

158. C. Liebermann und O. Bergami: Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf γ - und δ -Isatropasäure.

(Eingegangen am 28. März.)

Die aus der sogenannten γ - und δ -Isatropasäure ¹⁾ entstehenden Sulfosäuren $C_8H_6 \begin{matrix} < CO_2H \\ SO_3H \end{matrix}$ haben wir bereits (diese Berichte XXII, 129) beschrieben, und schon die Merkmale angeführt, welche diese Säuren von den gleich zusammengesetzten monomolecularen Sulfozimmtsäuren unterscheiden. Diese Unterschiede traten noch deutlicher hervor, nachdem wir zum Vergleich die *p*- und *m*-Sulfozimmtsäure aus Zimmtsäure dargestellt hatten. Das Hauptproduct der γ -Säure, die γ -Isatropasulfosäure a, (α -Sulfotruxillsäure a), sowie die Sulfosäure der δ -Isatropasäure, (β -Truxillsäure) reduciren Kaliumpermanganatlösung nicht, im Gegensatz zu den beiden Sulfozimmtsäuren und unterscheiden sich von ihnen auch scharf durch die Löslichkeit der Baryumsalze, wie die folgende Tabelle zeigt:

	Löslichkeit des		Verhalten gegen Kaliumpermanganat
	neutralen	sauren Baryumsalzes	
<i>p</i> -Sulfozimmtsäure	selbst beim Kochen sehr schwer löslich	lange Nadeln, kalt schwer, heiss leicht löslich	reduc. schon in der Kälte sehr leicht
<i>m</i> -Sulfozimmtsäure	sehr leicht löslich	schwer löslich	reduc. schon in der Kälte sehr leicht
α -Truxillsäure (a)	in kaltem Wasser sehr leicht löslich, aus conc. Lösung beim Kochen fast völlig ausfallend	schwer löslich	reduc. selbst nicht beim Kochen
α -Truxillsäure (b)	in kaltem u. heissem Wasser sehr leicht löslich	ziemlich leicht lösl.	reducirt in der Kälte langsam, beim Kochen schnell
β -Truxillsäure	in kaltem u. heissem Wasser sehr leicht löslich	ziemlich leicht lösl.	reducirt kalt nicht, heiss langsam

¹⁾ Dass diese Säuren nicht mit der Atropa- sondern mit der Zimmtsäure in näherer Relation, anscheinend der Polymerie, stehen, ist schon früher (diese Berichte XXII, 124) angeführt worden. Ich halte es daher, um Missverständ-

Die in geringerer Menge entstehende γ -Isotropasulfosäure (b) (α -Sulfotruixillsäure (b)), welche ihrer Oxydationsfähigkeit durch Kaliumpermanganat zu Folge den Sulfozimmtsäuren näher steht, haben wir bisher noch nicht genauer untersucht.

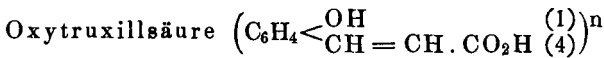
Die α -Sulfotruixillsäure (a) sowie die β -Sulfotruixillsäure gehören der *p*-Stellung an. Beim Schmelzen mit Kali erhält man aus beiden sehr glatt *p*-Oxybenzoësäure, welche letztere die bekannten Eigenschaften (Schmelzpunkt, Eisenchloridfällung, Wassergehalt, Verwitterung) zeigte und bei der Analyse ergab:

	Gefunden		Ber. für $C_7H_6O_3 + H_2O$
	I.	II.	
H ₂ O	11.47	12.20	11.47 pCt.

in der entwässerten Substanz:

C	60.88	60.66	60.85 pCt.
H	4.52	4.58	4.62 »

I aus α , II aus β -Sulfotruixillsäure. Während von der β -Sulfotruixillsäure ein anderes Product der Kalischmelze als *p*-Oxybenzoësäure nicht fassbar war, gelang es von der α -Sulfotruixillsäure a durch gemässigeres Schmelzen das der Sulfosäure entsprechende Oxyproduct darzustellen.



Für die Darstellung dieser Verbindung wird die Schmelze zweckmässig so geleitet, dass man das feingepulverte α -sulfotruixillsaure Natron auf einmal in das 4—5fache Gewicht schmelzenden Kali's einträgt und nur so hoch erhitzt, dass die Masse höchstens hellgelb wird, und nicht länger, als bis das anfängliche Schäumen aufhört und die Masse ruhig fliesst.

Aus der angesäuerten Lösung der Kalischmelze wird die Oxytruixillsäure mit Aether ausgeschüttelt. Sie wird beim Umkrystallisiren

nissen vorzubeugen an der Zeit, die Namen dieser Säuren und der mit ihnen zusammenhängenden Verbindungen abzuändern. Dabei scheint es mir zweckmässig statt doch nur z. Th. rationeller Namen wie Polyzimmtsäure u. A. möglichst empirische zu wählen. Ich werde desshalb die Namen von Truxillo, der nach ihrem Herkunftsort so benannten Cocavarietät, welche hauptsächlich die amorphen Basen liefert, ableiten und daher künftig die:

- γ -Isotropasäure als α -Truixillsäure,
- δ - » » als β -Truixillsäure,
- ε - » » als γ -Truixillsäure,
- γ -Isatropylcocain als α -Truixillcocain (α -Truixillin),
- δ - » » als β - » » (β - ») u. s. w.

bezeichnen.

Liebermann.

aus wenig siedendem Wasser in schönen farblosen, glasglänzenden Prismen erhalten, welche wasserfrei sind und bei 273° schmelzen.

	Gefunden		Ber. für $C_9H_8O_3$
C	65.89	65.87	65.85 pCt.
H	5.47	5.25	4.87 »

Oxytruxillsäure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich; auch in Alkohol und Aether löst sie sich leicht. Ihr Baryumsalz ist in Wasser löslich, das Silber- und Bleisalz fallen aus der wässrigen Lösung des Ammonsalzes als weisse pulverige Niederschläge aus. Eisenchlorid färbt die Lösung der Säure nicht violett, nach einiger Zeit entsteht ein gelber Niederschlag.

Das Silbersalz ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_7O_3Ag$
Ag	39.86	39.85 pCt.

Die Eigenschaften der Oxytruxillsäure zeigen, dass sie mit der *p*-Oxyzimmtsäure zwar gleich zusammengesetzt, aber nicht identisch ist. Wahrscheinlich ist sie derselben polymer.

Bei der Sulfonirung der α -Truxillsäure hatten wir stets das Auftreten kleiner Mengen eines wasser- und alkaliumlöslichen, schwefel-freien Products bemerkt. Vorversuche zeigten alsbald, dass durch zweckmässige Einwirkung der Schwefelsäure diese Substanz an Stelle der Sulfosäuren zum Hauptproduct der Reaction gemacht werden kann.

Truxon (C_9H_6O)ⁿ. Zu seiner Darstellung trägt man zweckmässig 1 Theil α -Truxillsäure in ihr 20faches Gewicht rauchender Schwefelsäure (spec. Gew. 1.94) bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Abkühlung ein, wobei unter mässiger Erwärmung die Substanz alsbald in Lösung geht. Beim Eingiessen dieser Lösung in Wasser fällt das Truxon aus und wird so leicht von den Sulfosäuren getrennt; von etwa unveränderter Truxillsäure befreit man es durch Auskochen mit verdünntem Ammoniak. Das Truxon ist in Wasser, Säuren und Basen unlöslich. In den üblichen Lösungsmitteln löst es sich nur sehr schwer; am besten krystallisirt man es noch aus Eisessig, Xylol oder Cumol um. Es schmilzt bei 289° und sublimirt unzersetzt in Blättchen.

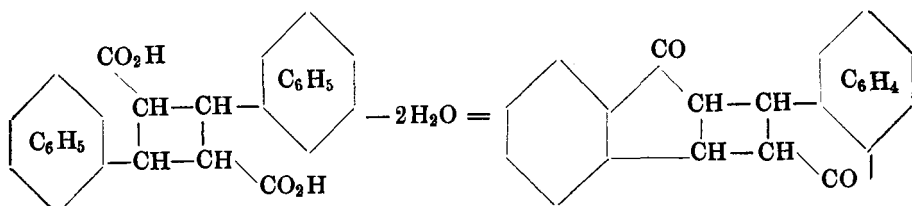
	Gefunden		Ber. für $(C_6H_6O)^n$
C	83.48	82.81	83.03 pCt.
H	5.02	5.02	4.61 »

Das Truxon ist eine sehr beständige Substanz. In Salpetersäure von 1.38 spec. Gew. löst es sich beim Kochen unverändert auf und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen, höchst charakteristischen, centimeterlangen, glänzenden Nadeln, die mit Wasser gewaschen undurchsichtig werden.

In Eisessig gelöst lässt sich das Truxon mit seinem 4-fachen Gewicht Chromsäure $\frac{1}{2}$ Stunde kochen, ohne Veränderung zu erleiden.

Das Truxon entsteht aus der Truxillsäure durch Austritt von Wasser nach der Gleichung $(C_8H_7CO_2H)^n - nH_2O = (C_9H_6O)^n$.

Schmelzpunkt und Eigenschaften zeigen, dass das Molekül der Verbindung ein Mehrfaches von C_9 sein muss. Die Condensation des Moleküls könnte unter Bildung neuer Kerne beispielsweise in folgender Art:



aber auch noch in vielfach anderer Weise erfolgen. Derartige Constitutionen würden die Eigenschaften der Substanz und ihrer Abkömmlinge gut erklären.

Das Truxon enthält den Sauerstoff in der Ketonform, wie folgende Umwandlungen zeigen.

Truxonchlorid, $(C_9H_6Cl_2)^n$, entsteht durch die Einwirkung des Phosphorchlorids auf Truxon. Aus Benzol, in dem es ebenso wie in Eisessig und Alkohol ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt es in farblosen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 178° .

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_6Cl_2)^n$
C	59.11	58.47 pCt.
H	3.37	3.25 »
Cl	37.71	38.22 »

Truxonanilid, $(C_9H_6 \cdot NC_6H_5)^n$.

Dasselbe entsteht beim Kochen von 1 Theil Truxon, 1 Theil Anilin und 8 Theilen Eisessig, wobei das Anilid aus der Lösung in gelblichen Nadelchen ausfällt. Es ist in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig sehr wenig, besser in Xylol und Cumol löslich, aus denen es beim Erkalten fast vollständig auskrystallisirt. Es schmilzt bei 270° unter Zersetzung.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{11}N$
N	6.99	6.83 pCt.

Truxonphenylhydrazid $(C_9H_6N_2HC_6H_5)^n$. In analoger Weise wie das Anilid dargestellt, bildet es gelbe Nadelchen von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen wie die vorigen. Auch der Schmelzpunkt liegt bei derselben Temperatur.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{12}N_2$
C	82.21	81.82 pCt.
H	5.88	5.46 »
N	12.88	12.73 »

Um womöglich den dem Truxon zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff kennen zu lernen, wurden gleiche Gewichte Truxon und rother Phosphor mit 6—7 Theilen Jodwasserstoffsäure (1.7 spec. Gewicht) 2 Stunden auf 180° erhitzt. Nach beendeter Reaction und Verdünnen des Rohrinhalts blieb die gesammte organische Substanz beim Phosphor zurück. Eine kleine Menge einer niedrigschmelzenden nicht weiter untersuchten Verbindung konnte diesem durch Auskochen mit Alkohol entzogen werden. Die Hauptmenge des Reductionsproducts wurde aber erst durch siedendes Cumol ausgezogen. Aus dem letzteren scheidet es sich beim Erkalten, in gelblich gefärbten Nadelchen oder Blättchen aus.

Truxen (C_9H_6)ⁿ. Die Verbindung erwies sich als ein Kohlenwasserstoff der Rohformel C_9H_6 , welchen wir als Truxen bezeichnen.

	Gefunden	Ber. für C_9H_6
C	94.98	94.74 pCt.
H	5.61	5.25 »

Dieser Kohlenwasserstoff besitzt sehr sonderbare Eigenschaften bezüglich seiner Löslichkeit, seiner Indifferenz und seines Schmelzpunktes.

Von den gewöhnlichen Lösungsmitteln lösen ihn nur Chloroform, Cumol und Anilin beim Sieden in etwas grösserer Menge auf. In concentrirter Schwefelsäure ist er bei gewöhnlicher Temperatur, in Salpetersäure von 1.38 spec. Gewicht selbst beim Kochen unlöslich und unveränderlich. Er schmilzt zwar auf dem Platinblech, aber noch nicht bei 360°. In den vorgenannten Eigenthümlichkeiten übertrifft er daher alle bisher bekannten Kohlenwasserstoffe und selbst das Keton, aus dem er durch Fortnahme des Sauerstoffs, welche anscheinend ohne Ersatz stattgefunden hat, entstanden ist. All dies macht es sehr wahrscheinlich, dass bei seiner Bildung eine neue Condensation eingetreten und dadurch der Exponent n gegen früher vergrössert ist.

Truxenchinon. Wir sind daher gespannt gewesen, das Chinon dieses Kohlenwasserstoffs näher kennen zu lernen.

Dasselbe bildet sich, wenn man das Truxen mit seinem 5fachen Gewicht Chromsäure und seinem 50fachen Gewicht Eisessig einige Zeit kocht. Es ist eine schön kanariengelb gefärbte Substanz von sehr geringer Löslichkeit, die aus Cumol und namentlich aus Anilin in schönen gelben Nadeln krystallisirt, die bei 360° noch nicht schmelzen. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit braunrother Farbe und fällt durch Wasser unverändert wieder aus. Wir sind noch nicht sicher, es völlig frei von dem fast dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigenden Kohlenwasserstoff erhalten zu haben, und müssen deshalb im Augenblick auf Anführung einer Analyse verzichten.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.