

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

Alkohol zugab. Die Krystalle verwittern rasch an der Luft, verlieren aber alles Wasser erst gegen 200°.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ba + 8\frac{1}{2} aq$
H ₂ O	26.2	26.2 pCt.

Im entwässerten Salz:

	Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ba$
	I.	II.	
Ba	31.40	31.66	31.79 pCt.

Aus Wasser allein konnten keine Krystalle erhalten werden.

α -Truxillsaures Calcium, $C_{18}H_{14} \begin{matrix} < CO_2 \\ < CO_2 \end{matrix} Ca + 1 aq$, ist in heissem Wasser etwas schwerer löslich als in kaltem. Dasselbe Verhalten der Löslichkeit zeigt es gegenüber verdünntem (60—70 procentigem) Alkohol. Aus einer solchen Lösung fiel beim Erhitzen ein starker, krystallinischer Niederschlag, der bei Wasserbadhitze getrocknet wurde.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ca + 1 aq$
H ₂ O	4.9	5.1 pCt.

Im bei 200° entwässerten Salz:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ca$
Ca	11.85	11.97 pCt.

α -Truxillsaures Natrium, $C_{18}H_{14} \begin{matrix} < CO_2Na \\ < CO_2Na \end{matrix} + 10 aq$, krystall-

sirt aus Wasser in langen, farblosen Prismen, die an der Luft verwittern. Das Krystallwasser wurde bei 150° aus dem lufttrockenen Salz ausgetrieben.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Na_2 + 10 aq$
H ₂ O	33.5	34.6 pCt.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Na_2$
Na	13.18	13.53 pCt.

β -Truxillsaures Baryum, $C_{18}H_{14}O_4Ba + 2 aq$, fällt bei Anwendung sehr verdünnter, heisser Lösungen in kleinen, dünnen, farblosen Prismen, die sich zu Blättchen zusammenlagern. Es ist in Wasser so gut wie unlöslich.

Im exsiccator-trockenen Salz:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ba + 2 aq$
H ₂ O	7.70	7.71 pCt.

Im bei 200° entwässerten Salz:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ba$
Ba	31.77	31.79 pCt.

β -Truxillsaures Calcium, $C_{18}H_{14}O_4Ca + 3 aq$, erhält man bei Anwendung siedender, ausserordentlich verdünnter Lösungen in

kleinen, weissen Krystallblättchen, die in Wasser unlöslich sind. Das exsiccatorrockene Salz verlor das Krystallwasser bei 190°.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ca + 3aq$
H ₂ O	13.91	13.92 pCt.
	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ca$
Ca	11.97	11.97 pCt.

β -Truxillsaures Natrium, $C_{18}H_{14}O_4Na_2 + 2aq$, krystallisirt aus 94procentigem Alkohol in sehr feinen, farblosen Nadeln, die im Exsiccator verwittern.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Na_2 + 2aq$
H ₂ O	9.59	9.57 pCt.
	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Na_2$
Na	13.40	13.53 pCt.

γ -Truxillsaures Silber, $C_{18}H_{14} \left\langle \begin{smallmatrix} CO_2Ag \\ CO_2Ag \end{smallmatrix} \right\rangle$. Der feinflockige, weisse Niederschlag wird beim Kochen der Flüssigkeit krystallinisch. Die bei 140° getrocknete, hygroscopische Substanz ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ag_2$
	I.	II.
Ag	41.81	42.03
		42.35 pCt.

γ -Truxillsaures Baryum, $C_{18}H_{14} \left\langle \begin{smallmatrix} CO_2 \\ CO_2 \end{smallmatrix} \right\rangle Ba + 11aq$, krystallisirt aus wässriger Lösung in grossen, farblosen, monoklinen Krystallen von prismatischem Habitus, welche an der Luft leicht verwittern.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ba + 11aq$
H ₂ O	31.62	31.48 pCt.

Im bei 190° entwässerten Salz:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ba$
Ba	31.73	31.79 pCt.

Herr Privatdozent Dr. A. Fock hatte die Güte, die krystallographische Untersuchung dieses Salzes auszuführen. Er theilte mir darüber Folgendes mit:

»System: monosymmetrisch.

a : b : c = 1.0677 : 1 : 0.5533.

$\beta = 81^\circ 24'$.

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty P \infty$, $b = \{010\} \infty P \infty$,
 $c = \{001\} 0P$, $m = \{110\} \infty P$, $n = \{120\} \infty P 2$ und $0 = \{\bar{1}11\} + P$.

Die farblosen Krystalle zeigen prismatischen Habitus und sind bis zu 10 mm lang und 5 mm dick. Die Symmetrie-Ebene b und das Orthopinakoïd a treten, ebenso wie das Prisma n, meist nur untergeordnet auf, während das primäre Prisma m stets vorherrscht, bezw.

allein vorhanden ist. Als Endfläche erscheint in der Regel nur die Basis; einzelne Individuen zeigten auch die Hemipyramide 0, aber stets in einseitiger Ausbildung.«

Bezüglich der speciellen Messungszahlen sei auf meine Dissertation¹⁾ verwiesen.

γ -Truxillsaures Calcium, $C_{18}H_{14}O_4Ca + 3\frac{1}{2} aq$, wurde durch Fällen einer concentrirten, wässrigen Lösung mit Alkohol und Trocknen des krystallinischen Niederschlags im Exsiccator als weisses, mikrokrystallinisches Pulver erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ca + 3\frac{1}{2} aq$
H ₂ O	15.77	15.87 pCt.

Im bei 160° entwässerten Salz:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ca$
Ca	11.71	11.97 pCt.

Ein zweites γ -truxillsaures Calcium, $C_{18}H_{14}O_4Ca + 6\frac{1}{2} aq$, wurde durch Eindunsten der wässrigen Lösung in grossen, farblosen, stark glänzenden, monoklinen Krystallen von kurzprismatischem Habitus erhalten, die an der Luft allmählich verwittern.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ca + 6\frac{1}{2} aq$
H ₂ O	25.65	25.94 pCt.

Nach Entwässerung bei 190°:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ca$
Ca	11.64	11.97 pCt.

Herr Dr. Fock theilte mir bezüglich der Krystallform gütigst Folgendes mit:

»System: monosymmetrisch.

$a : b : c = 1.0899 : 1 : 0.6511$.

$\beta = 89^\circ 20'$.

Beobachtete Formen: $m = \{110\} \infty P$, $n = \{210\} \infty P 2$,
 $q = \{011\} P \infty$, $p = \{111\} - P$, $r = \{\bar{1}01\} + \infty P$ und
 $a = \{100\} \infty P \infty$.

Die farblosen, kurzprismatischen Krystalle sind bis zu 8 mm lang und 5 mm dick. Von den Prismenflächen herrscht theils m, theils n vor, während das Orthodoma a nur an einzelnen Krystallen in ganz untergeordneter Ausbildung auftritt. Die Endflächen erscheinen stets vollzählig und zwar diejenigen der Hemipyramide p meist von geringerer Ausdehnung als die übrigen«. Die speciellen Messungsangaben siehe in meiner Dissertation.

¹⁾ Berlin 1889.

γ -Truxillsäureäthylester, $C_{16}H_{14} \begin{matrix} < CO_2C_2H_5 \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix}$, wurde gewonnen durch Einleiten von Salzsäuregas in die concentrirt äthylalkoholische Lösung der γ -Säure, bis die Flüssigkeit wieder ganz abgekühlt war und nichts mehr absorbirte. Nach Verjagung von Alkohol und Salzsäure wurde das Product wiederholt mit warmer verdünnter Sodalösung ausgezogen, um die gleichzeitig entstandene Estersäure (siehe die vorstehende Abhandlung) zu entfernen. Der Ester krystallisirt aus verdünntem Alkohol in sehr feinen, weissen, seidenglänzenden, stark verfilzten Nadeln. Er schmilzt bei 98° .

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{14}O_4$
C	74.63	75.00 pCt.
H	6.94	6.82 >

Der Ester ist ungemein leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aether und Benzol, schwer löslich in Petroläther.

Ueber die Anhydride und Chloride der Truxillsäuren ist früher ¹⁾ schon berichtet worden. Nachzutragen ist noch die Untersuchung des β -Truxillsäurechlorids, $C_{18}H_{14}O_2Cl_2$. Es wurde wie die anderen Truxillsäurechloride durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure dargestellt. Das Rohproduct wurde durch fractionirte Fällung der Benzollösung mit Petroläther gereinigt. Durch Einengen der Benzol-Petroläther-Lösung im Luftpumpenexsiccator wurden endlich schöne, durchsichtige Prismen von rhombisch-tafelartigem Habitus erhalten. Sie schmelzen bei 96° , sind leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aether, aber schwer löslich in Petroläther.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_2Cl_2$
Cl	21.09	11.32 pCt.

β -Truxillsäurechlorid ist gegen Luftfeuchtigkeit ziemlich empfindlich. Von Alkalilauge wird es sofort zu β -truxillsaurem Salz gelöst.

Es ist früher gezeigt worden, dass β -Truxillsäureanhydrid aus der β -Säure durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei 210° entsteht. Wegen der möglichen Umlagerungen bei den Truxillsäuren wurde jetzt das Anhydrid aus β -Truxillsäurechlorid mittelst β -truxillsauren Natriums dargestellt. Dieses erwies sich in jeder Beziehung als identisch mit dem früheren β -Truxillsäureanhydrid.

Nachträglich sei hier noch bemerkt, dass γ -Truxillsäureanhydrid, dessen Darstellung sowohl aus γ -Truxillsäure als auch aus α -Truxillsäure mittelst Essigsäureanhydrid bei 210° und dessen Bildung aus α -Truxillsäureanhydrid durch Erhitzen bereits früher

¹⁾ C. Liebermann, diese Berichte XXII, 124 und C. Liebermann und W. Drory, diese Berichte XXII, 680.

beschrieben sind, auch entsteht bei Behandlung des γ -Truxillsäurechlorids mit γ -truxillsaurem Natrium.

α -Truxillsäureamid, $C_{18}H_{14}O_2(NH_2)_2$, wurde erhalten durch Sättigen der Lösung des α -Säurechlorids in Benzol mit Ammoniakgas. Es krystallisiert aus Alkohol und Wasser in feinen, farblosen Nadelchen; es schmilzt bei 265° .

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_2N_2$
N	9.63	9.52 pCt.

Dieses Amid ist in heissem, wie in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich, in Eisessig zerfliesslich. Salzsäure löst es in der Wärme; nach Abkühlung dieser Lösung scheiden sich Nadelchen aus, die, mit Wasser ausgewaschen, sich als unverändertes Amid erweisen.

Org. Laborat der Techn. Hochschule zu Berlin.

421. B. Herstein: Ueber Truxillsäurepiperidide und über Truxillpiperididsäuren.

(Eingegangen am 13. August.)

Falls die Truxillsäuren die Formeln $(C_9H_8O_2)_2 = C_{18}H_{16}O_4$ von Dizzimtsäuren besitzen, müssten sie zweibasische Säuren sein. Um hierfür einen neuen Anhalt zu gewinnen, veranlasste mich Hr. Prof. Liebermann, Versuche über die Einwirkung der Chloride und Anhydride der Truxillsäuren auf Piperidin anzustellen. Während nämlich von einbasischen Säuren nur neutrale Piperidide entstehen können, erscheint für zweibasische Säuren neben der neutralen Piperididform, in welcher auf das Truxillsäuremolekül $C_{18}H_{16}O_4$ zwei Moleküle Piperidin kommen, noch je eine Truxillpiperididsäure mit einem Molekül Piperidin auf das Säuremolekül $C_{18}H_{16}O_4$ möglich, welche dann eine einbasische Säure sein muss.

Der Erfolg entsprach der Erwartung. Je nach der Behandlungsweise konnte man entweder zum Piperidid oder zur Piperididsäure oder zu beiden gleichzeitig gelangen.

Im Folgenden gebe ich die Beschreibung der so erhaltenen Verbindungen. Ich stelle dabei die Verbindungen der γ -Truxillsäure deshalb voran, weil von den Anhydriden der Truxillsäuren sich dasjenige der γ -Säure am leichtesten — durch Erhitzen von α -Truxillsäure mit Essigsäureanhydrid bei 210° — erhalten lässt, und daher die γ -Producte am ausführlichsten untersucht werden konnten.