

**Monobrom-Monoacetyl-Catechintetramethyläther,**  
 $C_{15}H_9BrO(O.CO.CH_3)(OCH_3)_4$ .

Der Monobrom-Catechintetramethyläther lässt sich durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat acetylire. Das entstandene Acetylproduct krystallisirt aus ziemlich viel Alkohol in prachtvollen, seideglänzenden, weissen Nadeln, die fast denselben Schmp. ( $172^0$ ) besitzen wie die nicht acetylrte Verbindung, jedoch ohne Aufschäumen zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen.

$C_{21}H_{23}BrO_7$ . Ber. C 58.96, H 4.92, Br 17.13.

Gef. » 58.84, » 5.13, » 17.39.

Bestimmung der Zahl der Acetylgruppen nach Wenzel:

0.1630 g Sbst. lieferten ein Destillat, welches 3.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge neutralisirte.

$C_{15}H_9BrO(OCO.CH_3)(OCH_3)_4$ . Ber.  $CH_3.CO$  9.2. Gef.  $CH_3.CO$  10.0.

Wir glauben nun für das wasserfreie Catechin die Formel  $C_{15}H_9O(OH)_5$  bewiesen zu haben. Die Untersuchung des Catechins wird fortgesetzt.

Bern. Universitätslaboratorium.

**394. C. N. Riiber: Die Synthese der  $\alpha$ -Truxillsäure.**

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Seit einiger Zeit bin ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. C. Liebermann damit beschäftigt, verschiedene Derivate der gelben Cinnamylidenmalonsäure, der Cinnamylidenessigsäure und des daraus dargestellten Phenylbutadiens<sup>1)</sup>, besonders ihre Additionsproducte zu untersuchen. Bei diesen Arbeiten sollte auch auf ein zweites, isomeres Phenylbutadien gefahndet werden, von dem erwartet wurde, dass es bei der Sublimation der von C. Liebermann entdeckten weissen, belichteten Cinnamylidenmalonsäure<sup>2)</sup> entstehen würde. Bei dem letzteren Versuch erhielt ich aber nicht den gesuchten Kohlenwasserstoff, sondern statt dessen eine durch nur theilweise Kohlensäureabspaltung entstandene neue, mit den beiden bekannten Cinnamylidenessigsäuren isomere Säure, die sich besonders bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat von diesen ganz verschieden verhält.

Mit freundlicher Zustimmung des Hrn. Prof. Liebermann habe ich die Untersuchung über die belichtete Cinnamylidenmalonsäure im hiesigen Universitätslaboratorium fortgesetzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2401 [1900].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1440 [1895].

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung machte es zunächst sehr wahrscheinlich, dass die belichtete Cinnamylidenmalonsäure die doppelte Molekulargröße der gelben Säure habe. Die gelbe Cinnamylidenmalonsäure, in meinem Siedepunktsapparat<sup>1)</sup> untersucht, gab folgendes Resultat:

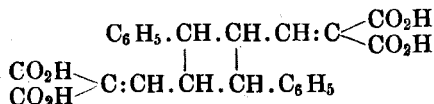
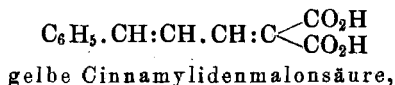
0.3663 g Sbst. in 4.971 g Aceton 0.603<sup>o</sup> Erhöhung.

Ber. 218. Gef. Mol.-Gewicht 204.

Die belichtete Säure: 0.3564 g in 5.067 g Aceton 0.301<sup>o</sup> Erhöhung.

Ber. 436. Gef. Mol.-Gewicht 390.

Die belichtete Säure ist somit offenbar durch eine Condensation zweier Moleküle der gelben Säure gebildet. Es ist nun die Frage, ob bei dieser Condensation die beiden oder nur eine der Doppelbindungen des Cinnamylidenmalonsäure-Complexes in einfache Bindungen übergeführt sind. Nun wird die belichtete Säure in alkalischer Lösung von Kaliumpermanganat glatt oxydirt und verhält sich somit wie eine ungesättigte Säure; nur die eine der zwei Doppelbindungen ist also bei der durch das Licht bewirkten Condensation verschwunden. Auch über die Frage, welche der beiden Doppelbindungen aufgehoben ist, oder ob eine Verschiebung der übrig gebliebenen Doppelbindung eingetreten ist, giebt die Oxydation Auskunft: es entstehen nämlich als Spaltungsproducte Oxalsäure und eine Säure von der Zusammensetzung  $C_{18}H_{16}O_4$ , die sich als identisch mit der von C. Liebermann in den der Cocanebenalkaloïden aufgefundenen  $\alpha$ -Truxillsäure<sup>2)</sup> erwies. Diese Säure hat Liebermann, wie bekannt, eingehend untersucht und gezeigt, dass sie eine Diphenyltetramethylen-dicarbonssäure ist. Durch die Einwirkung des Lichtes ist also die Doppelbindung 3—4 der gelben Cinnamylidenmalonsäure unter Bildung eines Tetramethylenringes aufgehoben, so dass die belichtete Cinnamylidenmalonsäure eine Diphenyl-tetramethylen-bismethylenmalonsäure ist, wie dies die folgenden Formeln veranschaulichen:



belichtete Cinnamylidenmalonsäure (Diphenyltetramethylenbismethylenmalonsäure).

Auch ganz abgesehen von der Constitution ist es klar, dass eine zweibasische Säure von der Formel  $C_{18}H_{16}O_4$  bei der Oxydation der be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1060 [1901].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 2346 [1888].

lichteten Cinnamylidenmalonsäure nur dann entstehen kann, wenn die gelbe Cinnamylidenmalonsäure bei der Belichtung unter Aufhebung der Doppelbindung 3—4 polymerisirt wird. Die  $\alpha$ -Truxillsäure habe ich in folgender Weise erhalten. 3 g belichtete Cinnamylidenmalonsäure wurden in Sodalösung gelöst und schwach alkalisch gemacht. Die Flüssigkeit wurde zu 150 ccm verdünnt und bei 0—1° tropfenweise unter mechanischem Rühren eine Lösung von 6.3 g Kaliumpermanganat in 150 ccm Wasser gelöst, zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde zur Ausscheidung des Mangansuperoxyds ein paar Stunden stehen gelassen und dann durch ein Büchner'sches Filter filtrirt. Das Filtrat, welches bei sorgfältiger Arbeit fast farblos war, wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wonach sich die Hauptmenge der gebildeten  $\alpha$ -Truxillsäure in einigen Stunden in grauweißen Flocken ausschied. Sie wurden abfiltrirt, das Filtrat genau neutralisirt und in gutem Vacuum bis ca. 50 ccm eingeengt und wieder angesäuert, wodurch noch eine nicht unbedeutende Menge der genannten Säure ausfiel. Die in dieser Weise gewonnene Robsäure — 0.4—0.45 g — wurde mit wenig Aether macerirt und ausgewaschen. Der Filtrerrückstand wurde in heissem Alkohol gelöst und durch Wasserzusatz in Nadeln erhalten. Diese wurden in Aceton gelöst, wozu ca. 60 Gewichtstheile nöthig sind, und durch Ligroïnzusatz gefällt. Die nun schon ganz reine Säure wurde wieder in Alkohol gelöst und durch Wasser krystallisirt gefällt.

Die Identität der so dargestellten Säure mit der natürlichen  $\alpha$ -Truxillsäure ergibt sich aus Folgendem. Die Säure schmolz bei 274°.

0.1812 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.4819 g CO<sub>2</sub>, 0.0885 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 72.93, H 5.46.

Gef. » 72.53, » 5.48.

0.1337 g Sbst. in 8.462 g Aceton 0.100° Erhöhung.

Ber. 296. Gef. Mol.-Gewicht 264.

Die Säure gab, ganz wie dies Liebermann für die natürliche Säure beschrieben hat<sup>1)</sup>, bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, Zimmtsäure (Schmp. 133°; die wässerige Lösung wurde unter Bittermandelölgeruch von Kaliumpermanganat oxydirt). Dagegen liess sich die Säure mit Leichtigkeit im absolutem Vacuum<sup>2)</sup> unverändert sublimiren. Die Säure war in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff sehr schwer, in Alkohol und Aceton schwer löslich, etwas löslicher in Eisessig. Das Baryum-, Calcium- und Kupfer-Salz sind in Wasser löslich, die ammoniakalische Lösung der Säure wurde von

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 124 [1889].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 2400 [1900].

essigsäurem Blei flockig gefällt. Das Silbersalz wurde aus der wässrigen Lösung des Baryumsalzes durch Silbernitrat in Flocken gefällt.

0.1223 g des Silbersalzes, bei 140° getrocknet, gaben 0.0518 g Ag.

$C_{18}H_{14}O_4Ag_2$ . Ber. Ag 42.33. Gef. Ag 42.36.

Der Methylester, aus der Säure durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung erhalten, bildet Blättchen oder Nadeln, die bei 174° schmolzen.

Die  $\alpha$ -Truxillsäure ist nicht die einzige aromatische Säure, die bei der Oxydation gebildet wird. Es entsteht in bedeutend grösseren Mengen eine andere Säure, die nach meinen vorläufigen Untersuchungen wahrscheinlich eine ungespaltene Säure von derselben Kohlenstoffatomzahl wie die ursprüngliche Cinnamylidenmalonsäure ist. Sie wird in alkalischer Lösung von Kaliumpermanganat nicht angegriffen. Man erhält sie in der Weise, dass das Filtrat nach dem Ausfällen der  $\alpha$ -Truxillsäure mit seinem gleichen Volum Aether ausgeschüttelt wird. Sie bildet zunächst ein gelbes Oel (1.7 g aus 3 g Ausgangsmaterial), das auch beim längeren Stehen freiwillig nicht erstarrte. Als es aber auf dem Wasserbade mit wenig Benzol behandelt wurde, ging es in einen Krystallbrei über. Die Säure wird gereinigt durch wiederholtes Lösen in Methylal, Zusetzen von Benzol und allmähligem Zufügen von Ligroin, wodurch sie in schräg abgeschnittenen, farblosen Prismen und Tafeln ausfällt.

Wird nun die oben genannte, wässrige, schon mit Aether behandelte Lösung noch weiter mit ihrer 30fachen Menge Aether portionsweise ausgeschüttelt, so erhält man die bei der Oxydation gebildete Oxalsäure. Aus 3 g belichteter Säure erhalten 0.5 g in Nadeln krystallisierte Oxalsäure.

Wie in der Einleitung erwähnt, lässt sich aus der belichteten Cinnamylidenmalonsäure durch Erhitzen im absoluten Vacuum unter Abspaltung eines Kohlensäuremoleküls eine, von den beiden bekannten verschiedene, neue Cinnamylidenessigsäure gewinnen. Damit das Vacuum durch die Kohlensäureentwicklung nicht aufgehoben werde, wurde ein mit Natronkalk und Calciumchlorid beschicktes, durch eine Kältemischung stark abgekühltes U-förmiges Rohr zwischen Erhitzungsgefäss und Quecksilberpumpe eingeschaltet.

Dieses Verfahren, die eine der Carboxylgruppen der Malonsäuren abzuspalten, hat mir in mehreren Fällen gute Dienste geleistet. Bei 170–180° findet eine lebhafte Kohlensäureentwicklung statt, und im Gefäss bleibt eine krystallinische, gelbliche Masse zurück. Sie wird gepulvert und mit Benzol ausgekocht. Das ungelöst gebliebene weisse Pulver wird in siedendem Methylal gelöst, etwas Benzol zugesetzt und nun das Methylal durch Kochen wieder entfernt. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in Krusten aus. Um

noch vorhandene unzersetzte weisse Cinnamylidenmalonsäure zu entfernen, werden die Krusten in siedendem. absolutem Alkohol gelöst und so lange siedendes Wasser zugesetzt, bis eine dauernde Trübung entsteht. Nach kurzem Aufkochen scheidet sich dann die reine Säure in mikroskopischen Nadeln aus. Schmp. 204°. Ausbeute ungefähr 60 pCt. der Theorie.

0.1808 g Sbst.: 0.4985 g CO<sub>2</sub>, 0.0943 g H<sub>2</sub>O und 0.0008 g Asche.

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.82, H 5.80.

Gef. » 75.53, » 5.87.

0.2811 g Sbst. in 5.958 g Aceton 0.239° Sdp.-Erlöbung.

Ber. 348. Gef. Mol.-Gewicht 330.

Die so erhaltene Säure löst sich in Sodalösung, ist in Aceton und Alkohol löslich, in Methylal schwer löslich und in Benzol und Wasser kaum löslich. Beim Schmelzen wird sie rasch braun und verharzt <sup>1)</sup>.

Silbersalz: 0.1765 g Sbst. 0.0675 g Ag.

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>. Ber. Ag 38.41. Gef. Ag 38.25.

Chemisches Universitätslaboratorium Christiania.

### 395. Berthold Wuth: Ueber das Verhalten von Halogensilber zu organischen Aminbasen.

[Erste Mittheilung.]

(Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.)

(Eingegangen am 21. Juni 1902.)

Auf Anregung von Hrn. Geheimrath Ladenburg sollte ich im Anschluss an seine Arbeiten über Jodsilber<sup>2)</sup> die Löslichkeiten des Chlor- und Bromsilbers in Ammoniak untersuchen. Während ich mit diesen Versuchen beschäftigt war, veröffentlichten Bodländer und Fittig<sup>3)</sup> eine Arbeit über Silberammoniakcomplexe, in der die Lös-

<sup>1)</sup> Ganz neuerdings habe ich gefunden, dass Zimmtsäure bei längerer Belichtung eine in Aether sehr schwerlösliche Säure entstehen lässt, welche aus wässrigem Alkohol in Nadeln krystallisirt, die bei 274° schmelzen und also wahrscheinlich auch  $\alpha$ -Truxillsäure sind. Näheres hierüber werde ich bald mittheilen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 1256—1257.

<sup>3)</sup> Zeitschr. für phys. Chem. 39, 597—612.