

Die Hemiëdrie geht erst aus der Gestalt und Anordnung der Aetzfiguren auf den Prismenflächen hervor. Die wasserhellen Krystalle sind in der Richtung der Vertikalaxe stark ausgedehnt und besitzen eine vollkommene Spaltbarkeit parallel 010. Ebene der optischen Axen ist ab , b erste Mittellinie.

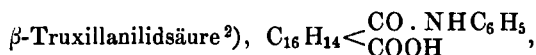
Ich benutze diese Gelegenheit, um einen Druckfehler, der sich in meine Mittheilung: Synthese sauerstoffhaltiger Pyridin- und Piperidinbasen (diese Berichte 26, 1060) eingeschlichen hat, zu verbessern. Dort findet sich auf S. 1061 mehrfach statt ν -Methylvinylpiperidin ν -Methylvinylpyridin gedruckt.

263. H. Lange: Zur Kenntniss der Truxillsäuren.

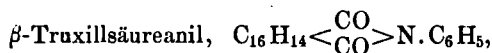
(Eingegangen am 29. Mai.)

Im Anschluss an die letzten Versuche von Liebermann und Sachse¹⁾ über Truxillsäuren, welche einige recht charakteristische Reactionsverschiedenheiten der β -Truxillsäure ergaben, die für ihre stereoisomere Deutung von Interesse sind, habe ich mich bemüht, in ähnlicher Richtung Reactionsunterschiede der γ -Truxillsäure von der α -Säure aufzufinden und erlaube mir hierüber im Folgenden kurz zu berichten.

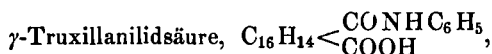
Gegenüber der β -Truxillsäure, von welcher Liebermann und Sachse mit Anilin eine



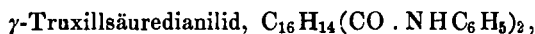
und ein



erhalten hatten, war von der γ -Truxillsäure nur eine



und ein



erhalten worden.

Um zu sehen, ob die dem β -Truxillsäureanil entsprechende γ -Verbindung nicht etwa doch bei Anwendung anderer Basen entsteht, wurde die Einwirkung des Toluidins auf γ -Truxillsäure untersucht:

¹⁾ Diese Berichte 26, 834.

²⁾ Durch einen Druckfehler ist diese Säure (diese Berichte 26, 837) als β -Truxillanilidsäure statt als β -Truxillanilidsäure bezeichnet worden.

γ -Truxilltoluididsäure, $C_{16}H_{14} < \begin{matrix} CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ COOH \end{matrix}$.

γ -Truxillsäureanhydrid wird mit der berechneten Menge *p*-Toluidin bei 190—195° etwa 2—3 Stunden erhitzt, wobei sich die Schmelze tief rothbraun färbt und beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Nach Entfernung etwa unverändert gebliebenen Toluidins durch Ausziehen der fein zerriebenen Substanz mit Salzsäure und Auswaschen mit Wasser hinterbleibt eine stickstoffhaltige Substanz, die in Soda löslich, mithin eine Säure ist. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bildet sie weisse, nadelförmige Krystalle, welche bei 268° schmelzen. In Soda ist sie schwerer löslich als die γ -Truxillsäure. Das Baryumsalz, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist, kann zur Trennung von der γ -Truxillsäure benutzt werden.

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{23}NO_3$.

Procente C 77.92, H 5.97, N 3.63.

Gef. » » 78.10, » 6.13, » 3.52.

γ -Truxillsäureditoluidid, $C_{16}H_{14}(CO \cdot NHC_6H_4 \cdot CH_3)_2$.

Aendert man bei der Schmelze von *p*-Toluidin und γ -Truxillsäure die Mengenverhältnisse so, dass *p*-Toluidin in bedeutendem Ueberschuss vorhanden ist, so erhält man neben der Toluididsäure eine grössere Menge eines in Soda unlöslichen Körpers. Nach der Trennung beider durch Sodalösung reinigt man den Rückstand durch wiederholtes Umkrystallisiren mit Alkohol oder Eisessig. Er bildet weisse Nadeln, die bei 289° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{32}H_{30}N_2O_2$.

Procente: C 81.01, H 6.33, N 5.91.

Gef. » » 81.26, » 6.42, » 5.88.

Es entstehen hier also nur dieselben Verbindungen wie bei der Einwirkung des Anilins auf γ -Truxillsäure.

Mit Phenylhydrazin hatten Liebermann und Sachse von der β -Truxillsäure aus ein

β -Truxillsäurephenylhydrazid, $C_{16}H_{14}(CO)_2N \cdot NHC_6H_5$,

oder $C_{16}H_{14} < \begin{matrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NC_6H_5 \end{matrix}$,

erhalten. Dieselbe Reaction habe ich jetzt auf die α - und γ -Truxillsäure ausgedehnt. Die α -Säure erweist auch hier wieder ihre Unfähigkeit zur Anhydridbildung, indem nur ein

α -Truxillsäurediphenylhydrazid, $C_{16}H_{14}(CO \cdot NH \cdot NHC_6H_5)_2$, gebildet wird. Erwärmt man α -Truxillsäure mit Phenylhydrazin im Ueberschusse auf dem Sandbade, so tritt bald vollständige Lösung ein. Die Flüssigkeit wird allmählich tief roth und verdickt sich. Auf Zusatz von Alkohol bleibt ein weisser krystallinischer Körper zurück. Derselbe wird durch wiederholtes Kochen mit Alkohol ge-

reinholt und erweist sich als stickstoffhaltig. Er ist unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln und in Sodalösung; aus siedendem Acetin oder Phenol krystallisiert er beim Erkalten in weissen Nadeln. Mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchloridlösung giebt er die für die Dihydrazide der Carbonsäuren von Bülow¹⁾ angegebene charakteristische, rothviolette Färbung. Schmelzpunkt bei 320°.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{38}N_4O_2$.

Procente: C 75.63, H 5.88, N 11.76.

Gef. » » 75.53, » 5.89, » 11.57.

γ -Truxillsäure giebt mit Phenylhydrazin das analog gebaute:

γ -Truxillsäurediphenylhydrazid, $C_{16}H_{14}(CO \cdot NH \cdot NHC_6H_5)_2$,

In derselben Weise wie die isomere Verbindung der α -Säure entsteht es durch längeres Erhitzen der γ -Truxillsäure mit Phenylhydrazin auf dem Sandbade. Durch wiederholtes Kochen mit Alkohol lässt es sich gut analysenrein erhalten. Der Körper ist in Alkohol, Eisessig, Benzol, Sodalösung unlöslich, schwer löslich in Acetin und Phenol. Mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchloridlösung giebt er eine tief violette Färbung. Sein Schmelzpunkt liegt bei 305°.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{28}N_4O_2$.

Procente: C 75.63, H 5.88, N 11.76.

Gef. » » 75.34, » 5.98, » 11.51.

γ -Truxillsäurephenylhydrazid, $C_{16}H_{14}(CO)_2N \cdot NHC_6H_5$.

Wird dagegen γ -Truxillsäureanhydrid mit wenig Phenylhydrazin längere Zeit erwärmt, so dass die Temperatur nicht über 150° steigt, so entsteht aus der bald eingetretenen Lösung ein in Alkohol schwer löslicher stickstoffhaltiger Körper. Man reinigt ihn am besten durch Ausziehen mit heissem Alkohol und Kochen mit Eisessig, woraus er in weissen prismatischen Krystallen erhalten wird. In Alkalien ist er unlöslich. Schmelzpunkt 249°.

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

Procente: C 78.26, H 5.43, N 7.61.

Gef. » » 77.93, » 5.77, » 8.17.

Die Bildung der letzten Verbindung zeigt wieder die Fähigkeit der γ -Säure im Gegensatz zur α -Säure, in anhydridartige Formen überzugehen.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf γ -Truxillsäure.

Die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf α - und β -Truxillsäuren ergab, wie Liebermann und Bergami²⁾ festgestellt haben, Truxilldisulfosäuren, α -Truxillsäure bildete ausserdem Truxon. Ich habe gefunden, dass sich die γ -Truxillsäure ganz abweichend und

¹⁾ Diese Berichte 22, 2730.

²⁾ Diese Berichte 22, 782.

eigenthümlich verhält, indem sie unter dem Einflusse der concentrirten Schwefelsäure beide Carboxylgruppen einbüsst und dabei Styrolsulfosäure oder wohl richtiger Distyroidisulfosäure, $C_{13}H_{14}(SO_3H)_2$ liefert. Zu dem Zweck trägt man γ -Truxillsäure in die 10fache Menge concentrirter oder besser rauchender Schwefelsäure ein, wobei sich die Lösung unter Braulfärbung ziemlich stark erwärmt. Wird hierauf die Mischung 3—4 Stunden auf dem Wasserbade auf 80—90° erhalten, so steigen kleine Gasbläschen in der Lösung auf. Giesst man diese nach dem Erkalten in kaltes Wasser, so bleibt die Mischung vollkommen klar — eine Truxonabscheidung wie bei der α -Säure findet also nicht oder nur dann statt, wenn die γ -Säure noch mit α -Truxillsäure verunreinigt war. — Aus der auf dem Wasserbade soweit als möglich eingeeengten Lösung scheiden sich bei längerem Stehen an der Luft weisse schuppenartige Krystalle aus, die auf Thonplatten zur Entfernung der Schwefelsäure trocken gesaugt wurden. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, reagiren stark sauer und enthalten Schwefel. Für die Analyse wurde die Säure durch Kochen mit Baryumcarbonat in das Baryumsalz übergeführt. Die neutral reagirende Lösung des Baryumsalzes schied dasselbe auf Zusatz von Alkohol mikrokrySTALLINISCH ab. Bei 160° getrocknet ergab es:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}BaS_2O_6$.

Procente: C	38.17,	H	2.78,	Ba	27.23,	S	12.27.			
Gef. »	»	38.15,	»	2.64,	»	27.50,	27.70,	»	12.46,	12.38.

Die Zusammensetzung ist die von styrolsulfosaurem Baryt. Eine Sulfosäure ist vom Styrol aus bisher nicht dargestellt, und konnte nach von mir angestellten Versuchen auch nicht erhalten werden, da das Styrol mit concentrirter Schwefelsäure sofort polymerisirt und beim darauffolgenden Erhitzen verkohlt. Dem Charakter der γ -Truxillsäure als Dizimmtsäure entsprechend — wofür ich auch noch einige neue Beweise (s. w. unten) gefunden habe — ist es aber wahrscheinlicher, dass durch Kohlensäureabspaltung Distyrolsulfosäure entstanden ist. Dies wird auch dadurch bewiesen, dass die Lösung des obigen Baryumsalzes Kaliumpermanganat nicht reducirt, was ja die gewöhnliche, nichtpolymerisirte Styrolsulfosäure thun müsste. Dagegen glückte es nicht, aus der Sulfosäure in üblicher Weise die Sulfogruppe abzuspalten und zum Distyrol zu gelangen, weil beim Erhitzen des Baryumsalzes mit Salzsäure im Rohr schon bei 200° theilweise Verkohlungs eintrat.

Noch ist es mir gelungen, von der α - und γ -Truxillsäure saure Silbersalze zu gewinnen, welche wie die zugehörigen sauren Ester von Neuem die zweibasische Natur dieser Säuren zeigen.

Saures α -Truxillsaures Silber, $C_{16}H_{14} \begin{matrix} \text{COOAg} \\ \text{COOH} \end{matrix}$.

Wird zu einer noch nicht völlig erkalteten concentrirten Lösung von α -Truxillsäure in 90procentigem Alkohol etwas mehr als die berechnete Menge Silbernitrat, gleichfalls in 90procentigem Alkohol gelöst, unter Umschütteln hinzugesetzt und die Mischung etwa 15 bis 20 Minuten an einem lichtgeschützten Orte aufbewahrt, so fällt das Salz in weissen Flocken aus. Zur Reinigung wird es auf dem Filter hintereinander mit Alkohol, Wasser, wieder Alkohol und dann mit Aether ausgewaschen. Das Salz ist wenig lichtempfindlich; in Ammoniak löst es sich leicht, in Wasser und Alkohol ist es fast unlöslich.

Die Silberbestimmung des bei 80° getrockneten Salzes ergab:

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{15}AgO_4$.

Procente: Ag 26.77.

Gef. » » 27.25.

α -Truxillmethylestersäure, $C_{16}H_{14} \begin{matrix} \text{COOCH}_3 \\ \text{COOH} \end{matrix}$.

Zu seiner Darstellung wird das saure Silbersalz mit einem geringen Ueberschuss von Jodmethyl und etwa der 10fachen Menge absoluten Aethers in einem Stöpselgläschen gemischt und die Mischung 24 Stunden lang unter öfterem Umschütteln an einem dunklen Orte aufbewahrt. Aus der vom abgeschiedenen Jodsilber getrennten ätherischen Lösung erhält man nach Verdunsten des Aethers die Säure in kleinen weissen Nadeln. Vom neutralen Ester unterscheidet sie sich durch ihre Löslichkeit in kalter Sodalösung, von der α -Truxillsäure durch ihre Löslichkeit in Benzol und durch den Schmp. 195°.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{18}O_4$.

Procente: C 73.55, H 5.74.

Gef. » » 73.07, » 5.68.

α -Truxillmethylestersaures Silber, $C_{16}H_{24} \begin{matrix} \text{COOCH}_3 \\ \text{COOAg} \end{matrix}$.

Aus der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes durch Silbernitrat gefällt. Weisse, unlösliche Flocken, die schliesslich mit Alkohol und Aether behufs schnelleren Trocknens nachgewaschen werden.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{17}AgO_4$.

Procente: Ag 25.89.

Gef. » » 25.99.

Saures γ -Truxillsaures Silber, $C_{16}H_{14} \begin{matrix} \text{COOAg} \\ \text{COOH} \end{matrix}$.

In derselben Weise wie die entsprechende α -Verbindung dargestellt, zeigt dieses Salz eine grössere Lichtempfindlichkeit als jenes. Wegen der leichteren Löslichkeit der γ -Truxillsäure in Alkohol als der α -Truxillsäure kann man die Mischung behufs Erzielung besserer Ausbeute etwas länger stehen lassen, ohne ein Mitausfallen der Säure

wie bei der α -Säure befürchten zu müssen. Das Salz ist in Ammoniak leicht, in Wasser und Alkohol fast unlöslich, und wird daher wie das der isomeren Säure zur Trockne gebracht.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}AgO_4$.

Procente: Ag 26.77.

Gef. » » 27.44.

γ -Truxillmethylestersäure, $C_{16}H_{14} < \begin{matrix} COOCH_3 \\ COOH \end{matrix}$.

Durch Jodmethyl gelingt die Einführung der Methylgruppe in derselben Weise wie bei der α -Säure. Die Säure bildet kleine weisse Nadeln, die bei 180° schmelzen. Sie ist löslich in Soda und Benzol.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}O_4$.

Procente: C 73.55, H 5.74.

Gef. « « 73.69, « 5.76.

γ -Truxillmethylestersaures Silber, $C_{16}H_{14} < \begin{matrix} COOCH_3 \\ COOAg \end{matrix}$.

Aus dem neutralen Ammoniaksalz der Methylestersäure durch Silbernitrat gefällt. Weisse, wenig lichtempfindliche, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Substanz.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}AgO_4$.

Procente: Ag 25.89.

Gef. » » 26.29.

Eine γ -Truxilläthylestersäure ist bereits früher auf anderem Wege von Liebermann und Drory¹⁾ dargestellt worden.

Ein Fluorescein, wie es Liebermann und Sachse²⁾ aus der β -Säure erhielten, vermochte ich aus der γ -Säure nicht darzustellen. Hieraus muss man schliessen, dass in der γ -Säure die beiden Carboxylgruppen nicht ganz den Charakter der Carboxyle der Phtalsäure haben, also nicht in der eigentlichen Orthostellung zu einander stehen; andererseits aber müssen dieselben noch in solcher räumlichen Entfernung von einander liegen, dass sie die Bildung anhydridartiger Körper noch zulassen. Die γ -Truxillsäure nimmt hinsichtlich ihrer Carboxylstellungen offenbar eine Mittelstellung zwischen der α - und β -Truxillsäure ein³⁾.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Diese Berichte 22, 2253.

²⁾ Diese Berichte 26, S. 835.

³⁾ Die γ -Truxillsäure dürfte der sterischen Formel 4 in meiner Zusammenstellung der Truxillsäureformeln (diese Berichte 23, S. 2516) entsprechen. Construiert man die Formeln mittels der bekannten Modelle, so erkennt man, dass die p -Stellung des Tetramethylenringes nicht ganz der p -Stellung des Benzolringes entspricht, sondern sich in den räumlichen Abmessungen der o -Stellung des Benzolringes beträchtlich nähert, was obigem Verhalten gut entspricht.

Liebermann.