

Bei der Gelegenheit sei noch eine Bemerkung zu der oben angeführten Arbeit Küsters gestattet. S. 597 der zweiten Abhandlung bespricht er seine Beobachtungen über Diacetyl-monochlorhydrochinon und Diacetyl-monobromhydrochinon und sagt: »Krystallographisch sind sie noch nicht untersucht, ihr Isomorphismus folgt aber unzweideutig aus der Lage der Schmelzpunkte ihrer Gemische«. Die Betrachtung des Diagramms auf Seite 583 scheint uns aber zu dem entgegengesetzten Schlusse zu führen: es zeigt eine zwar kleine, aber deutliche Depression mit dem, dem Eutektikum entsprechenden Schnittpunkt. Allerdings zersetzten sich auch diese Gemische bei wiederholtem Schmelzen, so daß der Verfasser durch die Angaben des Thermometers nicht ganz befriedigt ist.

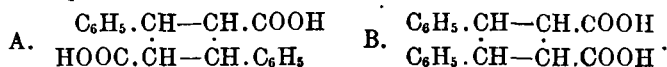
### 137. R. Stoermer und G. Foerster: Zur Kenntnis der Truxillsäuren und Truxone.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 2. Mai 1919.)

Die in Heft 4 der diesjährigen »Berichte« erschienene Arbeit von H. Stobbe<sup>1)</sup> über »Lichtreaktionen der *allo*- und *Iso*-zimtsäure« nötigt uns zur Veröffentlichung unserer schon vor längerer Zeit begonnenen Arbeit über die Truxillsäuren und ihre Umwandlungsprodukte, so unfertig sie auch noch ist, um die gegenseitigen Arbeitsgebiete abzugrenzen und uns ungestörtes Weiterarbeiten zu sichern. Auch wir haben die gleiche Beobachtung wie Stobbe gemacht, daß *allo*-Zimtsäure durch Sonnenlicht leicht in  $\beta$ -Truxillsäure übergeht, doch haben wir diese Reaktion nur als Mittel zum Zweck bequemer Darstellung der genannten Säure im Sommer benutzt und gedenken uns mit dem Mechanismus der Reaktion nicht weiter zu befassen.

Die durch Polymerisation von Zimtsäure entstehenden Truxillsäuren, von denen vier durch die Arbeiten Liebermanns bekannt geworden sind, gliedern sich in zwei große Gruppen, von denen die eine höchstwahrscheinlich der Formel A, die andere sicher der Formel B entspricht:



Zu der Gruppe A gehört die sogenannte  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Truxillsäure, zu B die  $\beta$ - und  $\delta$ -Truxillsäure. Für die letztere ist die Konsti-

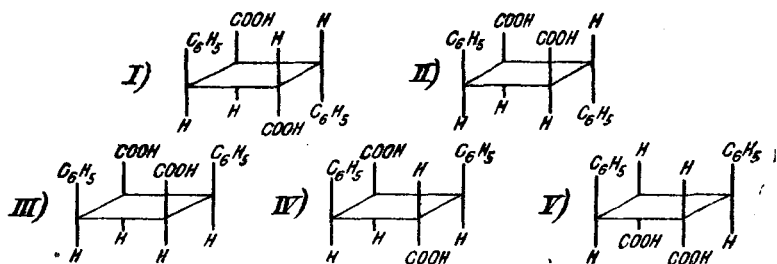
<sup>1)</sup> B. 52, 666 [1919].

tution durch die reichliche Bildung von Benzil bei der Oxydation festgestellt<sup>1)</sup>, während die andere außer Benzoesäure kein bestimmt charakterisiertes Oxydationsprodukt lieferte. Es könnte daher möglicherweise noch ein anderes, durch Polymerisation entstandenes Ring-system als das des Cyclobutans zugrunde liegen, wogegen aber die außerordentlich leichte Rückbildung von Zimtsäure bei der trocknen Destillation spricht.

Trotzdem ist der oxydative Abbau der verschiedenen Truxillsäuren über ihre Amino- und Oxyderivate hinweg in Angriff genommen, um zu den entsprechenden Cyclobutan-tetracarbonsäuren zu gelangen.

Erkennt man vorläufig die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Truxillsäuren auch als Abkömmlinge des Tetramethylens an, so ergeben sich bei genauerer Betrachtung eine größere Zahl von Stereoisomeren, die man zweckmäßig wohl in die Gruppen der »Truxillsäuren« einerseits (A) und der »Isotruxillsäuren« andererseits (B) scheidet. Die bisher gebräuchlichen griechischen Buchstaben sollen, um unnötige Verwirrungen zu vermeiden, einstweilen beibehalten und neu hinzugekommene Isomere entsprechend weiter bezeichnet werden. Es gehören also der Truxillsäure-Reihe an die  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\varepsilon$ -,  $\eta$ - usw. Truxillsäure, der Isotruxillsäure-Reihe die  $\beta$ -,  $\delta$ -,  $\zeta$ -,  $\vartheta$ -Säure usw.

Von den vier relativ asymmetrische Kohlenstoffatome enthaltenden Truxillsäuren sind theoretisch 5 Isomere denkbar:

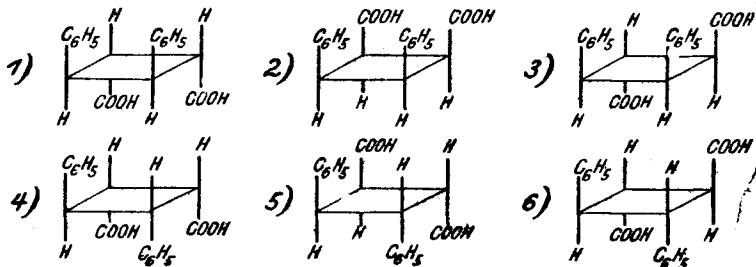


von denen jetzt drei bekannt geworden sind ( $\alpha$ -,  $\gamma$ - und  $\varepsilon$ -Säure). Eine Konfigurationsbestimmung läßt sich, wenigstens teilweise und unvollkommen, darauf gründen, ob die betreffenden Formen zur Truxon-Bildung und zur Anhydrid-Bildung fähig sind. Von den bisher bekannt gewordenen Truxillsäuren ( $\alpha$ - und  $\gamma$ -) gibt nach unseren Untersuchungen nur die  $\alpha$ -Säure ein Truxon, und von den hierfür in Betracht kommenden Formeln I und III fällt letztere fort, da die  $\alpha$ -Säure vom Schmp.  $286^\circ$  eine *trans*-Säure ist, die durch Acetanhydrid

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

bei höherer Temperatur in das Anhydrid einer *cis*-Säure, der  $\gamma$ -Säure vom Schmp. 228°, übergeht.  $\alpha$ -Truxillsäure muß also der Formel I entsprechen, die auch zu ihrer Bildung durch Lichtpolymerisation von *trans*-Zimtsäure gut paßt. Für die  $\gamma$ -Säure würde der wahrscheinlichste Ausdruck Formel II sein, wenn man annimmt, daß durch Essigsäure-anhydrid nur die gegenseitige Lage der Carboxylgruppen verändert wird. Wir haben auf keine Weise ein Truxon aus ihr erhalten können trotz vielfacher Variation der Versuche. Trotz dieses Mißerfolges erscheint die Formel III nicht ganz ausgeschlossen, da wir zwei stereoisomere Diphenyl-truxone haben erhalten können (aus  $\beta$ -Phenyl-zimtsäure), die untereinander ganz im Verhältnis von  $\alpha$ - zu  $\gamma$ -Truxillsäure stehen (s. u.). Durch die Kalischmelze erhielten wir aus  $\alpha$ -Truxillsäure leicht in beliebiger Menge eine neue Säure, die  $\varepsilon$ -Truxillsäure vom Schmp. 194°, während Liebermann<sup>1)</sup> hierbei nur Benzoessäure beobachtet hatte. Bei genauerer Durchsicht der Literatur zeigte sich dann, daß diese  $\varepsilon$ -Säure identisch war mit der sogenannten  $\beta$ -Cocasäure von Hesse<sup>2)</sup>, die in die meisten Hand- und Lehrbücher nicht übergegangen ist, und die dieser Autor auch auf dieselbe Weise gefunden hatte. Diese Säure, deren genauere Untersuchung begonnen ist, konnte bisher merkwürdigerweise auf keine Art in ein Anhydrid übergeführt werden, was für eine äußerst stabile *trans*-Form (Formel IV) spricht, die durch Umlagerung in die wohl sehr labile Form III übergeben müßte. Diese  $\varepsilon$ -Säure entsteht auch, wenn auch schwerer, durch die Kalischmelze aus  $\gamma$ -Truxillsäure neben der  $\alpha$ -Säure.

Bei den Isotruxillsäuren trifft mit der relativen Asymmetrie der Kohlenstoffatome wirkliche Asymmetrie zusammen, und die Zahl der Isomeren beträgt hier 6, wovon zwei Mesoformen und vier inaktive, spaltbare Formen sind, so daß hier die Zahl der optisch-aktiven mit den Mesoformen auf 10 steigt, gerade wie bei den Zucker- und Schleimsäuren. Die Formeln 1 und 2 sind die Mesoformen, zu den übrigen 3—6 existieren Spiegelbildformen.



<sup>1)</sup> B. 22, 2249 [1889]

<sup>2)</sup> A. 271, 202 [1892].

Von diesen Säuren waren bisher zwei bekannt,  $\beta$ - und  $\delta$ -Isotruixillsäure (Schmp. 206—207° und 175—176°), von denen die  $\beta$ -Säure, die sich ebenso wie die  $\alpha$ -Truixillsäure in der Cocapflanze findet, durch die Kalischmelze nach Liebermann<sup>1)</sup> in die  $\delta$ -Säure übergeht. Die  $\beta$ -Isotruixillsäure ist eine *cis*-Form, da ihr Anhydrid sich nach Liebermann<sup>2)</sup> bei höherer Temperatur nicht umlagert und beim Behandeln mit Alkali unveränderte  $\beta$ -Isosäure zurückliefert. Über die  $\delta$ -Säure ist noch wenig bekannt. Da wir sie auf Grund ihrer Bildungsweise für eine *trans*-Säure hielten, die bei der Umlagerung nicht unbedingt die  $\beta$ -Isosäure zurückliefern mußte, so haben wir sie mit Acetanhydrid bei höherer Temperatur behandelt und sind unschwer zu einem Anhydrid gelangt, das bei der Verseifung in der Tat eine von der  $\beta$ - und auch  $\delta$ -Säure verschiedene Säure ergab, die wir  $\zeta$ -Isotruixillsäure genannt haben und die bei 239° schmilzt. Mit deren Untersuchung ist gegenwärtig Hr. cand. chem. F. Scholtz betraut, der u. a. festgestellt hat, daß ihr die gleiche Molekulargröße wie den schon bekannten Isotruixillsäuren zukommt<sup>3)</sup>.

Für die  $\beta$ -Isotruixillsäure als einer *cis*-Form kommen die Formeln 1, 2 und 4 in Frage. Formel 1 dürfte nach der Bildungsweise der  $\beta$ -Säure ausgeschlossen sein, denn auch wir haben schon von längerer Zeit, ohne von der Arbeit de Jongs<sup>4)</sup> Kenntnis zu haben, gerade wie dieser und Stobbe (loc. cit.), die Beobachtung gemacht, daß *allo*-Zimtsäure (68°) bei vierwöchiger Belichtung im Sonnenlicht zwischen gewöhnlichen Glasplatten zu 65 % in die bei 206—207° schmelzende  $\beta$ -Isotruixillsäure übergeht, wobei nur Spuren von *trans*-Zimtsäure, oft gar keine  $\alpha$ -Truixillsäure gebildet und beträchtliche Mengen der *allo*-Säure zurückerhalten werden. Hiermit scheint eigentlich nur Formel 2 vereinbar, wenn auch 4 nicht ganz ausgeschlossen ist. Wenn nach de Jongs Auffassung die  $\beta$ -Isotruixillsäure aus je einer Mo-

<sup>1)</sup> B. 22, 2250 [1889].      <sup>2)</sup> B. 22, 128, 2246 [1883].

<sup>3)</sup> Die von Stobbe in seiner zweiten Arbeit über die Truixillsäuren (B. 52, 1026 [1919]) und auch von mir in Betracht gezogene Möglichkeit, daß Truixill- und Isotruixillsäuren strukturidentisch, aber stereoisomer seien, halte ich einstweilen aus folgenden Gründen für ausgeschlossen. Da jetzt 6 Truixillsäuren bekannt geworden sind, so könnten sie nur den Formeln 1—6 entsprechen; man kann indessen weder durch milde noch durch sehr energische Reaktionen, selbst nicht durch die Kalischmelze, von der einen in die andere Reihe gelangen, aus  $\alpha$ - entsteht ausschließlich  $\gamma$ - oder  $\varepsilon$ -Säure, aus  $\beta$ - ebenso nur  $\delta$ - oder  $\zeta$ -Säure. Der  $\alpha$ -Truixillsäure könnte als Truxon bildender *trans*-Säure nur Formel 5 zukommen, die aber mit ihrer Bildung durch Lichtpolymerisation von *trans*-Zimtsäure unvereinbar ist.      Stoermer.

<sup>4)</sup> R. 31, 262 [1912].

lekel *cis*- und *trans*-Zimtsäure gebildet würde (Formel 4), dann wäre nicht einzusehen, warum unter den von uns und Stobbe (Versuch I) eingehaltenen Bedingungen, also bei der Bestrahlung mit sehr ultraviolettarmem Licht, zuweilen gar keine  $\alpha$ -Truxillsäure entsteht, die sich unter ganz gleichen Bedingungen nach Riiber<sup>1)</sup> so leicht aus *trans*-Zimtsäure bildet.

Eine Entscheidung zwischen den Formeln 2 und 4 ließe sich durch den Versuch der Spaltung in optische Antipoden treffen, die Mesoform 2 wäre nicht spaltbar, während die inaktive Form 4 in optische Isomere zerlegbar sein müßte. Wir behalten uns diesen Versuch vor.

Bei der Umlagerung der  $\beta$ -Isotruxillsäure in die *trans*- $\delta$ -Säure durch die Kalischmelze sind zwei Möglichkeiten ins Auge zu fassen, nämlich erstens die Umlagerung einer  $C_6H_5$ -H-Gruppe und einer  $COOH$ -H-Gruppe gleichzeitig oder zweitens nur die Umlagerung des letzteren Systems allein.

Im ersteren Falle käme, bei Annahme der Formel 2 für die  $\beta$ -Säure, der  $\delta$ -Säure die Formel 5 und 6 zu, von denen 6 in Betracht käme, da die  $\delta$ -Säure, wie wir fanden, auf keine Weise ein Truxon liefert. Beide Formeln 5 und 6 gäben durch Anhydrierung und Umlagerung die *cis*-Formel 4 für die  $\zeta$ -Säure.

Im zweiten Falle, also bei alleiniger Umlagerung des Systems  $COOH$ -H, wäre die  $\delta$ -Säure durch das Bild 3 wiederzugeben und die  $\zeta$ -Säure durch 1.

Für die  $\delta$ -Säure stehen also 6 und 3 zur Wahl, für die  $\zeta$ -Säure 4 und 1. Für die  $\zeta$ -Säure ließe sich ebenfalls eine Entscheidung treffen durch die Spaltung in optische Antipoden, die bei der Mesoform 1 ausbleiben müßte, bei der Formel 4 zur Auffindung der Spiegelbildisomeren führen könnte. Auch diese Untersuchung ist in Aussicht genommen.

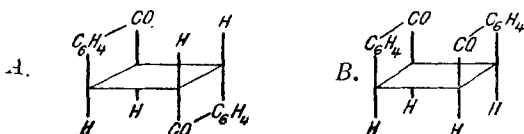
Nimmt man dagegen Formel 4 für die  $\beta$ -Isotruxillsäure an, dann könnte bei Umlagerung zweier Gruppen durch die Kalischmelze die *trans*-Formel der  $\delta$ -Säure nur 3 sein, und durch Acetanhydrid würde daraus die  $\zeta$ -*cis*-Säure 1 oder 2 hervorgehen. Lagert sich nur das System  $COOH$ -H um, so kämen für die  $\delta$ -Säure wieder 5 und 6 in Frage, deren durch Acetanhydrid erhältliche *cis*-Form wieder 4 wäre, was mit der Bildung einer neuen Säure damit aber unvereinbar wäre.

Über weitere Folgerungen und Umlagerungsversuche wird später im Zusammenhange berichtet werden.

<sup>1)</sup> B. 35, 2908 [1902].

Wie schon oben erwähnt, ist es uns auf keine Weise gelungen, aus  $\gamma$ -Truxillsäure ein Truxon zu gewinnen, was plausibel erscheint, wenn ihr die oben angegebene Formel II zukommt. Da das bisher einzig bekannte Truxon aus  $\alpha$ -Truxillsäure nach Liebermann<sup>1)</sup> in ziemlich schlechter Ausbeute entsteht, so haben wir zunächst das Verfahren zu verbessern gesucht, was mit Hilfe der Friedel-Crafts'schen Synthese und  $\alpha$ -Truxillsäurechlorid gelang (40—45 % Ausbeute). Als wir dies Verfahren auf die  $\gamma$ -Truxillsäure übertrugen, erhielten wir bei kürzerer Einwirkung unverändertes  $\gamma$ -Chlorid, bei mehrstündiger Einwirkung von Aluminiumchlorid nur das schon bekannte ( $\alpha$ -)Truxon, ein zweites Isomeres war nicht aufzufinden.  $\gamma$ -Truxillsäure lagert sich also auch als Chlorid, wie schon von der freien Säure bekannt, leicht in die  $\alpha$ -Form um; oder das  $\gamma$ -Truxon ist ganz besonders leicht veränderlich.

Die Bildungsweise des Truxons aus  $\alpha$ -Truxillsäure einerseits und aus *cis*- wie *trans*-Zimtsäure andererseits steht mit der angenommenen Formel I der  $\alpha$ -Truxillsäure in guter Übereinstimmung. Das Truxon ist also eine *trans*-Form A, zu der eine *cis*-Form B vorhanden sein muß, die vielleicht sehr labil ist.



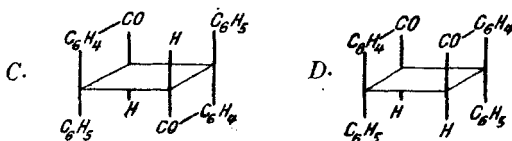
Die Molekulargröße des Truxons, die von Liebermann<sup>2)</sup> zu  $(C_9H_6O)_3$  angenommen war, ist von Manthey<sup>3)</sup> mit großer Wahrscheinlichkeit zu  $(C_9H_6O)_2$  bestimmt worden, weil ein Reduktionsprodukt desselben, das sogen. »Dihydro-truxon«, nur die doppelte und nicht die dreifache Formel besitzt. Wir haben einen direkten Beweis für die doppelte Molekulargröße  $C_{18}H_{12}O_2$  auf folgendem Wege erbracht. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Truxon entsteht eine Verbindung, die Liebermann<sup>4)</sup> wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Natronlauge für ein Oxim-anhydrid ansah. Dies ist ein Irrtum, die Verbindung ist das Oxim selbst. Die angebliche Unlöslichkeit des »Oxim-anhydrids« in Lauge beruht auf der Bildung eines schwer löslichen Alkalisalzes des Oxims; löst man letzteres in wenig Lauge unter Zusatz von Alkohol, so entsteht eine auch auf Zusatz von Wasser klar bleibende Lösung des Natriumsalzes, das erst durch sehr viel Wasser hydrolytisch gespalten wird. Der mit Hilfe von

<sup>1)</sup> B. 22, 784 [1889]; 31, 2095 [1898].

<sup>2)</sup> B. 23, 319 [1890]. <sup>3)</sup> B. 33, 3082 [1900]. <sup>4)</sup> B. 23, 320 [1890].

Dimethylsulfat leicht erhältliche Dimethyläther des Truxone oxims zeigt nach der Molekulargewichtsbestimmung nach Landsøberger in Benzol die Molekulargröße  $C_{18}H_{12}(N.OCH_3)_2$ , womit wohl endgültig die Molekulargröße des Truxons zu  $C_{18}H_{12}O_2$  bestimmt ist.

Trotz der vergeblichen Versuche, ein zweites (*cis*-)Truxon aufzufinden, war die Existenz einer solchen Verbindung nicht von der Hand zu weisen, und es ist uns nun tatsächlich geglückt, zwei stereoisomere phenylierte Truxone aus  $\beta$ -Phenyl-zimtsäure darzustellen, die durch die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure daraus entstehen, also unter gleichzeitiger Polymerisation und Kondensation, und die sich wie eine *cis*- und *trans*-Verbindung verhalten. Ob sie sich von der Truxillsäure- oder Isotruxillsäure-Reihe ableiten, hat sich bisher nicht entscheiden lassen; wir neigen dazu, sie der ersteren Reihe zuzuweisen, weil aus der Isoreihe bisher überhaupt kein Truxon erhältlich gewesen ist, und erteilen ihnen folgende Formeln:



Wir bezeichnen die beiden Diphenyl-truxone wegen einer gewissen Ähnlichkeit mit dem Verhalten von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Truxillsäure vorläufig als  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Diphenyl-truxon und erteilen mit Vorbehalt der  $\alpha$ -Verbindung (Schmp. 253°), die die schwerer lösliche und höher schmelzende ist, die *trans*-Formel C, der leichter löslichen und niedriger schmelzenden  $\gamma$ -Verbindung (Schmp. 224°) die *cis*-Formel D, obwohl die  $\gamma$ -Truxillsäure ja wahrscheinlich einem andern Bilde entspricht. Wie die leichter lösliche  $\gamma$ -Truxillsäure durch bloßes Erhitzen in die schwerer lösliche  $\alpha$ -Säure übergeht, so wandelt sich auch das  $\gamma$ -Diphenyl-truxon durch Erhitzen vollständig in die  $\alpha$ -Form um, und ebenso der zugehörige Kohlenwasserstoff, das  $\gamma$ -Diphenyl-truxan (Schmp. 169—171°) in das  $\alpha$ -Diphenyl-truxan (Schmp. 202°). Die beiden letzten Verbindungen konnten aus den Diketonen nach der Reduktionsmethode von Wolff<sup>1)</sup> mittels Hydrazin und Natriumäthylat gewonnen werden. Bei der Reduktion der Diketone zu den zugehörigen Carbinolen wurde indessen stets nur eine Verbindung, das  $\alpha$ -Diphenyl-truxandiol, erhalten, das  $\gamma$ -Diphenyl-truxandiol lagert sich bei seiner Entstehung sowohl in saurer, wie in alkalischer Lösung sofort in die  $\alpha$ -Verbindung um.

<sup>1)</sup> A. 394, 86 [1912].

Diese Umlagerung eines ganzen Ringkomplexes, der selbst an einen Ring gebunden ist, ist, soviel wir sehen, das erste Beispiel für einen derartigen Vorgang im Gebiet der *cis-trans*-Isomerie bei ringförmigen Verbindungen.

Eine Entscheidung, ob die obige Formel *C* der  $\alpha$ -Verbindung und die Formel *D* der  $\gamma$ -Verbindung zuzuerteilen ist, könnte sich auch hier treffen lassen, wenn es gelänge, die eine der beiden inaktiven Formen in optische Antipoden zu spalten. Die relativ asymmetrischen Kohlenstoffatome der Truxillsäuren sind durch die Truxon-Bildung zu wirklichen asymmetrischen Kohlenstoffatomen geworden, und die *trans*-Form *C* stellt hier die intramolekulare inaktive Form dar, die *cis*-Form *D* die inaktive Racemform. Der Versuch sollte mit den zugehörigen Carbinolen, den Truxandiolen, durch Veresterung mit einer optisch aktiven Säure ausgeführt werden, scheiterte aber an der Unmöglichkeit, das  $\gamma$ -Diphenyl-truxandiol zu erhalten.

### Versuche.

#### Belichtung von *allo*-Zimtsäure (Schmp. $68^{\circ}$ ).

1. An der Quarzlampe. 2.2 g *allo*-Zimtsäure wurden fein gepulvert drei Tage lang an der Quarzlampe unbedeckt belichtet. Die Säure, wenig gefärbt, wurde danach mit Benzol kalt ausgezogen, wobei 0.25 g zurückblieben. Diese Menge, aus wenig Eisessig umkrystallisiert, schmolz bei  $206-207^{\circ}$  und gab mit reiner  $\beta$ -Isotruixillsäure keine Depression.  $\alpha$ -Truxillsäure war nicht nachweisbar.

2. Im Sonnenlicht. 40 g *allo*-Zimtsäure wurden zwischen gewöhnlichen Glasplatten, die in Holzrahmen eingespannt waren, 4 Wochen im Hochsommer auf dem Dach des Instituts bei guter Sonne belichtet. Die danach ziemlich bräunlich gefärbte, stark nach Benzaldehyd riechende Masse wurde mit 200 ccm angewärmten Benzols ausgezogen. Der ungelöst gebliebene Rückstand (26 g = 65 %) schmolz, abgepreßt, bei  $201-202^{\circ}$ , aus Benzol + wenig Eisessig umkrystallisiert, scharf bei  $206-207^{\circ}$ . Aus der Benzollösung fiel beim Einengen wenig stabile Zimtsäure vom Schmp.  $133^{\circ}$  aus, schließlich reichlichere Mengen von *allo*-Zimtsäure. Es war also nur  $\beta$ -Isotruixillsäure, keine  $\alpha$ -Truxillsäure entstanden.

Bei einem im Spätsommer bei sehr schlechter Sonnenbeleuchtung vorgenommenen Versuch wurde aus 108 g *allo*-Säure überhaupt keine Truxillsäure mehr erhalten.

Bei einem weiteren, mit 60 g *allo*-Säure vorgenommenen Versuch, wurden aus der vom 1. August bis 1. Oktober belichteten Säure nur 13 g benzolunlösliche Truxillsäure gewonnen, die, da sie sich in einem Gemisch von



Benzol und Eisessig (20:3) glatt löste, keine  $\alpha$ -Truxillsäure enthielt, aber durch etwas *trans*-Zimtsäure verunreinigt war.

Dagegen wurde bei einer vom 8. Juli bis 1. Oktober dauernden Belichtung von 47 g *allo*-Zimtsäure, die danach mit 250 ccm Benzol ausgezogen wurde, ein darin unlöslicher Rückstand von 24 g erhalten, der aus  $\alpha$ -Truxillsäure und  $\beta$ -Isotruixillsäure bestand. Die Trennung gelang auf Grund der Beobachtung, daß  $\alpha$ -Truxillsäure in einem warmen Gemisch von Benzol + Eisessig (20:3) ungelöst bleibt, während  $\beta$ -Isotruixillsäure darin löslich ist. Die  $\alpha$ -Säure hatte sofort fast den richtigen Schmp.  $288^{\circ}$  ( $285^{\circ}$ )<sup>1)</sup>, die aus dem Gemisch auskrystallisierende  $\beta$ -Isosäure schmolz bei  $206$ – $207^{\circ}$ . Die Schmelzpunkte wurden durch Mischproben mit ganz reinen Säuren kontrolliert. Der Firma E. Merck in Darmstadt sind wir für die Überlassung der reinen Säuren, sowie eines beträchtlichen Quantums eines hochwertigen Truxillsäure-Gemisches zu lebhaftem Danke verpflichtet. Die Menge der  $\alpha$ -Truxillsäure in dem obigen Rückstand betrug etwa 7 g.

#### Belichtung von $\beta$ -Isotruixillsäure und $\alpha$ -Truxillsäure.

Nicht ohne Interesse ist, daß auch  $\beta$ -Isotruixillsäure, ebenso wie  $\alpha$ -Truxillsäure, unter bestimmten Bedingungen wieder depolymerisiert wird. 5 g  $\beta$ -Isosäure wurden als Natriumsalz in Lösung in Quarzgläsern an der Quarzlampe drei Tage lang belichtet, danach filtriert, angesäuert und abgesogen. Die ausgefallene Säure wurde mit heißem Wasser ausgezogen und dieser Auszug, sowie die erste Mutterlauge mit Äther ausgeschüttelt. In den Äther gingen 0.52 g einer bald erstarrenden, öligen Säure, die mit Petroläther ausgezogen wurde. Ungelöst blieb etwas *trans*-Zimtsäure vom Schmp.  $132^{\circ}$ ; der Rückstand der Petrolätherlösung wurde in Benzol mit etwas Anilin versetzt und ergab bald das schwerlösliche Anilinsalz der *allo*-Zimtsäure vom Schmp.  $81$ – $82^{\circ}$ . Es war hierbei weit mehr *cis*- als *trans*-Zimtsäure entstanden.

$\alpha$ -Truxillsäure, genau so belichtet, ergab mit Sicherheit etwas Zimtsäure neben sehr geringen Mengen von vielleicht *allo*-Zimtsäure. Eine geringe Menge einer niedriger als  $\alpha$ -Truxillsäure schmelzenden Substanz, vielleicht  $\gamma$ -Truxillsäure (?), bedarf noch genauerer Untersuchung.

Polymerisationsversuche mit Crotonsäure, Fumarsäure,  $\beta$ -Phenyl-zimtsäure,  $\beta$ -Methyl-zimtsäure und *cis*- wie *trans*-*p*-Methoxy-zimtsäure im Sonnenlicht blieben, bis auf die  $\beta$ -Methyl-zimtsäure, bisher ohne Erfolg. Letztere (Schmp.  $97.5^{\circ}$ ) ergab eine bei  $217$ – $218^{\circ}$  schmelzende Dimethyl-truxillsäure,

<sup>1)</sup> Der Schmelzpunkt der  $\alpha$ -Truxillsäure ist fast überall zu niedrig angegeben, er liegt bei der ganz reinen Säure nicht bei  $278^{\circ}$ , sondern bei  $285^{\circ}$ .

die in Benzol sehr schwer löslich ist und nach der Molekulargewichtsbestimmung in absolutem Alkohol die Formel  $(C_{10}H_{19}O_2)_2$  besitzt.

0.3095 g Sbst.: 9.04 g Alkohol, Siedepunkterhöhung 0.130°.

Mol.-Gew. Ber. 324. Gef. 302.

#### ( $\alpha$ -)Truxon.

Da die Darstellung des Truxons aus  $\alpha$ -Truxillsäure mit rauchender Schwefelsäure nach Liebermann<sup>1)</sup> nur höchstens eine Ausbeute von 25 % ergibt, so haben wir ihr Chlorid<sup>2)</sup> der Friedel-Crafttsschen Synthese unterworfen und dabei bessere Erfolge erzielt. Man löst das Chlorid vom Schmp. 125° in Schwefelkohlenstoff, versetzt nach und nach mit der gleichen Menge Aluminiumchlorid und überläßt das Produkt anfangs in der Kälte sich selbst, später unter Erwärmen auf dem Wasserbade, wobei die entwickelte Salzsäure abgesogen wird. Nach etwa zwei Tagen wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der Kolbeninhalt nacheinander mit Salzsäure und Natronlauge behandelt, wobei ein bräunlich-weißer Rückstand hinterblieb, der, aus Eisessig umkrystallisiert, reines Truxon vom Schmp. 293° ergab (Ausbeute 40–45 %).

#### Truxon-dioxim.

Weit besser als nach Liebermann erhält man das Oxim, wenn man 0.6 g Truxon mit 1 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in 75 ccm Eisessig zwölf Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei fällt das Oxim in reichlicher Menge aus. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, löst sich aber leicht in alkoholischer Natronlauge und kann durch Essigsäure daraus in Form feiner Nadelchen wieder gefällt werden. Ausbeute 0.55 g. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 300°.

0.0953 g Sbst.: 7.9 ccm N (23°, 755 mm).

$C_{18}H_{14}O_2N_2$ . Ber. N 9.7. Gef. 9.49.

Durch vorsichtiges Methylieren des Oxims in der alkoholisch-alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat erhält man nach Abdunsten des Alkohols leicht den Dimethyläther des Oxims, der, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 214° schmilzt und in Benzol, Alkohol und Äther löslich ist.

0.1021 g Sbst.: 7.4 ccm N (11°, 760 mm).

$C_{20}H_{18}O_2N_2$ . Ber. N 8.8. Gef. N 8.7.

0.2309 g in 15.95 g Benzol, Siedepunkterhöhung 0.125°.

Mol.-Gew. Ber. 318. Gef. 307.

<sup>1)</sup> B. 22, 784 [1889].

<sup>2)</sup> Liebermann und Drory, B. 22, 682 [1889].

$\gamma$ -Truxillsäure konnte auf keine Weise in ein Truxon verwandelt werden, weder durch Behandeln mit Schwefelsäure der verschiedensten Konzentration, noch durch Anwendung von rauchender Säure bis zu 20% Anhydridgehalt. Entweder es wurde unveränderte  $\gamma$ -Säure zurückgewonnen, oder es bildete sich eine lösliche Sulfonsäure, ebenso beim Schmelzen mit wasserfreier Oxalsäure. Beim Behandeln des  $\gamma$ -Truxillsäurechlorids mit Aluminiumchlorid wurde bei mehrtägiger Einwirkung gewöhnliches  $\alpha$ -Truxon gebildet.

$\beta$ - und  $\delta$ -Isotruxillsäure wurden beim Behandeln mit Schwefelsäure verschiedenster Stärke unverändert zurückerhalten oder in lösliche Sulfonsäure übergeführt. Ein Truxon konnte bisher nicht erhalten werden.

### Die Diphenyl-truxone.

Zur Gewinnung dieser beiden stereoisomeren Ketone braucht man nicht von der  $\beta$ -Phenyl-zimtsäure ausgehen, sondern kann sich bequemer der  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-hydrozimtsäure bedienen. Wir stellten diese Säure nach den Angaben von Rupe und Busolt<sup>1)</sup> dar, denen wir nichts hinzuzufügen haben (Schmp. 212°). Die Säure wurde, fein gepulvert, in einem eisgekühlten Mörser mit rauchender Schwefelsäure von 20-proz. SO<sub>3</sub>-Gehalt innig verrieben und ca. eine Stunde, von Zeit zu Zeit wieder abgekühlt, im Exsiccator stehen gelassen. Danach wurde der Mörserinhalt ungefähr 6 Stunden der feuchten Luft ausgesetzt und dann auf Eis gegossen. Die vorher dunkelgrüne Lösung nahm nun nach dem Erstarren eine intensiv gelbe Farbe an, die von einer gelben Beimengung herrührt, welche wir auf keine Weise in reinem Zustande erhalten konnten (Phenylindon?). Der Niederschlag wurde mehrmals mit Soda digeriert, ausgewaschen, getrocknet und im Soxhlet-Apparat mit 80-proz. Alkohol ausgezogen, der die gelbe Substanz entfernt. Der schmutzig-weißliche Rückstand (vom Schmp. 190–200°) (3.2 g aus 4.3 g Rohprodukt) läßt sich durch fraktionierte Krystallisation mittels Aceton oder reinem Alkohol + Essigsäure in die beiden Diketone zerlegen, von denen die  $\alpha$ -Verbindung schwerer löslich ist.

$\alpha$ -Diphenyl-truxon krystallisiert in schönen derben, farblosen, großen Säulen, aus Essigester in breiten scharf abgeschnittenen Platten vom Schmp. 253°. Außer in Aceton und Alkohol ist es löslich in Eisessig, schwerer in Chloroform, Benzol, Äther, Ligroin. Es ist vollständig beständig gegen Permanganat und kann daher auch von der gelben Beimengung durch dieses Oxydationsmittel befreit werden. 100 Tle. Aceton lösen bei 20° 0.9115 g des Diketons. Mit alkoholischer Natronlauge übergossen, löst es sich teilweise mit gelber

<sup>1)</sup> B. 40, 4539 [1907].

Farbe auf, offenbar unter Enolisierung, denn die gelbe Lösung ist gegen Permanganat unbeständig. Setzt man Salzsäure hinzu, so tritt wieder Entfärbung und allmählich Ausfällung ein.

0.1509 g Sbst.: 0.4818 g CO<sub>2</sub>, 0.0622 g H<sub>2</sub>O. — 0.1489 g Sbst.: 0.4781 g CO<sub>2</sub>, 0.0662 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 87.3, H 4.8.

Gef. » 87.07, 87.5, » 4.6, 4.9.

Molekulargewichtsbestimmung. 0.3641 g in 12.03 g Benzol. Siedepunkterhöhung 0.200°.

C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Mol.-Gew. Ber. 412. Gef. 403.

Von 4 weiteren Bestimmungen, deren genaue Werte leider verloren gingen, wurde die Durchschnittszahl 410 erhalten.

Das  $\gamma$ -Diphenyl-truxon ist in allen Lösungsmitteln viel leichter löslich und krystallisiert gut aus Aceton oder Alkohol, am besten aus Essigester, in derben, farblosen Säulen. Sein Schmelzpunkt liegt nach häufigem Umkrystallisieren bei 224°. Eine Mischprobe mit  $\alpha$ -Diphenyl-truxon ergab eine Depression bis auf ca. 202°. Es ist beständig gegen Permanganat. 100 Tle. Aceton lösen bei 20° 2.087 g des Diketons.

0.1199 g Sbst.: 0.3852 g CO<sub>2</sub>, 0.0531 g H<sub>2</sub>O. — 0.1035 g Sbst.: 0.3323 g CO<sub>2</sub>, 0.0427 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 87.3, H 4.8.

Gef. » 87.6, 87.5, » 4.9, 4.6.

Molekulargewichtsbestimmung. 0.3789 g in 11.02 g Benzol. Siedepunkterhöhung 0.225°.

C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Mol.-Gew. Ber. 412. Gef. 408.

Zwecks Umlagerung in das  $\alpha$ -Truxon wurde die  $\gamma$ -Verbindung etwa drei Stunden auf einem Uhrglase im Trockenschrank auf ca. 225° erhitzt. Die erhaltene braune, harzige Masse wurde durch Verreiben mit Aceton krystallinisch und schmolz direkt bei 249°, nach dem Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle bei 252°. Mit dem  $\alpha$ -Truxon gemischt, gab die Substanz keine Schmelzpunktsdepression. Der Versuch wurde noch dreimal mit demselben Erfolge wiederholt, doch konnte durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure im offenen Gefäß keine Umlagerung erzielt werden.

Das  $\alpha$ -Diphenyl-truxon konnte bisher nicht in die  $\gamma$ -Verbindung umgelagert werden.

#### Oxime der $\alpha$ -Verbindung.

Die Ketonnatur der beiden Truxone wurde durch die Darstellung zunächst der Oxime bewiesen. Hierbei zeigte sich, daß die zweite Ketogruppe viel schwerer reagiert, eine Eigenschaft, die auch bei allen anderen Derivaten beobachtet wurde. Theoretisch sind von

jedem der beiden Diphenyl-truxone je zwei Monoxime und je drei Dioxime möglich, genau wie beim Benzil, doch ist es uns trotz monatelanger Versuche nicht geglückt, mehr als je ein Monoxim und ein Dioxim darzustellen. Auch vom Phenanthrenchinon ist von den verschiedenen Dioximen bisher nur ein einzigstes erhalten worden<sup>1)</sup>. Die Oxime des stabilen  $\alpha$ -Diphenyl-truxons ließen sich weit besser gewinnen, als die der  $\gamma$ -Verbindung, bei der sich meist Gemische von Mono- und Dioxim bildeten, sowie vielleicht Umlagerungsprodukte in die  $\alpha$ -Form, die den Schmelzpunkt sehr herabdrückten und erst durch langwieriges Umkrystallisieren aus Alkohol und Aceton getrennt werden konnten.

[ $\alpha$ -Diphenyl-truxon]-monoxim,  $C_{30}H_{20}O:N.OH$ , entsteht, wenn man  $\alpha$ -Diphenyl-truxon mit etwas mehr als der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins in alkoholischer Suspension zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach etwa einer halben Stunde entsteht klare Lösung, aus der dann das Monoxim durch Wasser fällbar ist. Durch öfteres Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder Aceton erhält man langgestreckte, sechseckige Krystalle vom Schmp.  $273.5^\circ$ , löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform. Auch in alkoholisch-alkalischer Lösung ist das Monoxim darstellbar.

0.1058 g Sbst.: 3 ccm N ( $20^\circ$ , 757 mm). — 0.0970 g Sbst.: 2.8 ccm N ( $21^\circ$ , 756 mm).

$C_{30}H_{21}O_2N$ . Ber. N 3.27. Gef. N 3.29, 3.33.

Der Methyläther dieses Oxims, mit Dimethylsulfat darges tellt bildet weiße, zarte Nadelchen vom Schmp.  $208^\circ$ , leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

[ $\alpha$ -Diphenyl-truxon]-dioxim,  $C_{30}H_{20}(:N.OH)_2$ , bildet sich aus dem Diketon durch Erhitzen in alkoholischer Lösung mit der dreifachen Menge salzsauren Hydroxylamins und der äquivalenten Menge Kalilauge während einer ganzen Woche, oder weniger rein aus dem Monoxim in alkalischer Lösung mit stark überschüssigem Hydroxylamin bei 30-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade. Nach häufigem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bildet es zarte Nadelchen und schmilzt bei  $262^\circ$ . Es löst sich in heißem Benzol, Chloroform und Alkohol, leicht in Äther, Essigsäure und Aceton. Nirgends fand sich, trotz des anfangs oft beobachteten tiefen Schmelzpunkts, ein zweiteres Isomeres.

0.1280 g Sbst.: 6.4 ccm N ( $22^\circ$ , 756 mm). — 0.1074 g Sbst.: 6 ccm N ( $23^\circ$ , 756 mm).

$C_{30}H_{22}O_2N_2$ . Ber. N 6.3. Gef. N 5.98, 6.4.

#### Oxime des $\gamma$ -Diphenyl-truxons.

Die Reindarstellung des Monoxims wie des Dioxims machte hier besondere Schwierigkeiten, weil die Schmelzpunkte durch Beimengun-

<sup>1)</sup> Auwers und V. Meyer, B. 22, 1985 [1889].

gen stark herabgedrückt werden, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol nicht entfernt werden konnten. Erst bei Verwendung von Aceton als Lösungsmittel konnten die reinen Oxime erhalten werden.

[ $\gamma$ -Diphenyl-truxon]-monoxim,  $C_{30}H_{20}O:N.OH$ , entsteht durch 24-stündiges Kochen von  $\gamma$ -Diphenyl-truxon (1 g) mit 0.5 g  $NH_2.OH$ ,  $HCl$  und 1–2 Tropfen konzentrierter Salzsäure in alkoholischer Lösung oder durch 12-stündiges Stehenlassen des Diketons mit einer alkoholisch-alkalischen Hydroxylaminlösung. Die durch Wasser oder durch verdünnte Essigsäure ausgefällte Substanz schmolz anfangs meist sehr niedrig, oft bei 150–160°, der Schmelzpunkt stieg nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol und dann aus Aceton auf 235°, wo er stehen blieb. Das Monoxim bildet feine, konzentrisch gruppierte Nadelchen und löst sich in Aceton, Benzol, Alkohol und Chloroform. Aus 1.5 g des Truxons wurden nur 0.3 g reines Monoxim gewonnen; aus den Mutterlaugen war ein einheitlicher zweiter Körper auf keine Weise gewinnbar.

0.1027 g Subst.: 3 ccm N (14°, 743 mm). -- 0.1785 g Subst.: 4.5 ccm N (12°, 764 mm).

$C_{30}H_{21}O_2$  Ber. N 3.27. Gef. N 3.39, 3.03.

Der Monomethyläther bildet zarte kleine Kryställchen vom Schmp. 170°.

Das [ $\gamma$ -Diphenyl-truxo]-dioxim erhält man durch 50–60-stündiges Kochen des  $\gamma$ -Truxons (3 g) mit 3 g  $NH_2.OH$ ,  $HCl$  und 2.6 g  $KOH$  in alkoholischer Lösung. Man fällt dann das Dioxim mit viel Wasser und behandelt das anfangs bei 90–120° schmelzende Produkt zunächst mit Alkohol, wobei etwas Monoxim in Lösung geht. Der ungelöste Anteil, aus Aceton krystallisiert, bildet breite, scharf abgeschnittene Nadeln (unter dem Mikroskop) vom Schmp. 270.5–271°. Mischproben mit dem bei 273° schmelzenden  $\alpha$ -Monoxim und dem bei 262° schmelzenden  $\alpha$ -Dioxim ergaben starke Depressionen von 28–30°. Das  $\gamma$ -Dioxim löst sich in heißem Aceton, Benzol, Äther, heißer Essigsäure, schwer in heißem Alkohol.

0.0657 g Subst.: 3.5 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{30}H_{22}O_2N_2$ . Ber. N 6.3. Gef. N 6.18.

Beim Erhitzen des  $\gamma$ -Monoxims in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Hydroxylamin wurde ein Dioxim erhalten, das aus Alkohol umkrystallisiert, konstant bei 247° schmolz und anfangs für ein stereoisomeres Dioxim angesehen wurde, aber die Mischprobe mit dem  $\gamma$ -Dioxim vom Schmp. 271° ergab keine Depression, und beim Umkrystallisieren aus Aceton wurde leicht der Schmp. 271° erhalten. Eine Umlagerung durch Aceton erscheint nicht sehr wahrscheinlich.

Die Entoximierung der Monoxime gelang merkwürdigerweise sehr leicht durch bloßes Erhitzen der beiden Verbindungen mit absolutem Alkohol im Rohr auf 100° (10–12 Stunden). Es wurden in beiden Fällen nach dem Umkrystallisieren aus Aceton die reinen Diketone erhalten, wie durch Mischprobe und durch das Fehlen von

Stickstoff erwiesen wurde. Bei Gegenwart von Salzsäure wurde das  $\alpha$ -Monoxim in eine sehr niedrig schmelzende Verbindung (90°) umgewandelt (Isoxim?), das  $\gamma$ -Monoxim verharzte dabei gänzlich, ebenso wie das  $\gamma$ -Dioxim.

#### Phenylhydrazone der Diphenyl-truxone.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Diphenyl-truxone konnten bisher nur Monohydrazone als wohlcharakterisierte Verbindungen erhalten werden. Sie entstehen beide durch mehrstündiges Erhitzen der Diketone mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylhydrazin in Eisessiglösung auf dem Wasserbade.

Das [ $\alpha$ -Diphenyl-truxon]-monophenylhydrazon wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und bildet gelbliche Krystalle vom Schmp. 153—154°, ist in Äther und Benzol leicht löslich, schwerer in Alkohol.

0.0660 g Sbst.: 3.2 ccm N (15°, 742 mm).

$C_{26}H_{26}ON_2$ . Ber. N 5.5. Gef. N 5.6.

Das  $\gamma$ -Phenylhydrazon, aus Benzol + Petroläther umkrystallisiert, schmilzt bei 128—129°.

0.0873 g Sbst.: 4.2 ccm N (18°, 756 mm).

$C_{26}H_{26}ON_2$ . Ber. N 5.5. Gef. N 5.6.

#### Reduktion der Diphenyl-truxone.

##### $\alpha$ -Diphenyl-truxandiol.

Bei dem Versuche, die Diketone nach dem sonst so brauchbaren Verfahren von Clemmensen<sup>1)</sup> zu Kohlenwasserstoffen zu reduzieren, zeigte sich, daß die Reduktion — ausnahmsweise — in keinem Falle bis zu diesen vorschreitet, sondern stets bei der Bildung der sekundären Alkohole Halt macht, die auch ebenso durch Natriumamalgam mit und ohne Essigsäure, Zink und Eisessig, Zink und Kalilauge erhalten werden können. Die labile Natur des  $\gamma$ -Truxons trat hier besonders auffällig in die Erscheinung, denn es gelang nicht ein einziges Mal, des  $\gamma$ -Truxandiols habhaft zu werden, da es sich stets sofort in das  $\alpha$ -Diol umlagerte. Da das  $\gamma$ -Diketon weder durch Kalilauge noch durch Salzsäure allein eine Umlagerung in das  $\alpha$ -Diketon erfährt, so muß man dem Wasserstoff neben der reduzierenden auch noch eine die Umlagerung beschleunigende katalytische Wirkung zusprechen, und man wird an die geistreichen Versuche Skraups erinnert, die Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure durch Resonanzerscheinungen zu erklären. Es könnte also sein, daß das

<sup>1)</sup> B. 46, 1837 [1913]; 47, 51, 681 [1914].

Auftreten der einen Reaktion, der Carbinolbildung, gleichsam katalytisch das einer anderen, der Umlagerung, veranlaßt. Ähnliches wurde auch bei der Umwandlung der Diketone in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe beobachtet, wenn es dort auch noch gelang, etwas des labilen Truxans zu fassen.

Das  $\alpha$ -Diphenyl-truxandiol,  $C_{30}H_{22}(OH)_2$ , erhält man, wenn man 1 g  $\alpha$ -Diphenyl-truxon in alkoholischer Lösung mit etwa 6 g amalgamiertem Zink unter zeitweiser Zugabe von roher Salzsäure 14 Stunden über freier Flamme rückfließend erhitzt. Aus der filtrierten Lösung wurde dann der Alkohol weggekocht und das ausfallende Carbinol aus Alkohol umkrystallisiert. Aus Aceton erhält man es in stark lichtbrechenden, säulenförmigen Krystallen, die bei  $234.5^\circ$  schmelzen. Es ist leicht löslich in Benzol, Äther und Aceton, schwer in Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Eisessig, kaum in Petroläther. Gegen Permanganat ist es beständig.

0.0751 g Sbst.: 0.2379 g  $CO_2$ , 0.0408 g  $H_2O$ . — 0.0631 g Sbst.: 0.1999 g  $CO_2$ , 0.0322 g  $H_2O$ .

$C_{30}H_{24}O_2$ . Ber. C 86.5, H 5.7.

Gef. » 86.39, 86.4, » 6.0, 5.71.

Durch Reduktion des Diketons mittels Zinkstaubs und Kalilauge in alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur ließ sich dieselbe Verbindung erhalten, doch entstand daneben eine ölige gelbe Verunreinigung.

Durch Behandeln des Truxandiols mit Pyridin und Acetanhydrid kann man je nach der Dauer des Erhitzens ein Mono- oder Diacetat erhalten, doch wurde ersteres nicht ganz rein erhalten. Die erstere Verbindung, das [ $\alpha$ -Diphenyl-truxandiol]-monoacetat, entsteht bei 3-stündigem Erhitzen von 0.5 g des Diols mit 1.2 g Essigsäureanhydrid und 9 g Pyridin und bildet schöne, derbe Krystalle vom nicht ganz scharfen Schmp.  $235-237^\circ$ . Nach der Analyse enthält der Körper vielleicht eine kleine Bemengung des Diacetats.

0.1124 g Sbst.: 0.3445 g  $CO_2$ , 0.0561 g  $H_2O$ .

$C_{32}H_{24}O_3$ . Ber. C 84.2, H 5.2.

Gef. » 83.59, » 5.5.

Das [ $\alpha$ -Diphenyl-truxandiol]-diacetat bildet sich bei 16-stündigem Erhitzen der Komponenten mit dem Monoacetat. Das mit Wasser ausgefällte, etwas harzige Produkt wurde auf Ton getrocknet, mit Petroläther digeriert und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag schließlich bei  $215-216^\circ$ . Aus Aceton erhält man derbe quadratische, stark lichtbrechende Krystalle, die leicht löslich sind in Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Alkohol, Aceton und Petroläther.

0.0479 g Sbst.: 0.1440 g  $CO_2$ , 0.0232 g  $H_2O$ . — 0.0566 g Sbst.: 0.1693 g  $CO_2$ , 0.0292 g  $H_2O$ .



$C_{34}H_{28}O_4$ . Ber. C 81.6, H 5.6.  
Gef. » 81.9, 81.6, » 5.4, 5.8.

$\alpha$ - und  $\gamma$ -Diphenyl-truxan.

Die Reduktion der Diketone zu den zugehörigen Kohlenwasserstoffen, die entsprechend Diphenyl-truxane genannt werden, gelingt nach der vortrefflichen Methode von Wolff mittels Hydrazins und Natriumäthylats. Während durch Erhitzen des  $\alpha$ -Diketons mit den Komponenten auf  $200^\circ$  glatt das  $\alpha$ -Truxan entstand, bildete sich bei dem  $\gamma$ -Diketon erst das Dihydrazon, das durch weiteres Erhitzen mit Natriumäthylat in das Truxan überging, allerdings dabei teilweise eine Umlagerung zum  $\alpha$ -Truxan erlitt.

$\alpha$ -Diphenyl-truxan wurde erhalten durch 20-stündiges Erhitzen von 0.5 g  $\alpha$ -Diphenyl-truxon mit 1.5 g Hydrazinhydratlösung (von 50 %) und 0.1–0.2 g Natrium, in 7.5 ccm absolutem Alkohol gelöst, im Autoklaven auf  $200^\circ$ . Nach dem Erkalten wurde die alkoholische Lösung filtriert und mit Wasser versetzt und das ausgefällte Truxan aus Essigester mehrfach umkrystallisiert, wobei morgensternähnliche Krystalle vom Schmp.  $201\text{--}202^\circ$  erhalten wurden. Aus Aceton erhält man feine Krystallsäulen. Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, etwas schwerer in Aceton Alkohol, Essigsäure und Xylol.

0.0945 g Sbst.: 0.3250 g  $CO_2$ , 0.0520 g  $H_2O$ .

$C_{30}H_{24}$ . Ber. C 93.8, H 6.2.

Gef. » 93.79, » 6.15.

Bei der Reduktion des  $\gamma$ -Diketons wurden dieselben Mengenverhältnisse in Anwendung gebracht und ebenso erhitzt. Aus der alkoholischen Lösung fielen allmählich kleine Kryställchen aus, die nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp.  $254^\circ$  besaßen und sich als das Dihydrazon des  $\gamma$ -Diphenyl-truxons erwiesen.

0.0435 g Sbst.: 4.6 ccm N ( $12^\circ$ , 763 mm).

$C_{30}H_{24}N_4$ . Ber. N 12.7. Gef. N 12.7.

Bei weiterem 20-stündigem Erhitzen des Dihydrazons mit Natriumäthylat auf  $200^\circ$  bildete sich jetzt das Truxan, das aber zum größeren Teil aus der  $\alpha$ -Form vom Schmp.  $201\text{--}202^\circ$  bestand. Geringe Mengen der  $\gamma$ -Verbindung fanden sich in der Mutterlauge, die gesammelt und wiederholt aus Alkohol oder Aceton umkrystallisiert, nicht ganz scharf bei  $169\text{--}171^\circ$  schmolzen. Eine vollständigere Reinigung gelang wegen der zu geringen Menge nicht, doch bewies die Umlagerung in das  $\alpha$ -Truxan das Vorliegen der labilen Form.

0.0521 g Sbst.: 0.1788 g  $CO_2$ , 0.0285 g  $H_2O$ .

$C_{30}H_{24}$ . Ber. C 93.8, H 6.2.

Gef. » 93.6, » 6.1.

Das  $\gamma$ -Diphenyl-truxan bildet feine Kryställchen, mäßig löslich in Alkohol und Aceton. Erhitzt man es etwas über seinen Schmelzpunkt, so lagert es sich bei 3-stündigem Erhitzen unvollständig, bei 5-stündigem Erhitzen so gut wie vollständig in die  $\alpha$ -Verbindung um. Man erhält auf dem Uhrglase eine harzige Masse, die beim Behandeln mit wenig Xylol einen weißlichen Rückstand hinterläßt, der aus Aceton umkrystallisiert, sofort bei  $202^{\circ}$  schmolz und mit dem  $\alpha$ -Diphenyl-truxan keine Schmelzpunktniedrigung gab.

Rostock, April 1919.

**138. Wilhelm Traube, J. Hoerenz und F. Wunderlich:  
Über Fluor-sulfonsäure, Fluor-sulfonate und Sulfurylfluorid <sup>1)</sup>.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. April 1919.)

In einer vor etwa sechs Jahren veröffentlichten Arbeit wurde von dem einen<sup>2)</sup> von uns gezeigt, daß bei der Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Ammoniumfluorid ein wohl charakterisiertes Salz der Zusammensetzung  $(\text{NH}_4)\text{SO}_3\text{F}$  entsteht, das Ammoniumsalz der von Thorpe und Kirmann entdeckten Fluor-sulfonsäure,  $\text{HSO}_3\text{F}$ .

Das Salz unterscheidet sich von den analog zusammengesetzten Salzen der Chlor-sulfonsäure<sup>3)</sup> durch seine sehr viel größere Beständigkeit gegen Wasser; es wird von diesem nicht wie die Chlorsulfonate momentan unter Bildung von Halogenwasserstoff und Schwefelsäure zerlegt, sondern löst sich darin, ohne Zersetzung zu erleiden, und läßt sich aus heißem Wasser sogar umkrystalli-

<sup>1)</sup> Die hier mitgeteilten Versuche sind zum größten Teil bereits vor dem August 1914 ausgeführt worden. Mein damaliger Mitarbeiter Joachim Hoerenz meldete sich sogleich nach Ausbruch des Krieges als Freiwilliger und war nach erfolgter Ausbildung Teilnehmer an zahlreichen Kämpfen an der West- und Ostfront. Von Anfang Mai 1915 an machte er die große Offensive gegen die Russen mit und fiel im August bei Lublin als Opfer des Krieges. Die ihn kannten, betrauern in dem so früh Dahingerafften einen lebenswerten Menschen und begabten Jünger unserer Wissenschaft, von welchem für die Chemie gewiß wertvolle Leistungen zu erwarten gewesen wären.

W. T.

<sup>2)</sup> B. 46, 2525 [1913].

<sup>3)</sup> Chlor-sulfonate werden nach einem Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Chloride erhalten (D. R.-P. Nr. 146690).