

auch besass die zugehörige Säure, welche in ihren Eigenschaften der inactiven durchaus gleicht, die richtige Zusammensetzung:

Analyse: Ber. für $C_9H_8Cl_2O_2$.

Procente: Cl 32.36.

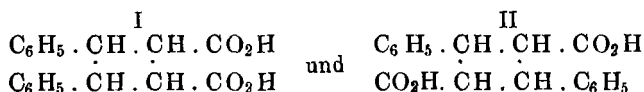
Gef. » » 31.83.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

161. C. Liebermann und H. Sachse: Zur Constitution der Truxillsäuren (II).

(Eingegangen am 30 März).

Wie der Eine von uns, diese Berichte 23, 2516, näher entwickelt hat, lässt sich die Theorie der vier bekannten Truxillsäuren auf Raumisomerien zurückführen, deren je mehrere für die beiden, auch structurisomeren, Formeln:



möglich sind. Dass die β -Truxillsäure unter die Raumisomeren der Formel I fällt, wurde schon früher ¹⁾ dadurch bewiesen, dass diese Säure bei der Oxydation Benzil liefert.

Als weitere Schlussfolgerung aus dieser Constitutionsauffassung der β Säure ergibt sich, dass ihre Carboxylgruppen sich an benachbarten Kohlenstoffen (cis/cis oder trans/trans oder cis/trans) befinden müssen. Sie sollten demnach, namentlich für den Fall, dass sie beide auf derselben Seite der Ringebene des Tetramethylens liegen, die Eigenschaften der beiden Carboxyle der Phtalsäure haben.

Diese Schlussfolgerung wird durch die nachstehend mitgetheilten Versuche bestätigt, welche für die β -Truxillsäure ausser dem bereits früher beschriebenen Anhydrid, das als ein inneres erkannt wurde, das entsprechende Anil, Phenylhydrazid und Fluorescein lieferten. Vergleichsweise mit der α - und γ -Truxillsäure angestellte Versuche ergaben, dass das aus α truxillsaurem Natron und α -Truxillsäurechlorid erhältliche ²⁾ wahre Anhydrid der α -Truxillsäure ein aus mehreren Molekülen der Säure bestehendes »äusseres« Anhydrid ist, das mit Resorcin keine Spur eines Fluoresceins liefert, während die γ -Säure zwar noch ein inneres Anhydrid, aber kein Anil und kein Fluorescein giebt.

¹⁾ Diese Berichte 22, 2253.

²⁾ L. W. Drory. Ueber Truxillsäuren. Dissertation (Berlin 1889).

Die Molecularbestimmungen des β -, γ - und α -Truxillsäureanhydrids nach der Gefrierpunktmethode wurden in Benzollösung ausgeführt, in welchem Mittel die Verbindungen sehr leicht löslich sind.

Das β -Anhydrid ¹⁾ ergab:

Ber. für $C_{18}H_{14}O_3$.

Mol. 278.

Gef. » 289.

Das bereits von Homans ²⁾ mit gleichem Resultat untersuchte γ -Anhydrid ergab:

Ber. für $C_{18}H_{14}O_3$.

Mol. 278.

Gef. » 282.

Das α -Anhydrid ergab:

Ber. für $(C_{36}H_{30}O_7)_3$.

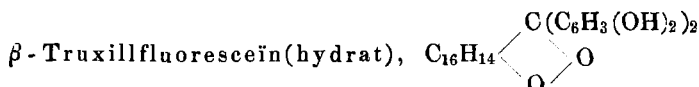
Mol. 1712.

Gef. » 1655, 1751.

Der letztere Versuch zeigt jedenfalls, dass das α -Anhydrid kein inneres wie die beiden voranstehenden ist. Ob man dem α -Anhydrid darum schon die hohe Molecularformel zuschreiben darf, zu welcher der Versuch führt, bleibt wohl zunächst am Besten dahin gestellt.

Erwähnung verdient jedoch, dass Anschütz ³⁾ für das Salicylid und Homosalicylid durch die Gefrierpunktmethode zu ähnlichen hochmolecularen Formeln (z. B. $[C_7H_4O_2]_4$) gelangt ist.

Der α -Säure dürfte wegen dieses Anhydrids, sowie wegen der Truxonbildung ⁴⁾ eine der stereochemischen Formeln No. 2, 5 oder 6 der Tabelle, diese Berichte 23, 2516, zukommen.



Erhitzt man β -Truxillsäure oder besser deren Anhydrid mit dem gleichen bis anderthalbfachen Gewicht Resorcin im offenen Kölbchen auf 240° , so färbt sich die Schmelze alsbald tief rothbraun. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde lässt man erkalten, zieht mit kochendem Wasser überschüssiges Resorcin aus und behandelt die hinterbleibende Masse mit

¹⁾ Das aus β -Truxillsäure, essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid dargestellte β -Truxillsäureanhydrid wird zweckmässig in der Weise auf die reine Verbindung verarbeitet, dass man das Reaktionsgemisch in kalt gehaltene überschüssige Sodalösung einträgt, und damit solange unter Abkühlen schüttelt, bis das Anhydrid als lockeres, schneeweisses Pulver hinterbleibt. Dies wird schnell mit Wasser ausgewaschen, auf Porzellan vollständig trocken gesaugt, in kaltem Benzol gelöst, vom Rückstande abfiltrirt und mit Ligroin gefällt. Man erzielt so leicht nahezu die Hälfte der Säure an Anhydrid; der Rest lässt sich als β -Säure wiedergewinnen.

²⁾ J. J. Homans, Dissertation (Berlin 1890).

³⁾ Ann. d. Chem. 273, 98.

⁴⁾ Diese Berichte 22, 782.

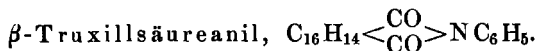
kochendem Barytwasser. In letzteres geht das gebildete Truxillfluoresceïn, welches ein sehr leicht lösliches Baryumsalz bildet, über, während die unverändert gebliebene β -Truxillsäure wegen der Schwerlöslichkeit ihres Baryumsalzes schon grossentheils zurückbleibt. Aus dem Filtrat, welches die schön grüne Fluorescenz in grösster Intensität zeigt, wird durch Salzsäure das Truxillfluoresceïn in gelben Flocken gefällt.

Da die Verbindung in Alkohol, Aceton, Eisessig ungemein löslich ist — unlöslich ist sie in Benzol — und daraus nicht krystallisirt, reinigt man sie am Besten durch noch 1—2malige gleiche Behandlung mit Barytwasser. Nachdem sie durch längeres vorsichtiges Trocknen im Vacuumexsiccator sorgfältig von Feuchtigkeit befreit ist, lässt sie sich bei 70° ohne Verharzung bis zur Gewichtsconstanz trocknen.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{24}O_6$.

Proc.: C 75.00, H 5.00
Gef. » » 74.42, » 4.96.

Truxillfluoresceïn stellt ein amorphes, braunrothes, in Wasser unlösliches Pulver dar, das in allen alkalischen Flüssigkeiten mit der bekannten Fluorescenz löslich ist. Die Lösung in Alkohol reagirt auf Lakmuspapier schwach sauer.



Wird β -Truxillsäureanhydrid mit etwa dem doppelten Gewicht Anilin etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht, so erstarrt beim Erkalten die ganze Masse krystallinisch. Nachdem das überschüssige Anilin mit verdünnter Salzsäure, etwa unangegriffene Truxillsäure durch verdünntes Alkali fortgeschafft und die Substanz in der Kälte sorgfältig getrocknet ist, wird sie in wenig Benzol aufgenommen und durch Ligroïn zum Auskrystallisiren gebracht. Nach nochmaligem Umkrystallisiren ist sie rein. Sie schmilzt bei 180°. Aus Alkohol, in dem sie schwer löslich ist, krystallisirt sie in feinen, farblosen Nadelchen.

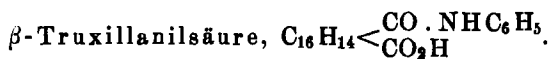
Analyse: Ber. für $C_{24}H_{19}NO_2$.

Procente: C 81.59, H 5.38, N 3.96.
Gef. » » 81.76, » 5.76, » 4.23.

Die Molecularbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung von Benzol ergab:

Ber. Mol. 353.
Gef. » 351.

In verdünntem, wässrigen Alkali ist β -Truxillanil unlöslich, beim längeren Kochen mit alkoholischem Kali wird es in β -Truxillsäure und Anilin zerlegt.



Fügt man zu einer kalten concentrirten Lösung des Anils in Alkohol alkoholisches Kali in der Kälte, so ist nach einiger Zeit alles in Wasser löslich geworden. Durch Salzsäure fällt die Anilsäure in weissen, krystallinischen Flocken aus. Von der Truxillsäure unterscheidet sie sich leicht durch ihren Stickstoffgehalt und ihre Löslichkeit in kaltem Barytwasser, welche man zur Trennung und Reinigung benutzen kann. Die Substanz, aus wässrigem Aceton umkrystallisirt, schmilzt bei 197°.

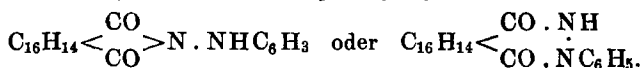
Ihr Baryumsalz wurde aus Wasser umkrystallisirt und bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $(C_{24}H_{20}NO_2)_2Ba$.

Procente: Ba 15.62.

Gef. » » 15.41.

β -Truxillsäurephenylhydrazid,



Wird eine concentrirte Lösung von β -Truxillsäure (1 Theil) in Eisessig mit ($\frac{1}{2}$ Theil) Phenylhydrazin vermischt, und auf dem Sandbade angewärmt, so tritt alsbald eine heftige Reaction ein, bei der der Eisessig lebhaft ins Sieden geräth, und die Masse tief roth wird und sich verdickt. Allmählich wird dieselbe wieder heller und flüssiger und die Reaction erscheint beendet. Die Reactionsmasse kocht man zunächst mit etwas Alkohol aus, in den die Verunreinigungen übergehen. Das nun weiss zurückbleibende Reactionsproduct wird in siedendem Eisessig gelöst, aus dem es beim Erkalten ziemlich vollständig in wasserklaren Formen auskrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 218°.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{20}N_2O_2$.

Procente: C 78.26, H 5.43, N 7.61.

Gef. » » 78.04, » 5.83, » 8.23.

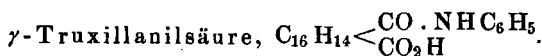
Die β -Truxillsäure¹⁾ verhält sich also der Phtalsäure ganz analog, zum Unterschied von ihren Stereoisomeren. Ihr kommt daher eine

¹⁾ Gelegentlich dieser β -Truxillsäurederivate möchte ich meine frühere (diese Berichte 21, 2348) Angabe über den β -Truxillsäureäthylester verbessern. Dieser war damals als Flüssigkeit beschrieben worden, erstarrte aber diesmal in der Winterkälte. Durch diese Krystalle wurde auch eine von früher noch vorhandene Probe des flüssigen Aethers fest. Der Schmelzpunkt liegt bei 47°. Es besteht daher derselbe Schmelzpunktsunterschied zwischen den Aethyl- wie zwischen den Methylestern der α - und β -Truxillsäure:

	α -Truxillsäure	β -Truxillsäure
Methylester	174	76
Aethylester	146	47

der in der Tabelle (diese Berichte 23, 2516) als No. 1, 3 oder 10 bezeichneten Stereoformeln zu.

Einige vergleichende Versuche mit der γ -Säure folgen noch hierunter, für die α - und δ -Säure werden die Versuche fortgesetzt. Diese Versuche sind auch darin von Interesse, dass sie immer von Neuem die Truxillsäure als die Dimolecularen der Zimmtsäure bestätigen.



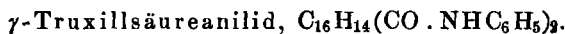
Kocht man γ -Truxillsäureanhydrid mit Anilin, so wird keine Wasserabspaltung sichtbar, und die Masse erstarrt beim Erkalten nicht. Nach Entfernung des überschüssigen Anilins mit Salzsäure bleibt die neue Substanz als weisses Pulver zurück, das in kalter Sodalösung löslich, demnach eine Säure ist. Aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt, stellt es sich in schönen Nadeln dar, die bei 220° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{21}NO_3$.

Procente: C 77.63, H 5.66, N 3.77.

Gef. » » 78.01, » 5.95, » 3.63, 3.77.

Beim Kochen mit Wasser und Baryumcarbonat erhält man aus der Säure das Baryumsalz, welches in Wasser mässig lösliche Nadeln bildet.



Der rohen γ -Truxillanilidsäure ist bisweilen eine kleine Menge einer in Soda unlöslichen Substanz beigemischt, welche auf diese Weise leicht abgetrennt, und dann aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt werden kann, aus dem sie in schönen, bei 255° schmelzenden Nadeln erhalten wird. Dieselbe ist nicht das Anil, sondern das Dianilid.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{26}N_2O_2$.

Procente: C 80.72, H 5.83, N 6.28.

Gef. » » 81.46, » 6.19, » 6.31, 6.38.

Organ. Laborat. der Techn. Hochschule zu Berlin.

162. A. Holt und J. Baruch: Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Behenolsäure.

(Eingegangen am 30. März.)

Behenolsäure wird von reiner conc. Schwefelsäure sofort unter Erwärmung und unter lebhafter Entwicklung von schwefliger Säure tiefbraun gelöst¹⁾. Nach etwa dreistündigem Stehen wird das Reac-

¹⁾ Das gleiche Verhalten zeigt auch die Stearolsäure.