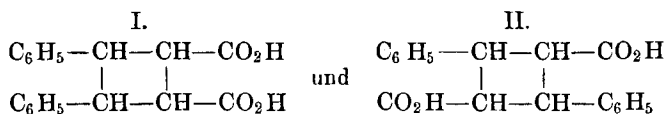


## 398. C. Liebermann: Zur Theorie der Truxillsäuren.

(Eingegangen am 4. August.)

Von den Truxillsäuren (Dizimmtsäuren) habe ich in Gemeinschaft mit mehreren meiner Schüler bereits 4 Isomere kennen gelehrt, eine fünfte konnte ich bisher noch nicht rein gewinnen. Bezüglich der theoretischen Erklärung dieser Isomerieen habe ich mich bereits früher<sup>1)</sup> dahin ausgesprochen, dass die Truxillsäuren als Tetramethylenderivate aufzufassen seien, woraus dann bereits zwei strukturisomere Formen:



sich ergeben, von denen die Formel I. sicher der  $\beta$ -Truxillsäure wegen deren Oxydation zu Benzil zukommt. Gleichfalls hatte ich schon hervorgehoben, dass jeder dieser Strukturformeln bei der sterischen Darstellung mittelst der Kekulé'schen Kohlenstoffmodelle mehrere Möglichkeiten entsprächen, von denen Drory<sup>2)</sup> bereits einige in seiner Dissertation graphisch dargestellt hat.

Die geistreiche Darstellung, welche A. v. Baeyer<sup>3)</sup> von der Constitution der Hexahydrobenzol- (Hexamethylen-) Derivate gegeben hat, veranlasst mich heute, nochmals kurz auf diesen Gegenstand zurückzukommen, da die Anwendung derselben Principien auf den Tetramethylenring die theoretisch möglichen Isomeren leicht zu übersehen gestattet.

Construirt man mittelst der Kekulé'schen Modelle das Tetramethylen, so liegen selbstverständlich auch in diesem, wie es Baeyer vom Hexamethylenring angiebt, die Wasserstoffe in zwei parallelen Ebenen, und zwar je 4 Wasserstoffe oberhalb (cis) und 4 unterhalb (trans) der Ebene der Kohlenstoffatome. Für die Truxillsäuren, d. h. solche dipolymere Säuren, in denen immer noch die Gruppenvertheilung dieselbe wie in der Zimmtsäure  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$  bleibt, ergeben sich dann, je nach den Wasserstoffatomen, welche durch die beiden Phenyl- und Carboxylgruppen ersetzt werden, folgende Möglichkeiten:

I. Ersatz der 4 cis-Wasserstoffe durch 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ - und 2  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppen:

1. Die Phenyle in *o*-Stellung,
2. die Phenyle in *p*-Stellung.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 2253.

<sup>2)</sup> W. J. Drory: Ueber Truxillsäuren. Inaug.-Diss. Berlin 1889.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 245, 103.

II. Ersatz zweier cis- und zweier trans-Wasserstoffe durch die genannten Gruppen:

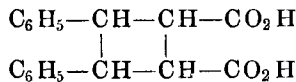
- a) Ersatz zweier cis-Wasserstoffe durch  $2\text{C}_6\text{H}_5$ .
3. Die Phenyle in *o*-Stellung,
  4. die Phenyle in *p*-Stellung.
- b) Ersatz zweier cis-Wasserstoffe durch  $1\text{C}_6\text{H}_5$  und  $1\text{CO}_2\text{H}$ .
- a) Die cis-Gruppen in *o*-Stellung.
    5. Die Phenyle in *o*-Stellung,
    6. die Phenyle in *p*-Stellung.
  - β) Die cis-Gruppen in *p*-Stellung.
    - 7) Die Phenyle in *o*-Stellung.

III. Ersatz dreier cis-Wasserstoffe.

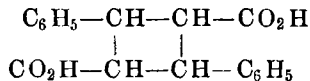
- a) Durch  $2\text{C}_6\text{H}_5$ - und eine  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppe.
8. Die Phenyle in *o*-Stellung,
  9. die Phenyle in *p*-Stellung.
- b) Durch  $2\text{CO}_2\text{H}$ - und  $1\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe.
10. Die Carboxyle in *o*-Stellung,
  11. die Carboxyle in *p*-Stellung.

Von 7., 8. und 10. sind ausserdem Spiegelbilder möglich.

Im Ganzen ergeben sich also, nach Ausschluss der Spiegelbilder, noch 11 Möglichkeiten. Betrachtet man dieselben nach den eingangs gegebenen Formelbildern, so sieht man, dass 6 derselben auf die Formel:



und 5 auf die Formel:



entfallen.

Von diesen Gesichtspunkten aus könnte man vielleicht bereits einige der Truxillsäuren näher zu classificiren versuchen, doch scheint mir die Zeit hierfür noch nicht gekommen. Interessant ist es dagegen schon jetzt, die grosse Zahl der Isomeren zu überblicken, die sich hier ohne eine weitere neue Annahme als die präzisere der Vertheilung der Kohlenstoffvalenzen im Raume statt in der Ebene ergibt.

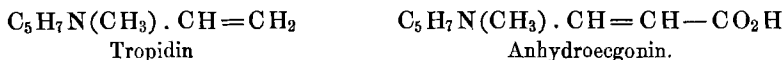
Die Auffassung der Truxillsäuren als Tetramethylenderivate stimmt nicht allein mit ihrem Verhalten als gesättigte Verbindungen, sondern

auch mit ihrem Zerfall in Zimmtsäure bei der Destillation gut überein, da das Tetramethylen, der grösseren Spannung seines Ringes nach v. Baeyer wegen, leichter als das Hexamethylen zerfallen muss, bei dessen Derivaten ein solcher Vorgang der Entpolymerisirung nicht bekannt ist.

### 399. C. Liebermann: Ueber die Oxydation von Ecgonin.

(Eingegangen am 4. August.)

Vor Kurzem ist es Einhorn <sup>1)</sup> geglückt, einen nahen Zusammenhang zwischen Tropicidin und Ecgonin aufzufinden. Es gelang ihm nämlich, Anhydroecgonin durch Erhitzen mit Salzsäure auf 280° in Tropicidin und Salzsäure zu zerlegen; wonach Anhydroecgonin eine Tropicidincarbonsäure ist, entsprechend folgenden Formeln:



Dieser Befund liess es mir wünschenswerth erscheinen, von Neuem die Oxydation des Ecgonins zu untersuchen. Denn wenn Anhydroecgonin Tropicidincarbonsäure ist, dann dürfte Ecgonin Tropicidincarbonsäure sein, deren Carboxylgruppe sich in der Seitenkette befindet. Dann sollte aber Ecgonin, wenn man es derselben Oxydation wie das Tropicin unterwirft, auch dieselben Oxydationsproducte wie letzteres liefern.

Nun sind von beiden Verbindungen bereits Oxydationsproducte bekannt. Einhorn <sup>2)</sup> erhielt durch Oxydation von Ecgonin mit Kaliumpermanganat Cocayloxyessigsäure  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_3$ , während Merling <sup>3)</sup> aus dem Tropicin durch Oxydation mit Permanganat, unter etwas anderen Verhältnissen wie Einhorn, eine Base Tropicigenin  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}$ , durch Oxydation mit Chromsäure aber eine sehr charakteristische Säure, die Tropicinsäure  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_4$ , erhielt. Ich schloss daher, dass, wenn die von Einhorn angenommenen Beziehungen zwischen Tropicidin und Anhydroecgonin wirklich beständen, dann Ecgonin bei der gleichen Oxydation mit Chromsäure auch Tropicinsäure liefern sollte. Eintretenden Falles war dies Verhalten nicht allein für die genannten Beziehungen wichtig, sondern musste auch die sehr erwünschte Gelegenheit bieten, Tropicinsäure aus einem leichter

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1338.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 3033.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 216, 329.