

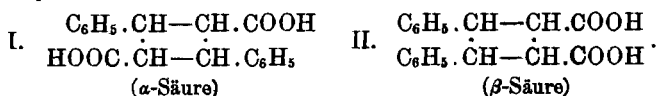
einen derartigen Nachweis mit Sicherheit zu erbringen<sup>1)</sup>, wie schon aus unseren früher beschriebenen Versuchen (l. c., S. 2149) mit Zirkon-oxydhydrat und Phosphorsäure hervorgeht. Andererseits liegen uns Beobachtungen vor, welche zeigen, daß der hier beschriebene Fall nicht auf die Farbstoffklasse des Kongorots beschränkt ist (z. B. Salz-bildung der Rosanilinbasen).

Heidelberg und Karlsruhe, im März 1919.

## 112. Hans Stobbe: Zur Konstitution der Truxillsäuren und des Truxons.

(Eingegangen am 31. März 1919.)

Die beiden aus den Coca-Alkaloiden gewonnenen, gegen kalte Permanganatlösung beständigen Truxillsäuren sind nach C. Liebermann Cyclo-butan-Derivate:



Als Beweise für die Formel der  $\beta$ -Säure (II.) gelten kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen der freien Säure<sup>2)</sup>, des Methyl-esters<sup>3)</sup> und des normalen inneren Anhydrids<sup>4)</sup>, Bildung von Benzil bei stärkerer Oxydation<sup>5)</sup>, Auftreten von Stilben<sup>6)</sup> bei der Destillation, Bildung eines dem Anhydride entsprechenden Anilids, Phenylhydrazids und eines Fluoresceins<sup>7)</sup>.

Die Formel der  $\alpha$ -Säure (I.) ist bei weitem nicht so gut begründet. Sie stützt sich nur auf die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung des Amylesters<sup>8)</sup>; auf das Ausbleiben von Benzil bei der Oxydation, auf die Bildung eines polymeren, nicht normalen Anhydrids<sup>9)</sup>, das kein Fluorescein liefert, und schließlich auf die Über-

<sup>1)</sup> Meistens wird auch die Umwandlungsgeschwindigkeit der Adsorptionsverbindung in die eigentliche chemische Verbindung so groß sein, daß der Nachweis der ersteren nicht möglich ist.

<sup>2)</sup> Hesse, A. 271, 193 [1892].

<sup>3)</sup> Liebermann, B. 22, 2243 [1889].

<sup>4)</sup> Liebermann und Sachse, B. 26, 835 [1893].

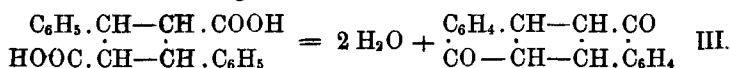
<sup>5)</sup> Liebermann, B. 22, 2254 [1889].

<sup>6)</sup> Liebermann, B. 22, 2255 [1889]. Zuerst als Distyrol angesehen, vergl. Erlenmeyer, A. 372, 247 [1910]; Liebermann, B. 43, 1543 [1910].

<sup>7)</sup> Liebermann und Sachse, B. 26, 835 [1893].

<sup>8)</sup> B. 22, 2242 [1889]. <sup>9)</sup> B. 26, 835 [1893].

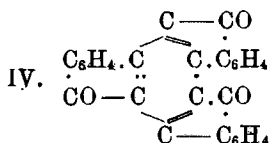
führung in ein als Truxon (III.) bezeichnetes Anhydro-Derivat,  $(C_9H_6O)_x$ , das nach der Gleichung<sup>1)</sup>:



entstehen könnte. Leider hat sich die Molekulargröße dieses letzten, bei 289° schmelzenden Körpers wegen seiner Schwerlöslichkeit und wegen seines hohen Siedepunktes nicht direkt bestimmen lassen, so daß man zur Erlangung weiterer Anhaltspunkte für seine Formel auf genetische Beziehungen zu anderen Verbindungen angewiesen bleibt. Als solche kommen in Betracht das durch Reduktion des Truxons gebildete Truxen,  $(C_9H_6)_x$ , ferner das Oxydationsprodukt des letzteren, das Truxenchinon,  $(C_9H_4O)_x$ , und schließlich noch ein Dihydro-truxon,  $(C_9H_8O)_x$ , das bei der Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig auf ein aus  $\alpha$ -Brom-allozimtsäure gebildetes Brom-truxon entsteht.

Für dieses Dihydro-truxon ist durch Manthey<sup>2)</sup>, gestützt auf Molekulargewichtsbestimmungen in siedendem Benzol, die Formel  $C_{18}H_{16}O_2$  ermittelt worden. Da nun das Dihydro-truxon durch Oxydation leicht in Truxon verwandelt wird, durfte auch für das letztere die Formel  $C_{18}H_{12}O_2$  befürwortet werden, zumal sie ja mit der Bildung des Truxons aus der Truxillsäure gut vereinbar war.

Das Truxenchinon ist identisch mit dem auf verschiedenen Wegen dargestellten Tribenzoylen-benzol, dessen Formel mehrfach zwischen  $C_{18}H_8O_2$  und  $C_{27}H_{12}O_2$  geschwankt hat, nun aber im Laufe des letzten Jahrzehnts durch die Untersuchungen von Michael<sup>3)</sup>, Errera<sup>4)</sup>, Errera und Vaccarino<sup>5)</sup>, Dziewónski<sup>6)</sup> endgültig auf den höheren Ausdruck festgelegt worden ist. Hierdurch sind auch Kippings<sup>7)</sup> Zweifel an der Gültigkeit der eigenen, für das Tribenzoylen-benzol ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen trotz der recht beträchtlich zu hoch gefundenen Werte behoben. Die Konstitution des Truxenchinons wird durch Formel IV. veranschaulicht.



<sup>1)</sup> Liebermann und Bergami, B. 22, 785 [1889].

<sup>2)</sup> B. 32, 2475 [1899]; 33, 3081 [1900].

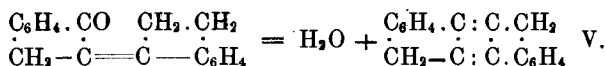
<sup>3)</sup> B. 39, 1908 [1906].

<sup>4)</sup> G. 37, II, 618 u. 624 [1907].      <sup>5)</sup> G. 39, I, 1 [1909].

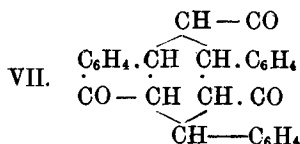
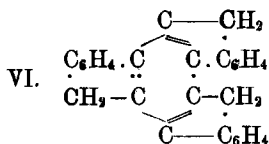
<sup>6)</sup> B. 46, 2159 [1913].

<sup>7)</sup> Soc. 65, 269 [1894]. Ber. für  $C_{27}H_{12}O_2$  Mol.-Gew. = 384. Ebulloioskopisch gefunden in Anilin Mol.-Gew. 464.5, in Phenol Mol.-Gew. 474.

Das Truxen entsteht außer auf dem oben angeführten Wege durch Wasserentziehung aus Anhydro-bishydrindon. Dieser nach einer von Kipping<sup>1)</sup> vorgeschlagenen Gleichung verlaufende Vorgang führt demnach zu einer Truxenformel (V.), die als eine weitere



Stütze der obigen Truxonformel III. angesehen werden durfte. Das Truxen wäre hiernach also ein Kohlenwasserstoff von der dimolekularen Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ . Mit dieser Auffassung sind nun aber nicht vereinbar die leichte Oxydation des Truxens zu Tribenzoylenbenzol, die von Hausmann<sup>2)</sup> gegebene Formulierung der Truxenbildung aus  $\alpha$ -Hydrindon und schließlich auch nicht die 28 nach der Siedemethode in Anilin und Phenollösung ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen Kippings, die insgesamt für  $\text{C}_{27}\text{H}_{18}$  sprechen. Mir will scheinen, als ob gerade diese letzten, von Kipping selbst und von anderen Forschern viel zu wenig beachteten Tatsachen Beweiskraft genug besäßen, dem Truxen die trimolekulare Formel und somit die Konstitution eines Tribenzoylenbenzols (VI.) zu geben. Ist aber diese Formel als richtig angenommen, so muß auch für das so leicht zu Truxen reduzierbare Truxon die schon früher teilweise bevorzugte Formel  $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_2$  und die Konstitution VII. von neuem zur Diskussion gestellt werden.



Wir stehen also vor der Frage: Sind etwa alle zum Tribenzoylenbenzol (Truxenchinon) führenden Verbindungen, das Truxen, das Truxon und schließlich auch die  $\alpha$ -Truxillsäure Glieder der  $\text{C}_{27}$ -Reihe oder behalten die Truxillsäure und vielleicht noch das Truxon die  $\text{C}_{18}$ -Formeln, während Truxen und Truxenchinon die  $\text{C}_{27}$ -Formeln haben? Es kommt also darauf an, erstens neue Beweise heranzuziehen für die bisher nur an dem Amylester ermittelte Molekulargröße der  $\alpha$ -Truxillsäure, und, falls deren Zugehörigkeit zur  $\text{C}_{18}$ -Reihe bestehen bleibt, zweitens den Punkt zu bestimmen, bei dem der Übergang der  $\text{C}_{18}$ - in die  $\text{C}_{27}$ -Verbindungen, also gleichsam die »Anderthalb-Polymerisation« (die Erhöhung des Polymerisationsexponenten von 2:3<sup>3)</sup>) erfolgt.

1. Die Molekulargröße der  $\alpha$ -Truxillsäure betreffend. Eine nicht geringe Zahl von Butadien- und Keto-pentadien-Derivaten,

<sup>1)</sup> loc. cit.    <sup>2)</sup> B. 22, 2022 [1889].

<sup>3)</sup> Vergl. Liebermann u. Bergami, B. 23, 317 [1890].

z. B. Cinnamyliden - malonsäure,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(COOH)_2$ <sup>1)</sup>, Cinnamyliden - benzylicyanid,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$ <sup>2)</sup>,  $\alpha$ -Cyan-cinnamyliden-essigsäure-methylester  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(CN) \cdot COOCH_3$ <sup>3)</sup>, Dibenzal-aceton,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ <sup>4)</sup>, werden durch Belichtung dimerisiert zu Verbindungen, die bei der Oxydation in  $\alpha$ -Truxillsäure und andere Spaltprodukte zerfallen. Da nun die Molekulargrößen dieser Photodimeren<sup>5)</sup> sehr genau nach der Siede- oder Gefrieremethode bestimmt worden sind und somit ihre vier Formeln  $C_{24}H_{20}O_8$ ,  $C_{24}H_{26}N_2$ ,  $C_{24}H_{24}O_4$  und  $C_{24}H_{28}O_2$  einwandfrei sind, kann auch die Truxillsäure keine höhere Formel als  $C_{18}H_{16}O_4$  haben. Zu dem gleichen Resultate führt übrigens auch die Überlegung, daß der Dibrom- $\alpha$ -truxillsäure-diäthylester und der Hexachlor- $\alpha$ -truxillsäure-diäthylester die Formeln<sup>6)</sup>  $C_{16}H_{12}Br_2(COOC_2H_5)_2$  und  $C_{16}H_6Cl_6(COOC_2H_5)_2$  haben, und daß das aus der  $\alpha$ -Säure mit Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid erhaltene Anhydrid<sup>7)</sup> der stereoisomeren  $\gamma$ -Truxillsäure die Formel  $C_{18}H_{14}O_3$  und der zugehörige Methylester<sup>8)</sup> die Formel  $C_{18}H_{14}O_4(CH_3)$  hat. Auch von diesen beiden Verbindungen sind die Molekulargrößen auf ebullioskopischem Wege festgelegt. Die  $\alpha$ -Truxillsäure gehört also sicher zur  $C_{18}$ -Reihe.

2. Den Wechsel der Polymerisationsexponenten betreffend.  $\alpha$ -Truxillsäure entsteht durch Photopolymerisation der gewöhnlichen *trans*-Zimtsäure,  $\beta$ -Truxillsäure, wie erst kürzlich nachgewiesen<sup>9)</sup>, durch Belichtung der *cis*-Zimtsäuren. Umgekehrt werden die beiden Truxillsäuren durch Erhitzen auf etwa 300° zur *trans*-Zimtsäure depolymerisiert, wobei allerdings fraglich bleibt, ob hierbei nicht etwa als Zwischenprodukt die *cis*-Zimtsäure auftritt, die bei der hohen Temperatur restlos zur *trans*-Säure isomerisiert werden würde.

Im Verfolg meiner Untersuchungen über die Gleichgewichte<sup>10)</sup> zwischen monomeren und polymeren Stoffen bin ich auf die depoly-

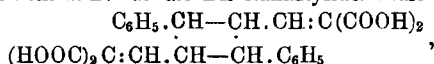
<sup>1)</sup> Riiber, B. 35, 2411 [1902].

<sup>2)</sup> Stobbe und Babaschinoff, B. 45, 3396 [1912].

<sup>3)</sup> Reimer, Am. 45, 422 [1911].

<sup>4)</sup> Praetorius und Korn, B. 43, 2745 [1910].

<sup>5)</sup> Die den Photodimeren auf Grund dieser oxydativen Spaltung zugeleiteten Vierringformeln z. B. für die Bis-cinnamyliden-malonsäure,



haben natürlich nur so lange Gültigkeit, als die Truxillsäureformel I zu Recht besteht.

<sup>6)</sup> Krauß, B. 37, 220 [1904].

<sup>7)</sup> Liebermann und Sachse, B. 26, 835 [1893].

<sup>8)</sup> Liebermann, B. 22, 2243 [1889].

<sup>9)</sup> B. 52, 666 [1919]. <sup>10)</sup> B. 47, 2701 [1914].

merisierende Wirkung der Schwefelsäure aufmerksam geworden. Ich habe daher Anzeichen hierfür auch in den zahlreichen Publikationen über Truxillsäuren ausfindig zu machen versucht. Nach Liebermann<sup>1)</sup> verwandelt sich die  $\beta$ -Truxillsäure durch dreistündiges Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 80° lediglich in eine Sulfo- $\beta$ -truxillsäure, während  $\alpha$ -Truxillsäure unter gleichen Bedingungen neben etwas Truxon und neben einer Sulfo- $\alpha$ -truxillsäure noch eine zweite Sulfonsäure liefert, die »den Sulfozimtsäuren nahe stehen« soll. Die Sulfo-truxillsäuren sind gegen kalte Permanganatlösung ziemlich beständig, während die Sulfo-zimtsäuren von diesem Reagenz sofort oxydiert werden. Ich habe bei Wiederholung und teilweiser Abänderung der Liebermannschen Versuche Folgendes gefunden. Beide Truxillsäuren werden schon durch kalte konzentrierte Schwefelsäure sulfoniert, die  $\beta$ -Säure schneller als die  $\alpha$ -Säure. Bei fünfstündigem Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 50° entsteht aus der  $\beta$ -Säure nur die Sulfo- $\beta$ -truxillsäure, aus der  $\alpha$ -Säure etwas Truxon, hauptsächlich Sulfo- $\alpha$ -truxillsäure und sehr wenig reduzierende Sulfonsäure. Gegen rauchende Schwefelsäure (spez. Gew. 1.94) verhält sich die  $\beta$ -Säure genau so wie gegen konzentrierte Schwefelsäure, während die  $\alpha$ -Säure nach einstündiger Einwirkung zu 20% in Truxon, sonst in die reduzierende Sulfonsäure verwandelt wurde.

Diese Versuche lehren, daß nur die  $\alpha$ -Säure (nicht aber die  $\beta$ -Säure) zur Depolymerisation und zur Truxonbildung neigt. Da nun als primäre Zerfallsprodukte entweder die gewöhnliche *trans*-Zimtsäure oder auch die *cis*-Zimtsäuren (Allo- oder Iso-) auftreten können und diese beiden (die *cis*-Säuren mehr als die *trans*-Säure) mit rauchender Schwefelsäure Truxon liefern<sup>2)</sup>, so ist ein ursächlicher Zusammenhang zwischen Depolymerisation und Truxonbildung gefunden. Es wird eben nicht die  $\alpha$ -Truxillsäure als solche in Truxon verwandelt, sondern nur ihre Depolymerisationsprodukte. Diese gehen unter dem Einflusse der Schwefelsäure zunächst in das monomere Indon,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{CH}$ , über, das dann entweder der Di- oder Trimerisation zu einem Truxon der Formeln III. oder VII. anheimfällt. Eine endgültige Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln läßt sich auch hierdurch noch immer nicht einwandfrei treffen. Nur soviel kann gesagt werden, daß an dieser Stelle die

<sup>1)</sup> B. 22, 128 u. 782 [1889].

<sup>2)</sup> Liebermann, B. 31, 2095 [1898].

Möglichkeit zum Übergang der  $C_{18}$ - in die  $C_{27}$ -Verbindungen<sup>1)</sup> (die Erhöhung des Polymerisationsexponenten) gegeben ist und daß demnach die Tri-Indon-Formel VII. sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat. Die andere Formel III. eines Di-Indons hat dagegen nach dem Wegfall der direkten Beziehungen des Truxons zur Truxillsäure sehr an Halt verloren; sie braucht gegenwärtig nur noch berücksichtigt zu werden wegen der Beziehung des Truxons zum Mantheyschen Dihydro-truxon,  $C_{18}H_{12}O_2$ .

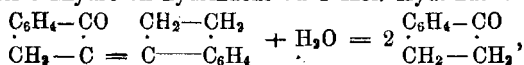
Fernerhin ist aber durch diese neue Deutung der Truxonbildung natürlich auch die Formel der  $\alpha$ -Truxillsäure ihrer wesentlichsten und wohl einzigen positiven Stütze beraubt. Die Säure braucht nicht mehr die Formel I. zu haben; sie könnte ebensogut strukturidentisch, also stereoisomer mit der  $\beta$ -Säure (II.) sein. Die Verschiedenheit der beiden Isomeren wäre dann befriedigend durch die verschiedene Lage der Phenylreste und der Carboxyle an der Ebene des Vierrings erklärt. Bei der  $\alpha$ -Säure ständen die beiden Carboxyle wegen des Fehlens eines inneren Anhydrides in der *trans*-Stellung, bei der  $\beta$ -Säure wegen der leichten Bildung eines normalen Anhydrides in der *cis*-Stellung. Rechnet man die der  $\alpha$ -Säure stereoisomere  $\gamma$ -Truxillsäure und die der  $\beta$ -Säure stereoisomere  $\delta$ -Truxillsäure hinzu, so würden wir in den bis jetzt bekannten Truxillsäuren im ganzen vier der sechs<sup>2)</sup> theoretisch möglichen Stereoisomeren der Formel II. haben.

Für die Tatsache, daß die  $\beta$ -Säure kein Truxon bildet, braucht man nicht wie früher strukturelle Gründe geltend zu machen. Die Truxonbildung bleibt hier deshalb aus, weil die  $\beta$ -Säure durch die rauchende Schwefelsäure (vielleicht wegen zu schneller Sulfonierung) nicht depolymerisiert wird.

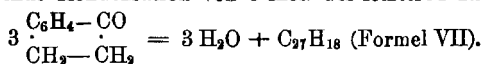
#### Neue Versuche zur Konstitutionsbestimmung der $\alpha$ -Truxillsäure.

Nach dem Vorangehenden erscheint eine Revision der Konstitution der  $\alpha$ -Truxillsäure erforderlich. Aus einer sterischen Betrachtung der

<sup>1)</sup> Für die Bildung des Truxens,  $C_{27}H_{18}$ , aus dem Anhydro-bis-hydrindon,  $C_{18}H_{14}O$ , wäre dann eine ähnliche, bereits von Kipping erwogene, aber von ihm als unwahrscheinlich verworfene Hypothese heranzuziehen, nämlich Hydrolyse des Anhydro-bis-hydrindons zu 2 Mol. Hydrindon:



und darauffolgende Kondensation von 3 Mol. des letzteren zu 1 Mol. Truxon:

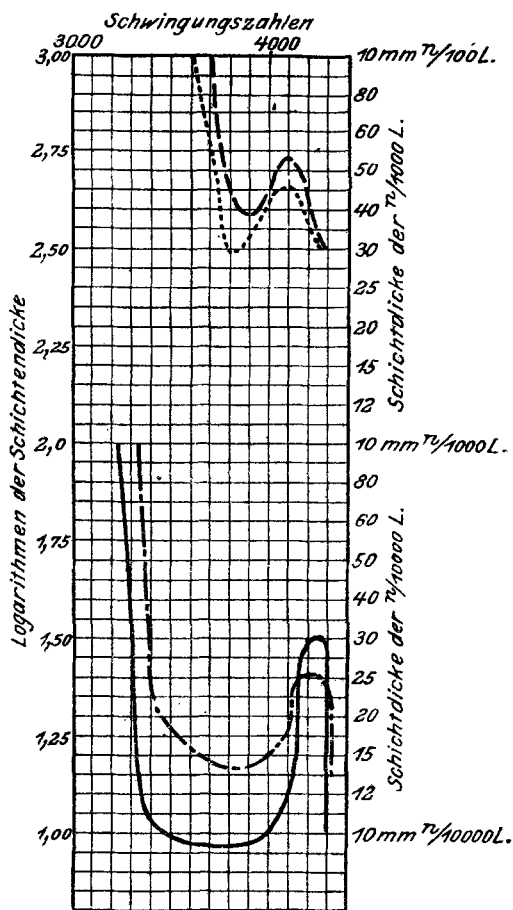


Für die letzte Gleichung vergl. Hausmann, B. 22, 2022 [1889].

<sup>2)</sup> Liebermann, B. 23, 2516 [1890].

Photosynthesen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säure lassen sich keine bindenden Schlüsse ableiten. Ebenso wenig auch aus einer Wiederholung des Liebermannschen Oxydationsversuches, bei dem ich 25 g  $\alpha$ -Säure genau nach dem für die  $\beta$ -Säure vorgeschriebenen Verfahren<sup>1)</sup> mit alkalischer Permanganatlösung bei Wasserbad-Temperatur behandelte und bei dem ich kein Benzil nachweisen konnte.

Stereochemische Substanzen haben in der Regel eine sehr ähnliche Lichtabsorption. Ich habe daher die früher beschriebenen Absorptionskurven der stereoisomeren Zimtsäuren<sup>2)</sup> und der  $\alpha$ -Truxillsäure<sup>3)</sup> durch die der  $\beta$ -Säure nach einer Aufnahme des Hrn. Erich Ebert ergänzt. Man erkennt aus der nebenstehenden Figur, daß die *trans*- und die *cis*-Zimtsäuren schon bei sehr geringer Konzentration ihrer alkoholischen Lösungen stark selektiv absorbieren und daß ihre breiten und tiefen Bänder in ihrer Lage zwar verschieden, aber doch recht ähnlich sind. Die Lösungen der Truxillsäuren sind dagegen bei der gleichen Konzentration vollkommen lichtdurchlässig und absorbieren erst von 30 mm  $n_{1000}$ -Lösung ab. Die Absättigung der in den Monomeren enthaltenen chromophoren Äthylengruppe veranlaßt, ebenso wie bei dem Übergang in die



<sup>1)</sup> B. 22, 2254 [1889].

<sup>2)</sup> B. 43, 506 [1910].

<sup>3)</sup> B. 44, 962 [1911].

Hydrozimtsäure<sup>1)</sup>, die große Farberhöhung der Polymeren. Auch die Truxillsäuren absorbieren selektiv; ihre kleinen Bänder sind aber untereinander noch ähnlicher als bei den Monomeren, so daß auf eine Stereoisomerie der Polymeren geschlossen werden darf. Ich hoffe, baldigst über die Ergebnisse weiterer Versuche berichten zu können.

### 113. J. Narbutt: Die Schmelzpunkte, sowie einige Lichtbrechungskoeffizienten und spezifische Gewichte einer Reihe von Dihalogen-benzolen.

(Eingegangen am 2. August 1918.)

An einem möglichst gut gereinigten Versuchsmaterial wurden Bestimmungen von Schmelzpunkten, Lichtbrechungskoeffizienten und spezifischen Gewichten ausgeführt und aus den beiden letzteren die Molekularrefractionen berechnet. Da der Reinheitsgrad der Substanzen in den allermeisten Fällen ein recht befriedigender war, so ist es wohl gestattet, den Messungen einen höheren Grad von Genauigkeit zuzuschreiben und die in einer schwer zugänglichen Zeitschrift<sup>2)</sup> verstreuten Resultate zu sammeln und besonders zu publizieren. Die bis zur zweiten Hälfte des Jahres 1914 von anderen Autoren veröffentlichten, oft sehr stark von einander und von den von mir erhaltenen abweichenden Daten sind in meiner früheren Abhandlung zu finden (l. c.); die spätere Literatur konnte nur unvollständig erhalten und berücksichtigt werden.

Vor der Besprechung der einzelnen Verbindungen wollen wir ganz kurz die angewandten Reinigungs- und Beobachtungsmethoden betrachten.

Im ersten Reinigungsstadium wurde entweder Wasserdampf-Destillation unter Zusatz von Chemikalien und ohne solchen oder Fraktionierung unter vermindertem Druck in einem Strom vollkommen trocknen Kohlendioxyds angewandt. Im zweiten Stadium wurden einige Substanzen, welche bei Zimmertemperatur fest sind, nur mit Lösungsmitteln behandelt; andere, die auch unterhalb Zimmertempe-

<sup>1)</sup> Vergl. Baly und Collie, Soc. 87, 1332 [1905]; Ley und v. Engelhardt, Ph. Ch. 74, 58 [1910]; Stobbe und Ebert, B. 44, 1290 [1911]. Die ebenfalls selektiv absorbierende Hydro-zimtsäure ist aber noch licht-durchlässiger als die Truxillsäuren; ihre Absorption beginnt erst bei einer Schichtdicke {von etwa 11 mm  $n_{10}$ -Lösung. Ich werde in einer späteren Abhandlung, noch eingehender auf diesen Vergleich einzugehen haben.

<sup>2)</sup> Schriften d. Naturf.-Gesellsch. bei d. Kaiserl. Universität Jurjeff, XXIII, 70 u. f. [1916].