

verläuft sehr ruhig und wird zuletzt durch Erwärmen unterstützt. Nach beendeter Umsetzung schüttelt man mit Wasser, hebt die Benzol-schicht ab und schüttelt diese mit Salzsäure. Dadurch geht nur wenig der gebildeten Base in die saure Flüssigkeit über, während die Benzol-schicht nach einigen Stunden durch Ausscheidung von salzsaurem Styrylphenylhydrazin breiförmig erstarrt. Durch Absaugen des letzteren und Umkrystallisiren aus heissem Benzol wird es einer Stickstoff- und Chlorbestimmung zufolge ganz rein erhalten.

	Berechnet	Gefunden
N	10.6	10.4 pCt.
Cl	13.7	13.5 »

Das salzsaure Salz ist in Benzol viel leichter löslich, als das des Allylphenylhydrazins und wird aus seiner wässerigen Lösung durch Zusatz von concentrirter Salzsäure fast vollständig wieder abgeschieden. Die freie Base lässt sich aus dem Salz leicht durch Behandeln mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether erhalten. Sie bildet farblose glänzende Krystalle, die in Aether und in Alkohol leicht, in Petroleumäther schwer löslich sind und bei 54° schmelzen. Die Verbindung, welche sich in ihren Reactionen z. B. gegen Benzaldehyd ganz wie ein unsymmetrisches Hydrazin verhält, giebt in ätherischer Lösung, mit Quecksilberoxyd behandelt, ebenfalls kein Tetrazon, sondern eine dicke, nur wenig basische Eigenschaften zeigende Flüssigkeit, die dem Oxydationsproduct des Allylphenylhydrazins durch Quecksilberoxyd ähnlich ist.

Ueber die Natur dieser Oxydationsproducte werden wir in einer weiteren Mittheilung berichten.

Aachen, den 10. August 1889.

419. C. Liebermann: Ueber die isomeren Truxillsäuren.

(Eingegangen am 13. August.)

Gelegentlich der Untersuchung der Nebenalkaloide des Cocains habe ich mehrere isomere Säuren von der Formel $(C_9H_8O_2)^n$ kennen gelehrt, welche ich zuerst ihrer äußeren Aehnlichkeit mit den gleichzusammengesetzten (α - und β -) Isatropasäuren wegen als resp. γ -, δ -, ε -Isatropasäure bezeichnet hatte. Bald darauf habe ich diese Säuren als Polymere der Zimmtsäure daran erkannt, dass sie sowie ihre Aether bei der Destillation fast quantitativ in Zimmtsäure resp. deren Aether übergehen, und habe deshalb die sonst leicht missverständlichen

Namen in α -, β -, γ -Truxillsäure abgeändert. Diese Säuren besitzen nun als Polymere der Zimmtsäure ein erhöhtes Interesse, das noch dadurch erheblich vermehrt wurde, dass sich eine glatte Umlagerung der γ -Säure in die ε -Säure — durch das beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entstehende Anhydrid hindurch — beobachten liess. Es erwuchs daher die Aufgabe, nächst dem Polymerisationsexponenten der Säuren, d. i. ihrer Moleculargrösse, Anhaltspunkte zur Beurtheilung ihrer Constitution und womöglich noch weitere Umlagerungsbeziehungen zu ermitteln.

Zur Lösung dieser Fragen liefert das Nachfolgende einige Beiträge.

Versuche zur Bestimmung der Moleculargrösse der Truxillsäuren.

Gleich anfangs hatte ich von einem meiner Schüler versuchen lassen, die Moleculargrösse der α - und β -Truxillsäure nach der Raoult'schen Methode zu bestimmen. Diese Versuche habe ich seinerzeit aus dem Grunde nur ganz beiläufig angedeutet¹⁾, weil mir die monomoleculare Formel $C_9H_8O_2$, zu der sie geführt hatten, aus Gründen, welche den physikalischen Eigenschaften der Substanz entnommen sind, ganz unwahrscheinlich schien. Auch mit dem Gedanken einer Entpolymerisirung dieser so beständigen Substanzen durch das Lösen in Eisessig bei der Raoult'schen Bestimmung vermochte ich mich nicht zu befreunden, da nämlich eine derartige Entpolymerisirung doch im vorliegenden Falle zu Zimmtsäure resp. Zimmtsäureestern hätte führen müssen, die als solche leicht aus Eisessig zu isoliren gewesen wären, während thatsächlich durch Ausfällen des Eisessigs mit Wasser die ursprünglichen Truxillderivate völlig unverändert zurückerhalten wurden. Man müsste denn auch hier die missliche Annahme machen wollen, dass unter der Entpolymerisirung durch Lösung etwas ganz anderes als unter der gewöhnlichen Entpolymerisirung zu verstehen sei.

Bei Wiederholung der Molecularbestimmungen nach Raoult hat sich indess die Sachlage viel einfacher ergeben, indem ich von den früheren ganz abweichende Resultate erlangt habe, die zur dimolecularen Formel $(C_9H_8O_2)^2 = C_{18}H_{16}O_4$ der Truxillsäuren führen.

Hierbei erwies sich eine Auswahl des Untersuchungsmaterials vor allen Dingen als nothwendig. Die freien Truxillsäuren, sowie die

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2350 mit den Worten: »Den hierbei erhaltenen Zahlen will ich zwar eine endgiltige Bedeutung noch nicht beilegen, sowohl wegen der Neuheit des Raoult'schen Prinzips, als wegen der kleinen Menge Substanz, welche die Schwerlöslichkeit der γ -Isatropasäureäther anzuwenden zwang u. s. w.

Aethyl- und Methyläther der α -Truxill-(γ -Isatropa-)säure mussten nämlich von der Untersuchung ganz ausgeschlossen werden, weil sie in Eisessig (und auch in Phenol) viel zu schwer löslich sind und dadurch zur Anwendung so kleiner Substanzmengen zwingen, dass die Bestimmungen unsicher werden. Ausserdem fällt auch noch die Löslichkeit z. B. der α -Truxillsäureester beim Erstarrungspunkt des Eisessigs plötzlich ab, so dass sich mit dem erstarrenden Eisessig ein grosser Theil der gelösten Substanz abscheidet, wie man dies bei vorsichtigem Aufthauen an der bleibenden Trübung beobachten kann, welche von ausgeschiedener Substanz herrührt.

Wiewohl diese Gründe vielleicht noch nicht ganz zur Aufklärung der früher gefundenen viel zu niedrigen Molecularzahlen ausreichen, so halte ich letztere doch durch die folgenden Bestimmungen für sicher widerlegt. Auch bei den neueren Bestimmungen wurde wieder als Lösungsmittel Eisessig von ungefähr 15.7° C. Schmelzpunkt benutzt, es kamen aber nur solche Substanzen zur Untersuchung, die in kaltem Eisessig reichlich löslich waren und beim Erstarren Nichts ausschieden. Da der Methyl- und Aethyläther der α -Truxillsäure letzterer Bedingung nicht genügten, so habe ich den Amyläther der Säure dargestellt, welcher auch die erwartete leichtere Löslichkeit besass.

α -Truxillsäureamyläther, $C_{18}H_{14}O_4(C_5H_{11})_2$. Zu seiner Darstellung wird α -Truxillsäure in dem 8fachen Gewicht Gährungsamylalkohol gelöst, mit Salzsäuregas gesättigt und 5—6 Stunden im Einschmelzrohr im Wasserbad erhitzt. Durch Schütteln mit Wasser wird alsdann der Amylalkohol fortgenommen, wobei der Aether als ein bald krystallinisch erstarrendes Oel hinterbleibt. Beim Umkrystallisiren aus Aceton erhält man die Verbindung in hübschen zugespitzten Säulchen, welche bei 83° schmelzen. Aus weiter unten entwickelten Gründen schien es angezeigt, den Aether zu verseifen, um festzustellen, dass die α -Truxillsäure während der Esterification keine Umlagerung erlitten habe. Die Verseifung geht recht schwer, erst beim Kochen mit alkoholischem Kali vor sich, sie liefert unveränderte, reine α -Truxillsäure (Schmelzpunkt 276° C.). Eine Umlagerung hat also nicht stattgefunden.

Die Elementaranalyse des α -Truxillsäureamylesters ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{36}O_4$
C	77.03	77.06 pCt.
H	8.57	8.26 »

Die Raoult'sche Bestimmung ergab:

Substanz	Eisessig	Depression	Mol. gef.	Mol. ber.
0.1506	12.281	0.108 ^o	442	432

β -Truxillsäuremethylester, $C_{18}H_{14}O_4(CH_3)_2$. Raoult'sche

Bestimmung:

	Substanz	Eisessig	Depression	Mol. gef.	Mol. ber.
I.	0.1795	12.7173	0.196 ^o	302	324
II.	0.1979	12.9837	0.200 ^o	297	324
III.	0.3175	12.4180	0.305 ^o	327	324

 γ -Truxillsäuremethylester, $C_{18}H_{14}O_4(CH_3)_2$:

	Substanz	Eisessig	Depression	Mol. gef.	Mol. ber.
I.	0.1371	13.7249	0.108 ^o	360	324
II.	0.2103	14.5513	0.186 ^o	303	324

Aehnliche Resultate wurden auch bei einigen Versuchen, welche mit Phenol als Lösungsmittel angestellt wurden, erhalten.

Um auch auf chemischem Wege für die Truxillsäuren die verdoppelte Formel der Zimmtsäure, $C_{18}H_{16}O_4$, als die richtige zu erweisen, wurden verschiedene Versuche angestellt. Derartige Säuren konnten zunächst wegen der Anwesenheit zweier Carboxyle in der verdoppelten Formel ausser den neutralen auch saure Salze bilden. Ein solches zu fassen, gelang zwar nicht, da sich sowohl beim Ansäuern der neutralen truxillsauren Salze mit Mineralsäuren sofort Truxillsäure ausschied, als auch beim Kochen der neutralen Salze mit einem Molekül Truxillsäure diese zwar in der Hitze zum Theil in Lösung ging, beim Erkalten aber vollständig wieder ausfiel.

Dagegen gelang es Hrn. Drory, dem ich die Versuche in dieser Richtung übertragen hatte, bei der Darstellung von Truxillsäureäthylester ein in Alkali lösliches Nebenproduct zu gewinnen, das sich als der saure Ester der γ -Truxillsäure erwies.

 γ -Truxilläthylestersäure, $C_{16}H_{14} \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$

Dieselbe findet sich in dem aus alkoholischen Lösungen von γ -Truxillsäure durch Einleiten von Salzsäuregas dargestellten rohen γ -Truxillsäureester (siehe Drory, folgende Abhandlung) und wird demselben durch Schütteln mit Sodalösung entzogen. Durch Säurezusatz fällt er aus dieser Lösung als zusammenbackende Masse, die man erst nochmals in Soda löst und wieder fällt, und dann aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Sie bildet bei 171—172^o schmelzende, feine, glasglänzende Nadeln, die in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol leicht löslich sind. Durch die Löslichkeit in Benzol unterscheiden sie sich wesentlich von der γ -Truxillsäure.

Die Natur der Verbindung war einerseits durch ihre Löslichkeit in alkalischen Mitteln, andererseits dadurch gegeben, dass sie, mit Kalilauge am absteigenden Kühler gekocht, ein Destillat gab, in dem sich der abgespaltene Alkohol durch die Jodoformprobe nachweisen liess.

Ferner ergab die Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{20}O_4$
C	74.01	74.07 pCt.
H	6.25	6.17 „

γ -Truxillestersäure in verdünntem Kali gelöst scheidet auf Zusatz stärkerer Kalilauge das Kalisalz in schönen Nadeln aus.

Das Ammonsalz, aus der ammoniakalischen Lösung durch freiwilliges Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks dargestellt, lässt auf Zusatz von Silbernitrat das Silbersalz als feinflockigen, weissen Niederschlag fallen.

γ -Truxilläthylestersaures Silber, $C_{16}H_{14} \begin{matrix} CO_2 Ag \\ CO_2 C_2 H_5 \end{matrix}$

	Gefunden	Ber. für $C_{30}H_{19} Ag O_4$
Ag	25.08	25.06 pCt.

Die Truxillestersäure entsteht bei der obigen Darstellungsweise nur in kleiner Menge. Etwas bessere Ausbeute an derselben (30—40 pCt. der angewandten Truxillsäure) erhält man, wenn man bei der Esterification das Einleiten des Salzsäuregases nur etwa bis zum Maximum der Selbsterhitzung fortsetzt. Allerdings muss dann von etwas unverändert gebliebener γ -Säure getrennt werden.

Ein weiterer Anhalt für die Entscheidung der Frage, ob die Truxillsäuren die verdoppelte Formel $C_{18}H_{16}O_4$ besitzen, wurde durch Untersuchung der Amide zu gewinnen versucht, insofern für die Formel $C_9H_8O_2$ nur je ein neutrales Amid, für die verdoppelte Formel neben diesem noch je eine Amidosäure zulässig erscheint. Während bei Anwendung von Ammoniak indessen nur das neutrale Amid gewonnen wurde, erhielt Hr. Herstein¹⁾, welchen ich aus demselben Grunde die Piperidide darstellen liess, durchaus zufriedenstellende Resultate. Von allen drei Truxillsäuren gelang es ihm einerseits, durch Einwirkung ihrer resp. Chloride auf Piperidin neutrale in Alkali unlösliche Piperidide, $C_{16}H_{14}(CONC_5H_{10})_2$, und andererseits mittelst der Chloride oder Anhydride in Alkali unlösliche und durch Säuren fällbare Piperididsäuren, $C_{16}H_{14}(CONC_5H_{10})(CO_2H)$ zu gewinnen. Diese Verbindungen, welche sämmtlich leicht in krystallisirtem Zustande darstellbar und durch die Analyse sicher festgestellt sind, zeigen, dass das Molekül der Truxillsäuren zwei Carboxylgruppen hat und daher $C_{18}H_{16}O_4$ oder ein Multiplum davon sein muss.

Umlagerung der Truxillsäuren.

Sehr merkwürdig erschienen die Truxillsäuren mit Rücksicht auf eine von Drory und mir an ihnen beobachtete und bereits früher

¹⁾ Siehe die zweitfolgende Abhandlung.

mitgetheilte Umlagerung¹⁾. Die α -Truxillsäure ging nämlich, wenn man sie mit Essigsäureanhydrid auf 210° erhitzte, in das Anhydrid einer γ -Truxillsäure über, welche letztere beim Verseifen des Anhydrids erhalten wurde. Weitere Uebergänge dieser Art haben nun Drory, Herstein und ich aufgefunden. Dabei stellte es sich heraus, dass wohl α - und γ -Truxillsäure vice versa mehrfach in einander überführbar sind, eine gleiche Umlagerung für oder in die β -Säure indessen fehlt. Dagegen lagert sich, wie weiter unten gezeigt wird, β -Säure in der Kalischmelze in ein neues Isomeres, die » δ -Truxillsäure«, um.

Zunächst wurde versucht, nähere Aufklärung bezüglich des Reactionsverlaufs zu gewinnen, welcher bei Entstehung des γ -Truxillsäureanhydrids durch Erhitzen von α -Truxillsäure mit Essigsäureanhydrid auf 210° statt hat. Hierbei konnte möglicherweise erst-entstandenes α -Truxillsäureanhydrid sich bei der Reactionstemperatur in das Anhydrid der γ -Säure umlagern. Diese Vermuthung liess sich in der That dadurch beweisen, dass α -Truxillsäureanhydrid, welches aus α -Truxillsäurechlorid und α -truxillsäurem Natron dargestellt war²⁾, durch einstündiges Erhitzen auf 200° glatt in das bei 191° schmelzende γ -Truxillsäureanhydrid übergang, aus dem sich mit Leichtigkeit die bei 228° schmelzende γ -Säure gewinnen liess. Hiernach war es nicht ausgeschlossen, dass man beim Erhitzen der α -Truxillsäure mit Essigsäureanhydrid auf niederere Temperaturen als 210° direct zum α -Truxillsäureanhydrid würde gelangen können. Letzterer Versuch wurde unter 6stündigem Erwärmen auf 150° ausgeführt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt auf eine grosse Uhrschale gebracht und das Essigsäureanhydrid bei 80—90° verjagt. Der etwas klebrige Rückstand war in der That ein Anhydrid, wie daraus hervorging, dass er sich in kaltem Benzol spielend löste (Unterschied von den in Benzol unlöslichen Truxillsäuren) und von kohlen-saurem Alkali nicht aufgenommen wurde. Zum Krystallisiren war die Verbindung zwar zu bringen, wenn man sie aus der Benzollösung mit Ligoïn fällte und diese Behandlung mehrmals unter Beseitigung der öligen Parthieen wiederholte; ein scharfer Schmelzpunkt konnte jedoch nicht erhalten werden. Trotzdem liess sich zeigen, dass das jetzt vorhandene Anhydrid wirklich α -Truxillanhydrid war, da man aus ihm beim Verseifen reine α -Säure (Schmelzpunkt 278°) erhielt. Man kann also aus der α -Truxillsäure nach Belieben je nach der angewandten Temperatur das α - oder γ -Truxillsäureanhydrid gewinnen.

Von den beiden betrachteten Anhydriden ist daher das der γ -Säure gegen Temperaturerhöhungen beständiger. Dies zeigte sich auch bei

¹⁾ Diese Berichte XXII, 126.

²⁾ Diese Berichte XXII, 682.

einem zu anderen Zwecken unternommenen Versuch, wobei γ -Anhydrid mit Essigsäureanhydrid, in das etwas Salzsäuregas eingeleitet war, mehrere Stunden auf 200° erhitzt wurde. Das γ -Anhydrid wurde dabei unverändert wiedergewonnen.

Versuche, das β -Truxillsäureanhydrid in der Hitze umzulagern, blieben vergeblich. Bei 250° trat Bräunung und schwache Kohlensäureentwicklung, aber ohne wesentliche Aenderung des Anhydrids, ein, da dieses bei nachherigem Kochen mit Alkali noch reine β -Truxillsäure gab. Bei längerem Erhitzen auf 260 — 270° aber wurde die Kohlensäureentwicklung und Bräunung beträchtlicher und ausser einem in $\frac{2}{3}$ Alkali unlöslichen Zersetzungsproducte liessen sich grosse Mengen Zimmtsäure¹⁾ nachweisen. Es trat also bei dieser Temperatur ohne dazwischen wahrnehmbare Umlagerung bereits Entpolymerisation ein.

Die Unbeständigkeit des α -Truxillsäureanhydrids gegen höhere Temperatur wird aber von der α -Säure keineswegs getheilt. α -Säure, über ihren Schmelzpunkt auf 310° $\frac{1}{2}$ Stunde lang erhitzt, blieb unverändert, und ebenso, als ihre eisessigsäure Lösung 4 Stunden lang auf 280° erhitzt wurde. Desgleichen wurde sie nach mehrstündigem Erhitzen auf 260° mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1.125 unverändert zurückgewonnen, wobei sie sich in der Hitze theilweise in der Salzsäure gelöst hatte und dann beim Erkalten in schönen langen Nadeln auskrystallisirt war. Während sich nun β -Säure in den beiden letztgenannten Reactionen ebenso unveränderlich wie die α -Säure erwies, zeigte sich ganz wider Erwarten die γ -Säure gegen hohe Temperatur unbeständig, indem sie sich dabei in α -Säure umlagerte. Einen ersten derartigen Fall beobachtete Hr. Drory bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen der γ -Säure bis auf 280° . Sie geht dabei ohne Gewichtsverlust in α -Säure über, die an ihren charakteristischen Eigenschaften leicht erkannt werden konnte. Einen zweiten, im Endresultat analogen Fall constatirte ich in Folge einer Beobachtung des Hrn. Herstein, der bei der Zersetzung des γ -Truxillpiperidids, sowie der γ -Truxillpiperididsäure mit Salzsäure auf 250° als Spaltungsproduct statt γ -Truxillsäure α -Truxillsäure erhielt. Als ich in Folge dessen γ -Truxillsäure mit gewöhnlicher reiner Salzsäure 2 Stunden auf 260° erhitzte, zeigte sich erstere gänzlich in α -Säure umgewandelt. Ich habe dann noch festgestellt, dass diese Umlagerung auch schon bei 175° in derselben Zeit vollständig erfolgt, dass aber eine Temperatur von 130° zur Hervorrufung dieser Umlagerung nicht genügt.

¹⁾ Zimmtsäure lässt sich neben Truxillsäuren leicht an ihrer Löslichkeit in siedendem Wasser und an ihrem Verhalten gegen Kaliumpermanganat unterscheiden. Während kalte alkalische Zimmtsäurelösungen Permanganat sofort unter Auftreten von Bittermandelölgeruch entfärben, werden die Truxillsäuren unter diesen Umständen nicht verändert.

Aehnlich verhält sich auch die γ -Truxilläthylestersäure, $C_{16}H_{14} < \begin{matrix} CO_2H \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (siehe S. 2243). Wenn man diese auf 320° erhitzt, so erstarrt sie nach dem Erkalten zu einer schwach bräunlich gefärbten blasigen Masse. Ein Theil derselben bleibt beim Ausziehen mit kaltem Benzol zurück. Dieser Theil ist in alkalischen Mitteln und in Barytwasser löslich und nichts Anderes als α -Truxillsäure, die durch Mineralsäure gefällt, leicht rein zu erhalten ist. Der in die Benzollösung übergegangene Körper wird durch Ligroïn ausgefällt und erweist sich nach dem Umkrystallisiren als eine in Alkali unlösliche, bei 146° schmelzende, in Nadeln krystallisirende Substanz, welche mit dem früher beschriebenen α -Truxillsäureäthyläther identisch ist. Beim Erhitzen verwandelt sich also die γ -Estersäure in freie α -Truxillsäure und α -Truxillsäureäther.

Aehnlichen Umlagerungsversuchen wurden nun auch die Chloride der α -, β - und γ -Truxillsäure unter Erhitzung auf 200° , also beträchtlich über ihren Schmelzpunkt, unterworfen. Unter diesen Bedingungen erlitt aber keines derselben eine Umlagerung.

Mit Rücksicht auf die bekannten Umlagerungen, welche die Fumar- und Maleinsäureäther bei ihren verschiedenen Darstellungsmethoden zeigen, habe ich auch die nach den verschiedenen Esterificationsmethoden entstehenden Ester der Truxillsäuren einem vergleichenden Studium unterworfen. Derartige Ester habe ich früher durch Einleiten von Salzsäure in die methyl- oder äthylalkoholische Lösung der einzelnen Truxillsäuren dargestellt und beschrieben. Zum Vergleich wurden sie jetzt aus den Silbersalzen der Truxillsäuren dargestellt und zwar, indem man das Silbersalz der α -Truxillsäure mit Jodäthyl, das der β - und γ -Säure mit Jodmethyl in ätherischer Lösung zusammenbrachte. Um Umlagerungen während der Reaction zu vermeiden, wurde die Letztere und auch das Umkrystallisiren bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen. Die Umsetzung erfolgt bei dem Silbersalz der β -Säure am leichtesten und ist schon nach 2 Stunden beendet; bei dem Salz der α -Säure waren dazu bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage erforderlich. Die Trennung der Säureester vom gebildeten Jodsilber geschah mittels kalten Aethers, obwohl von diesem Lösungsmittel wegen der relativen Schwerlöslichkeit der Säureester grosse Mengen erforderlich waren; die ätherische Lösung wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die so erhaltenen Säureester waren in allen Fällen mit den früher auf anderem Wege dargestellten identisch. Dasselbe Resultat wurde erhalten, als man die ätherische Lösung der Jodalkyle mit den Silbersalzen bei Wasserbadhitze in Reaction brachte.

Auch die Säureesterbildung aus Säurechloriden und Natriumalkoholaten führte zu mit den früheren identischen Estern. Zur Aus-

führung der Reaction wurde α -Truxillsäurechlorid mit der berechneten Menge Natriummethylalkoholat in Methylalkohol zusammengebracht. Die Reaction, welche unter Wärmeentwicklung verläuft, wurde durch äussere Kühlung bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Sogleich scheidet sich der schwerlösliche α -Truxillsäureäther mit den früher an ihm beobachteten Eigenschaften aus. β -Truxillsäurechlorid gab in derselben Weise den bekannten β -Truxillsäuremethyläther ¹⁾. Von

¹⁾ Diesen Ester erhält man durch langsames Verdunsten seiner ätherischen Lösung in sehr schönen, wasserklaren, grossen Krystallen, welche Hr. Dr. Fock zu messen die Güte hatte. Derselbe macht darüber die folgenden Angaben:

β -Truxillsäuremethyläther.

System: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.8263 : 1 : 2.0191.$$

$$\beta = 89^\circ 22'$$

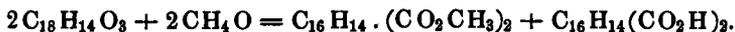
Beobachtete Formen:

$$o = \{001\} \text{ O P, } p = \{111\} - P, \quad o = \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\} + P, \quad q = \{012\} \left\{ \frac{1}{2} P \infty, \right. \\ s = \{101\} - P \infty, \quad v = \{\bar{1}21\} + 2 P \text{ 2 und } x = \{123\} + \frac{2}{3} P \text{ 2.}$$

Die farblosen, glänzenden Krystalle sind bis zu 5 mm gross und meist tafelförmig nach der Basis. Als Randflächen herrschen regelmässig vor die Pyramiden o und p. Das Hemidoma s, das Klinodoma q wie die Pyramiden v und x treten meist nur in untergeordneter Ausdehnung auf, bezw. fehlen gänzlich.

	Beobachtet	Berechnet
c : p = (001) : (111)	= 72° 3'	—
c : o = (001) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	= 72° 58'	—
p : p = (111) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	= 74° 40'	—
s : c = (101) : (001)	= 67° 20'	67° 12'
o : o = ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	= 75° 5'	75° 2'
o : p = ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) : (111)	= 94° 50'	94° 38'
c : q = (001) : (012)	= 45° 16'	45° 16'
s : o = (101) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	= 55° 21'	55° 33'
s : q = (101) : (012)	= 74° 4'	74° 10'
q : p = (012) : (111)	= 49° 47'	49° 39'
q : p = (012) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	= 77° 47'	77° 40'
q : o = (012) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	= 50° 20'	50° 16'
q : o = (012) : (111)	= 77° 3'	76° 56'
v : c = ($\bar{1}21$) : (001)	= 78° 26'	78° 21'
v : o = ($\bar{1}21$) : (111)	= 19° 27'	19° 25'
v : q = ($\bar{1}21$) : (012)	= 42° 32'	42° 29'
q = ($\bar{1}21$) : (012)	= 63° 13'	63° 29'

der γ -Truxillsäure wurde statt des Chlorids das Anhydrid zur Reaction gewählt. Die Reaction des Anhydrides mit Methylalkohol geht nicht bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, sondern bedarf der Unterstützung durch die Wärme. Die Reaction wurde bei 160° ausgeführt. Neben γ -Truxillsäureäther entsteht freie γ -Truxillsäure, offenbar nach der Gleichung:



Beide Verbindungen lassen sich leicht durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Alkali trennen. Der γ -Truxillsäuremethyläther war mit dem bereits bekannten identisch.

Die sämtlichen Aetherbildungsmethoden führen also für jede einzelne Säure zu einem und demselben Ester.

δ -Truxillsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Durch Kali werden die Truxillsäuren erst bei sehr hohen Temperaturen angegriffen. α -Truxillsäure liefert dabei unter Wasserstoffentwicklung hauptsächlich Benzoëssäure und Essigsäure; eine kleine Menge einer bisweilen gleichzeitig entstehenden anderen Säure konnte bisher nicht in zweifellos reinem Zustande erhalten und daher nicht analysirt werden. Bernsteinsäure war in der Schmelze nicht aufzufinden. Die Zerlegung der α -Truxillsäure verläuft daher wohl nach der Gleichung:



	Beobachtet	Berechnet
$v : s = (\bar{1}21) : (\bar{1}0\bar{1})$	$= 67^{\circ} 13'$	$67^{\circ} 6'$
$v : p = (\bar{1}21) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$= 35^{\circ} 13'$	$35^{\circ} 1'$
$v : p = (\bar{1}21) : (111)$	$= 78^{\circ} 28'$	$78^{\circ} 21'$
$x : c = (123) : (001)$	$= 57^{\circ} 6'$	$57^{\circ} 20'$
$x : x = (123) : (1\bar{2}\bar{3})$	$= 91^{\circ} 57'$	$92^{\circ} 8'$
$x : s = (123) : (101)$	$= 52^{\circ} 20'$	$52^{\circ} 20'$
$x : q = (123) : (012)$	$= 26^{\circ} 57'$	$26^{\circ} 56'$
$x : q = (123) : (01\bar{2})$	$= 82^{\circ} 33'$	$82^{\circ} 36'$
$x : p = (123) : (111)$	$= 22^{\circ} 50'$	$22^{\circ} 43'$
$x : p = (123) : (1\bar{1}\bar{1})$	$= 87^{\circ} 25'$	$87^{\circ} 9'$
$x : o = (123) : (11\bar{1})$	$= 53^{\circ} 11'$	$53^{\circ} 2'$
$x : o = (123) : (\bar{1}11)$	$= 73^{\circ} 56'$	$73^{\circ} 59'$

Spaltbar vollkommen nach der Basis c.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Durch die Basis gesehen tritt eine Axe ca. 45° geneigt gegen die Normale zu dieser Fläche im spitzen Winkel β aus, während die zweite Axe ganz am Rande des Gesichtsfeldes bemerkbar wird.

Interessantere Resultate ergab die β -Säure. Beim Schmelzen derselben mit dem 4—5fachen Gewicht Kali wird so lange erhitzt, bis die braungewordene Masse ruhig fließt. Die Schmelze in Wasser gelöst und mit Salzsäure übersättigt, trübt sich milchig und scheidet nach einiger Zeit eine reichliche Menge einer harzigen Säure ab. Diese, welche das neue Umwandlungsproduct darstellt, wird aus siedendem Wasser, in dem sie allerdings durchaus nicht gerade leichtlöslich ist, umkrystallisirt. Sie scheidet sich beim Erkalten in sehr schönen, glänzenden, langen Nadeln fast vollständig wieder aus. Durch nochmalige Krystallisation aus Wasser wird sie vollständig rein. Sie schmilzt bei 174° . In Benzol ist sie, ähnlich, wie die übrigen Truxillsäuren, sehr schwer, in Alkohol sehr leicht löslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{16}O_2$
C	73.12	72.97 pCt.
H	5.54	5.40 »

Diese Säure, welche bei der Kalischmelze der β -Truxillsäure in reichlicher Menge entsteht, besitzt daher die gleiche Formel und mag als δ -Truxillsäure bezeichnet werden. Von der α - und β -Säure unterscheidet sie sich schon durch ihre Löslichkeit in siedendem Wasser, von sämmtlichen Truxillsäuren durch ihren niedrigen, übrigens völlig constanten Schmelzpunkt. Zum weiteren Vergleich wurde auch von dieser Säure der Methylester durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure dargestellt. Beim Verdunsten der methylalkoholischen Lösung über Kalk im Luftpumpenexsiccator scheidet sich der Aether zuerst ölig aus, erstarrt aber bald und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Methylalkohol in schönen glasglänzenden Nadeln erhalten, die bei 77° schmelzen. In Alkohol, Benzol und Ligroin ist derselbe leicht löslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4(CH_3)_2$
C	74.14	74.07 pCt.
H	6.23	6.13 »

Die aus diesem Aether durch Verseifen mit alkoholischem Kali regenerirte Säure erwies sich unverändert, sowohl dem Schmelzpunkt 174° , als den übrigen Eigenschaften nach.

δ -Truxillsäure, in Ammoniak gelöst, verhält sich gegen Chlorcalciumlösung eigenthümlich. Aus concentrirten Lösungen fällt das Kalksalz sofort als weisser, krystallinischer Niederschlag aus. Wendet man aber etwas verdünntere Lösungen an, so bleiben dieselben nach dem Zusatz der Chlorcalciumlösung vollkommen klar; erst, je nach der Concentration nach längerer oder kürzerer Zeit, krystallisirt das Kalksalz allmählich in hübschen, rosettenförmigen Nadeln aus. Das einmal auskrystallisirte Kalksalz ist dann selbst beim Kochen nicht mehr löslich. Das Kalksalz wird erst bei 160° wasserfrei; so getrocknet ergab dasselbe:

Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4(Ca)$
Ca 11.62	11.95 pCt.

Die daraus freigemachte Säure schmilzt unverändert bei 174° .

Aehnlich eigenthümlich verhält sich δ -Truxillsäure gegen Barytwasser. Sie ist in demselben in der Kälte vollständig löslich, bisweilen scheidet sich aber das Baryumsalz nach kurzer Zeit plötzlich ab. Meist erfordert die Abscheidung längere Zeit, Stunden bis Tage, wobei dann das Baryumsalz in schönen, wasserklaren Prismen an den Gefässwandungen auskrystallisirt. Zuletzt ist sämmtliche Säure aus der Lösung verschwunden. Das ausgeschiedene Baryumsalz ist nun selbst in kochendem Wasser schwer löslich. Durch alle diese Eigenschaften unterscheidet sich die δ -Säure scharf von der β -Säure, aus der sie entstanden ist.

Die Molecularbestimmung nach Raoult führte auch für den δ -Truxillsäuremethylester zu der Formel $C_{18}H_{14}O_4(CH_3)_2$.

Substanz	Eisessig	Depress.	Mol. gef.	Mol. ber.
0.1958 g	11.4465 g	0.198°	336	324

δ -Truxillsäure wird, wie die übrigen Truxillsäuren, von Kaliumpermanganat in der Kälte nicht alsbald angegriffen. Bei der Destillation geht die Säure offenbar in Zimmtsäure über, da das Destillat, in Soda gelöst, mit Kaliumpermanganat in der Kälte sofort Bittermandelölgeruch giebt.

In den beschriebenen 4 Truxillsäuren (α bis δ) liegen bereits ebenso viele polymere, anscheinend dimoleculare Zimmtsäuren vor; es scheint aber deren noch mehr zu geben. Wenigstens habe ich in den gesammelten Spaltsäuren der Coca-Nebenalkaloide, welche jetzt auch grosse Mengen Zimmtsäure¹⁾ enthielten, eine weitere, offenbar dieser Gruppe zugehörige Säure gefunden, die aber leider noch nicht genügend einheitlich erscheint, um sie umfassenderen Versuchen zu unterwerfen. Ausser diesen Polymeren ist ferner noch ein polymerer Zimmtsäureäthylester bekannt, welcher bereits von Erlenmeyer²⁾ als solcher erkannt und, allerdings sehr kurz, beschrieben worden ist. Dieser Ester bildet sich beim längeren Aufbewahren von Zimmtsäureäther und ist dann die Ursache des Irisirens dieser Flüssigkeit; er

¹⁾ Ich habe so wohl 1 k Zimmtsäure gewonnen; sehr wahrscheinlich enthalten daher Cocablätter gewisser Provenienzen Cinnamylcocain in reichlicherer Menge. — P. S. Während der Correctur dieser Zeilen theilt mir Herr Dr. F. Giesel in Braunschweig, unter Uebersendung eines schönen Specimens Cinnamylcocains privatim mit, dass es ihm jetzt auch gelungen ist, das von mir gelegentlich seiner synthetischen Darstellung unter den Nebenalkaloïden des Cocains bereits (diese Berichte XXI, 3376) vorausgesagte Cinnamylcocain in ganz reinem Zustande und in nicht unbeträchtlicher Menge aus Cocablättern direct zu isoliren.

²⁾ Diese Berichte XI, 150.

bildet eine durchsichtige Gallerte, die, nachdem man den Zimmtsäureäther durch Alkohol oder andere Lösungsmittel entfernt hat, als unlösliche, kreideartige, amorphe, unschmelzbare Masse zurückbleibt.

Erlenmeyer giebt nur noch an, dass er den Aether weder durch Kali noch durch Säure zu verseifen vermochte, und dass derselbe bei der trockenen Destillation sich zersetzt. Zur Feststellung seiner Zusammensetzung habe ich den Aether analysirt.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_5.CH = CH.CO_2C_2H_5)^x$
C	74.51	75.00 pCt.
H	6.89	6.82 »

Von den Truxillsäureäthern unterscheidet sich der Polyzimmtsäureäther schon durch seine Unschmelzbarkeit und Unlöslichkeit in allen Reagentien. Eine Molecularbestimmung war dieses Verhaltens wegen unmöglich, wahrscheinlich umfasst aber das Molekül mehr als zwei Zimmtsäuremoleküle.

Bei der trockenen Destillation, die erst weit über 300° beginnt, geht auch dieser polymere Aether ziemlich glatt in Zimmtsäureäther über.

Da mir daran lag, die diesem Aether zu Grunde liegende, bisher unbekannte Säure kennen zu lernen, versuchte ich behufs Beschaffung von Untersuchungsmaterial, Wege zur willkürlichen Polymerisation des Zimmtsäureäthers zu finden; doch bin ich darin wenig glücklich gewesen. Belichtung allein bewirkt die Polymerisation nicht, vielleicht wirkt sie überhaupt nicht; ebensowenig wirksam ist ein Erhitzen des Zimmtsäureäthers auf 200° oder 250° , mit oder ohne Styrol- oder Polystyrolzusatz, oder anhaltendes Sieden des Zimmtsäureäthers am aufsteigenden Kühler. Auf Dr. Bannow's Rath setzte ich Zimmtsäureester mit etwas Salzsäuregas oder Alkohol oder beiden vermischt dem Licht aus; am besten fand ich es schliesslich, die Mischung von Alkohol, Zimmtsäure und Salzsäuregas, wie man sie zur Darstellung von Zimmtsäureester benutzt, zu exponiren. In den letzteren Fällen bildete sich Polyzimmtsäureester, aber in für eine ausführliche Untersuchung viel zu kleinen Mengen.

Einige Gramm dieser werthvollen Substanz erhielt ich schliesslich durch die Güte der Herren Dr. Caro und Dr. Knietsch von der Badischen Anilinfabrik, welche sie aus ihren Zimmtsäureäthervorräthen sammelten. Hr. Knietsch theilte mir zugleich mit, dass die Polymerisation nur bei destillirtem Zimmtsäureäther und im Gefäss von unten nach oben fortschreitend eintrete, und zwar so langsam, dass etwa 1—2 pCt. des Aethers pro Jahr umgewandelt werden; ein $3\frac{1}{2}$ Jahre lang aufbewahrter Zimmtsäureäthyläther ergab ihm einen Gehalt von 7 pCt. an Polyproduct, und war ganz gallertartig erstarrt.

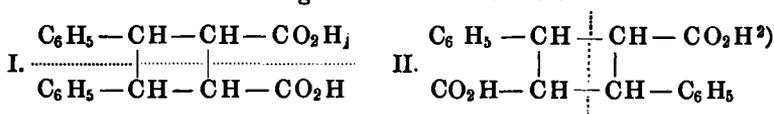
Auch die Zerlegung des Polyzimmtsäureesters bereitet grosse Schwierigkeiten. Mit alkoholischem Kali auf 140° und selbst 180°

erhitzt, blieb die Zerlegung ganz unvollständig, bei 200° war sie zwar vollständiger, ein Theil der freigewordenen Säure erwies sich aber als bereits entpolymerisirt und war an ihren Eigenschaften leicht als Zimmtsäure zu erkennen. Durch Erhitzen des Polyzimmtsäureesters mit Salzsäure (spec. Gewicht 1.125) auf 200—220° während 12 bis 14 Stunden gelang die Zerlegung etwas besser. Beim Oeffnen des Rohres entwich Chloräthyl. Die abfiltrirte Substanz löste sich grösstentheils in verdünntem Alkali zu einer seifenartigen, auch im verdünntesten Zustande kaum filtrirbaren Lösung. Die Säure scheidet sich aus letzterer beim Ansäuern in schleimigen Flocken aus, welche zu einer hornartigen Masse zusammentrocknen und in allen Lösungsmitteln, nach dem Eintrocknen auch in Alkalien unlöslich sind. Zu einer eingehenderen Untersuchung konnten diese Eigenschaften nicht einladen.

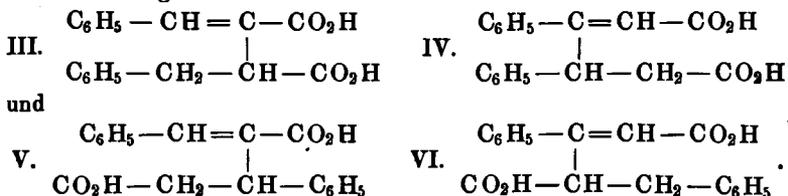
Von den Truxillsäuren ist diese Säure aber jedenfalls ganz verschieden.

Isomerie der Truxillsäuren.

Die Möglichkeit zahlreicher isomerer Truxill-(Dizimmt-)säuren lässt sich durch sterische Formeln leicht erklären, wie solche auch Hr. Drory in seiner Dissertation ¹⁾ zusammengestellt hat. Vielleicht wird man auch später auf solche Formeln zurückgreifen müssen, vor der Hand aber lassen sich auch eine Anzahl structur-isomerer Formeln aufstellen und zur Erklärung der Isomeriefälle heranziehen. Denkt man sich nämlich die —CH=CH— Seitenkette zweier Zimmtsäuremoleküle mit Hilfe ihrer überschüssigen Bindung die Polymerisation zu Dizimmtsäuren hervorrufend, so würde ein Tetramethylenring entstehen, in welchem die vorhandenen Phenyl- und Carboxylgruppen relativ verschiedene Stellungen einnehmen könnten.



Diese Formeln würden den sehr schwer oxydablen, Brom nicht addirenden Truxillsäuren sehr gut entsprechen; ferner wären aber auch noch folgende Formeln denkbar:



¹⁾ Berlin 1889.

²⁾ Bei der sterischen Darstellung ergibt jede der Formeln I und II eine grössere Anzahl Möglichkeiten.

Die letzteren Formeln haben allerdings eine gewisse Schwierigkeit in dem Vorhandensein einer doppelten Bindung, die sich bisher in den untersuchten Säuren nicht genügend hat nachweisen lassen.

Eine derartige Auffassung gestattet nun, weitere Anhaltspunkte zur Anklärung der Constitution dieser Verbindungen aufzusuchen.

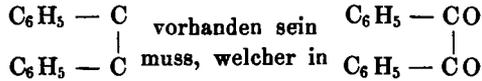
Zunächst habe ich in diesem Sinne die Oxydation zu benutzen versucht. Durch Kaliumpermanganat werden die Truxillsäuren in der Kälte kaum, wohl aber bei längerem Erwärmen ihrer alkalischen Lösungen auf dem kochenden Wasserbade allmählich angegriffen. Die β -Säure zerfällt dabei weit leichter als die übrigen Truxillsäuren. Als einziges Reactionsproduct der letzteren findet man neben noch unangegriffener Säure Benzoëssäure und Kohlensäure. Dagegen schied die Lösung der β -Säure schon während der Oxydation gelblich weisse, mit Wasserdampf etwas flüchtige Nadeln aus. Da diese durch fortgesetzte Oxydation selbst weiter angegriffen wurden, so wurde bei der Oxydation in der Weise verfahren, dass zu 10 g β -Truxillsäure, welche in einem Ueberschuss von Soda gelöst war, je 5 g krystallisirtes Kaliumpermanganat als 5 procentige Lösung allmählich hinzugefügt und bis zur Entfärbung im siedenden Wasserbade erhitzt wurde. Dann wurde die neugebildete Substanz mit sammt dem Braunstein abfiltrirt, zum Filtrat eine neue gleich grosse Menge Kaliumpermanganatlösung gegeben, nach deren Entfärbung wieder filtrirt u. s. w. fort.

Im Ganzen kamen so auf 10 g Truxillsäure 30—40 g krystallisirtes Kaliumpermanganat zur Verwendung. Die Reaction erforderte ca. 12 Stunden. In den alkalischen Flüssigkeiten befanden sich dann nur noch geringe Mengen der Ausgangssäure neben ziemlich viel Benzoëssäure. Die beim Braunstein befindliche neue Substanz wurde von Ersterem durch Hinzufügen wässriger schwefliger Säure bis zur vollständigen Lösung des Braunsteins befreit. Sie war in hübschen Nadeln ausgeschieden, welche an ihrem indifferenten Charakter und ihrem Schmelzpunkt 95° alsbald als Benzil erkannt wurden. Letzteres war durch seine Löslichkeitsverhältnisse, sein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen, seine Farbe, seinen zu 347° (corr., Thermometer ganz im Dampf) festgestellten Siedepunkt und durch die von mir und Homeyer ¹⁾ für Benzil angegebene violette Farbenreaction mit Alkohol und festem Aetzkali so scharf gekennzeichnet, dass eine Analyse unnütz erschien. 10 g β -Truxillsäure ergaben über 2 g Benzil. Obwohl diese Menge nur 30 pCt. derjenigen beträgt, welche man erhalten sollte, wenn 1 Mol. β -Truxillsäure, $C_{18}H_{16}O_4$, 1 Mol. Benzil gäbe, so muss die erhaltene Ausbeute doch deshalb als höchst beträchtlich angesehen werden, weil ja das Benzil unter den Bedingungen der Reaction selbst leicht zu Benzoëssäure weiter oxydirt wird.

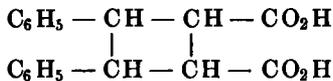
¹⁾ Diese Berichte XII, 1975.

Benzil ist also das charakteristische Product der Oxydation der β -Truxillsäure.

Dieses Product wirft nun ein neues erwünschtes Licht auf die Constitution der β -Truxillsäure. Es zeigt in der That zunächst, dass in der β -Truxillsäure ein Rest:



übergehen kann. Es müssen daher auch in der β -Truxillsäure die beiden Zimmtsäuremoleküle im Sinne der obigen Formeln und zwar mittelst der β -Kohlenstoffe beider Phenylakrylsäuremoleküle gebunden sein. Folgeweise können von den 6 oben aufgeführten nur die Formeln I und IV für β -Truxillsäure in Anwendung kommen, von denen die Formel I:



vorläufig die wahrscheinlichere ist.

Mit dieser Constitution hängt wohl auch das Verhalten der β -Truxillsäure zusammen, bei der trocknen Destillation neben Zimmtsäure relativ reichlich einen Kohlenwasserstoff zu geben, welcher als Distyrol erkannt wurde. Von der Zimmtsäure durch Ausziehen mit verdünntem Alkali getrennt, wird derselbe durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein in farblosen Blättchen erhalten, welche bei 124° schmelzen. Die Substanz ist offenbar identisch mit der, welche v. Miller¹⁾ bei der Destillation der Zimmtsäure und Engler und Leist²⁾ bei der Destillation von zimmtsäurem Kalk erhielten, und für welche sie die etwas zu niedrigen Schmp. 117° und 119° angeben.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$
C	92.80	92.30 pCt.
H	7.45	7.69 »

An rohem Distyrol entstehen aus der β -Truxillsäure etwa 10 pCt. Ein weitergehender Schluss kann aus dem Auftreten von Distyrol natürlich nicht gezogen werden, da ja schon Zimmtsäure selbst, wenn auch anscheinend in geringerer Menge, dieselbe Substanz giebt. Sie entsteht auch beim Erhitzen des Zimmtsäureäthylesters im Rohr auf 300° , wie aus einem so dargestellten Präparat hervorgeht, welches Hr. Dr. Knietsch mir zu übersenden die Güte hatte, und das ich als Distyrol identificirte. Ich habe dasselbe zur Darstellung des bisher unbekanntes Additionsproductes mit Brom benutzt, das mir aus dem

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 198, 143.

²⁾ Diese Berichte VI, 256.

Grunde nicht unwichtig schien, weil dasselbe über die bisher nicht festgestellte Moleculargrösse des Distyrols einigen Aufschluss geben kann. Für die Darstellung des Bromides wurde Distyrol in Schwefelkohlenstofflösung mit der dem Ansatz $C_{16}H_{16} : Br_2$ entsprechenden Menge in Schwefelkohlenstoff gelösten Broms unter Kühlung versetzt. Nach etwa 10 Minuten war alles Brom ohne merkliche Bromwasserstoffentwicklung verschwunden, und gleichzeitig alles in Schwefelkohlenstoff sehr leicht lösliche Distyrol in Form des schwer löslichen Bromids krystallisirt ausgeschieden. Bei Zusatz von mehr Brom verschwand dessen Farbe nur noch sehr langsam, das zugesetzte 2. Molekül Brom selbst noch nicht nach 30 Stunden.

Das Distyrol dibromid krystallisirte aus Benzol in schönen Nadeln vom Schmp. 238° .

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{16}Br_2$
Br	43.36	43.47 pCt.

Bei der Kohlenwasserstoffbestimmung gab die Verbindung, offenbar aber nur ihrer Schwerverbrennlichkeit wegen, stets etwas zu niedrige Werthe.

Organ. Labor. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

420. W. L. Drory: Ueber einige Salze und Derivate der Truxillsäuren.

(Eingegangen am 13. August.)

Zum Zweck einer specielleren Kenntniss der isomeren Truxillsäuren wurde eine Anzahl von Derivaten, namentlich auch von Salzen derselben, zum Theil auch bezüglich ihres Krystallwassers und ihrer Krystallform untersucht.

α -Truxillsaures Silber, $C_{18}H_{14}O_4Ag_2$. Weisser, flockiger Niederschlag, der in Ammoniak leicht löslich ist und sich am Licht nicht verändert. Das bei 140° getrocknete Salz ergab:

	Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ag_2$
	I.	II.	
Ag	42.23	42.20	42.35 pCt.

α -Truxillsaures Baryum, $C_{18}H_{14} < \begin{smallmatrix} CO_2 \\ CO_2 \end{smallmatrix} > Ba + 8\frac{1}{2}aq$, wurde in grossen, farblosen, säulenförmigen Krystallen erhalten, indem die warme, nicht zu concentrirte, wässrige Lösung desselben mit etwas Alkohol versetzt stehen gelassen wurde, wobei man ab und zu