es in hellgelblichen Nadeln erhalten.

Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{12}N_2O_2Ba + H_2O$
H <sub>2</sub> O 3.21	3.34 pCt.

Bei  $150^{\circ}$  getrocknet.

Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{12}N_2O_2Ba$
Ba 26.30	26.30 pCt.

$\beta$ - und  $\gamma$ -Truxillsäure geben nur je eine Mononitrosäure.

Nitro- $\beta$ -truxillsäure scheidet sich beim Eingießen der Reactionsmasse in Wasser zuerst ölig aus und ist nur schwer durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 90prozentigem Alkohol zu reinigen. Schmelzpunkt  $216^{\circ}$ . Leicht in Aether, Eisessig, Chloroform, schwer in heissem Benzol löslich. Reducirt Kaliumpermanganat nicht.

Gefunden	Ber. für $C_9H_7NO_4$
N 7.39	7.24 pCt.

Nitro- $\gamma$ -truxillsäure. Kleine Prismen vom Schmelzpunkt  $293^{\circ}$ . In Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol unlöslich. Ihre Lösung in Soda reducirt nach längerer Zeit Kaliumpermanganat.

Gefunden	Ber. für $C_9H_7NO_4$
C 55.71	55.96 pCt.
H 3.98	3.63 »
N 7.26	7.24 »

In Amidosäuren sind nur die Nitroderivate der  $\alpha$ -Truxillsäuren übergeführt worden. Am Besten geschieht dies mittelst Zinn und Salzsäure und Entfernen des Zinns mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat muss durch Fortdestilliren des Wassers im Vacuum auf dem Wasserbade concentrirt werden.

**Salzsaure a-Amido- $\alpha$ -truxillsäure**  $[C_9H_7(NH_2)O_2 \cdot HCl]^2$ .  
Aeusserst lösliche Nadelchen.

Gefunden	Ber. für $C_9H_{10}NO_2Cl$
Cl 17.79	17.58 pCt.

Die freien Amidosäuren sind in Wasser sehr leicht löslich und werden nicht durch Fällung mit Soda, wohl aber mit Natriumacetat als silberglänzende Blättchen erhalten. Die Ausbeute an reiner Substanz liess sehr zu wünschen übrig.

**a-Amido- $\alpha$ -truxillsäure**  $[C_9H_7(NH_2)O_2]^2$ . Durch Lösen in Aceton und Fällen mit Ligroin gereinigt.

Gefunden	Ber. für $C_9H_9NO_2$
C 66.46	66.26 pCt.
H 5.36	5.52 »
N 8.81	8.59 »

**Salzsaure b-Amido- $\alpha$ -truxillsäure**  $[C_9H_7NH_2 \cdot O_2 \cdot HCl]^2$ . Aus Wasser umkristallisirbare, schwerer als die entsprechenden der a-Säure lösliche Nadeln.

Gefunden	Ber. für $C_9H_{10}NO_2Cl$
N 7.27	7.02 pCt.
Cl 17.62	17.79 »

Das Sulfat fällt bei Zusatz der theoretischen Menge Schwefelsäure zur Lösung des Chlorhydrats in hübschen, schwer löslichen Nadeln aus.

**b-Amido- $\alpha$ -truxillsäure**,  $[C_9H_7(NH_2)O_2]^2$ , krystallisiert aus Wasser in Nadeln.

Gefunden	Ber. für $C_9H_9NO_2$
C 66.39	66.26 pCt.
H 5.41	5.62 »
N 5.78	8.59 »

**b-Diazo- $\alpha$ -truxillsäurenitrat**,  $[C_9H_7(N_2NO_3)O_2]^2$ . Entsteht in guter Ausbeute, wenn man 5 g Amidosäurechlorhydrat in wenig Wasser gelöst unter Eiskühlung mit 5 ccm Salpetersäure (1.18 spec. Gew.) und dann mit 1.84 g Natriumnitrit versetzt, wobei es sich in schwach gelblich gefärbten Nadelchen ausscheidet. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich. Auf dem Platinblech verpufft es schwach.

Gefunden	Ber. für $C_9H_7N_3O_5$
N 17.95	17.72 pCt.

Mit  $\beta$ -naphtoldisulfosäurem Natron erhält man daraus den betreffenden Azofarbstoff; derselbe färbt Wolle schönponceaurot, ist aber kein direkter Baumwollfarbstoff.

**b-Oxy- $\alpha$ -truxillsäure**,  $[C_9H_7(OH)O_2]^2$ . Man erhält sie am besten, indem man krystallisiertes Amidosäurechlorhydrat in concen-

trirter Schwefelsäure löst, die berechnete Menge Natriumnitrit hinzufügt und unter guter Kühlung vorsichtig mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt. Die Lösung wird hierauf zum Sieden erhitzt, worauf sich die Oxysäure schwach gelb gefärbt abscheidet. Aus Alkohol erhält man sie in farblosen krystallinischen Flocken, die in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich sind. In kalter Soda ist sie löslich und wird durch Säure wieder gefällt. Bei 360° schmilzt sie noch nicht.

	Gefunden	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
C	65.55	65.85 pCt.
H	5.27	4.88 »

Das durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat dargestellte Kalksalz ist in Wasser leicht löslich, wird aber durch Alkohol gefällt. Bei 150° getrocknet ergab die Substanz

	Gefunden	Ber. für (C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ca
Ca	10.54	10.93 pCt.

b - Acetyloxy -  $\alpha$  - truxillsäure, [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)O<sub>2</sub>]<sup>2</sup>. Aus der Säure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnen, kry stallisiert aus Eisessig in büschelförmig vereinten Nadeln, die bei 244° schmolzen.

	Gefunden	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
C	63.37	64.08 pCt.
H	5.10	4.85 »

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

---

#### 415. A. Oelker: Ueber einige Derivate des Brompiperonals.

(Eingegangen am 1. August.)

Im Anschluss an die Arbeiten von C. Liebermann und F. Haber<sup>1)</sup> über die Bildung eines Indigoabkömmlings aus o - Nitropiperonal und Aceton habe ich versucht, von Substitutionsproducten des Piperonals aus zu substituirten Indigoderivaten zu gelangen.

Als Ausgangsmaterial für diese Untersuchungen wählte ich das schon 1871 von Fittig und Mielk<sup>2)</sup> aus Piperinsäure dargestellte Brompiperonal, welches leicht in reinem Zustande und bequemer als nach dem Fittig'schen Verfahren durch Bromirung des Piperonals selbst erhalten wird.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1566.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 152, 39.