

der Masse 3, entsprechend dem kürzlich von Rutherford¹⁾ entdeckten Helium-Isotop, entstehen würde.

Zusammenfassung.

Durch Abscheidung des Protaktiniums aus älteren Uransalzen und dessen Aktivitätsmessung im Vergleich mit Uran wurde die Halbwertszeit des Protaktiniums bestimmt. Es ergab sich aus drei gut übereinstimmenden Versuchen der Wert rund 12000 Jahre. Dieser Wert stellt wohl eine untere Grenze dar.

Hieraus und aus dem Abzweignungsverhältnis der Aktinium-Reihe zur Uran-Reihe läßt sich die Gewichtsmenge des Protaktiniums in Uranmineralien berechnen.

Eine Tonne Uran eines beliebigen Uranminerals enthält 72 mg Gewicht Protaktinium. Die entsprechende Zahl für Radium ist 330 mg.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.

6. R. Stoermer und E. Laage: Über natürliche und künstliche Truxill- und Truxinsäuren (III).

[Mitteilung aus der organ. Abteil. des Chem. Instituts der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1920.)

Zur Bezeichnungsweise der Truxillsäuren.

Durch die Untersuchungen Liebermanns sind bekanntlich vier Säuren zugänglich geworden, die er als α -, β -, γ - und δ -Truxillsäuren bezeichnete und von denen nach seinen Arbeiten die erste und dritte der Formel A, die zweite und vierte der Formel B entsprechen sollten:



Erschlossen wurde die Konstitution der zweiten Reihe durch die reichliche Bildung von Benzil bei der Oxydation, sowie durch das Auffinden von Stilben bei der trocknen Destillation, während die Säuren A bei der Oxydation, außer Benzoessäure, kein ähnliches, die Konstitution bestimmendes Oxydationsprodukt lieferten. Diese Tatsachen sprachen zwar für die Richtigkeit der angenommenen Strukturformeln, waren aber nicht absolut beweisend. Es konnte immerhin noch möglich sein, daß beide Reihen einer und derselben Strukturformel entsprächen, und daß z. B. das Nicht-auffinden der gleichen Oxydationsprodukte bei A auf irgendwelche Einflüsse, z. B. stereochemischer Natur, zurückzuführen sei. Bei genauerer Betrachtung

¹⁾ E. Rutherford, Proc. Roy. Soc. (A) 97, 374–400 [1920].

der Stereoformeln der Truxillsäuren ergibt sich nun eine größere Anzahl von Stereoisomeren, im ganzen 11, von denen 5 der Formel A, 6 der Formel B entsprechen müssen¹⁾. Im Laufe der letzten Zeit sind nun zwei weitere Säuren hinzugekommen, die eine erhalten durch die Kalischmelze der α -Säure, von uns ε -Truxillsäure genannt, die andere durch Umlagerung von δ -Säure mittels Essigsäure-anhydrids und als ζ -Säure bezeichnet.

Stobbe²⁾ hat die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß, da nun gerade im ganzen sechs »Truxillsäuren« bekannt geworden seien, diese zusammen den sechs stereoisomeren Säuren der Formel B entsprechen könnten, und auch Stoermer und Foerster³⁾ haben diese Möglichkeit nicht von der Hand gewiesen, obwohl sie auch Gründe dagegen geltend gemacht haben. Mit der Auffindung einer neuen siebenten Säure dieser Gruppe aber (vergl. die übernächste Abhandlung, S. 96) wird der endgültige Beweis erbracht, daß eine solche Annahme den Tatsachen nicht mehr gerecht wird, und daß die obigen Formeln A und B durchaus ihre gesonderte Daseinsberechtigung haben und auch eine besondere Nomenklatur rechtfertigen. Dazu kommt, daß von den drei bisher bekannten Säuren der Formel A wegen des Fehlens *asymm.* Kohlenstoffatome keine einzige in optische Antipoden spaltbar sein kann — alle 5 theoretisch möglichen Formen sind mit ihren Spiegelbildern deckbar und identisch — und alle bisherigen Spaltungsversuche auch ergebnislos verlaufen sind⁴⁾, während in der Reihe B solche möglich und leicht ausführbar sind⁵⁾.

Diese große Zahl von Isomeren, alle weiter wie bisher durch griechische Buchstaben unterschieden, dürften das Gebiet der Truxillsäure-Chemie bald recht unübersichtlich und für den Fernerstehenden wenig einladend machen — die griechischen Buchstaben müßten schon bis zu λ verwendet werden. Stoermer und Foerster (loc. cit.) haben daher die Säuren der Formel A vorläufig als »Truxillsäuren« von denen der Reihe B, den »Isotruxillsäuren«, unterschieden. Wir möchten jetzt den letzteren Ausdruck durch den kürzeren und prägnanteren »Truxinsäuren« ersetzen⁶⁾, um die beiden Reihen als

¹⁾ Vergl. Stoermer und Foerster, B. 52, 1256 [1919].

²⁾ B. 52, 1026 [1919]. ³⁾ B. 52, 1258 Anm. 3 [1919].

⁴⁾ Hierüber wird später berichtet werden.

⁵⁾ Vergl. die folgende Abhandlung von Stoermer und Scholtz (S. 85). Die Spaltung der δ -Säure ist vor kurzem im hiesigen Institut Hrn. cand. chem. Bachér geglückt.

⁶⁾ Wir befinden uns hierbei in völliger Übereinstimmung mit Hrn. Stobbe, dem einen Bearbeiter des Truxillsäure-Gebietes, und hoffen, daß auch Hr. de Jong sich uns anschließen wird. Stoermer.

völlig von einander verschiedene Struktur-Isomere zu kennzeichnen, die gar nichts als ihre Entstehung durch Polymerisation von *cis*- und *trans*-Zimtsäure gemeinsam haben. Der Name »Isotruixillsäuren« könnte immer noch auf eine nähere Verwandtschaft hindeuten. Um nicht durch eine Änderung der bisher eingebürgerten griechischen Buchstaben völlige Verwirrung anzurichten, sollen diese beibehalten, neu aufgefundene Isomere aber durch andere Präfixe charakterisiert werden. Vielleicht dürfte es sich aber empfehlen, die griechischen Buchstaben der Truxinsäure-Reihe der Kürze wegen noch in der Weise abzuändern, daß statt β -Truxinsäure der Ausdruck »Betruxinsäure« eingeführt wird, für δ -Truxinsäure »Deltruxinsäure« und für die neue ζ -Säure »Zetruxinsäure«. Die soeben erst aufgefundene siebente Säure, die vierte der Truxinsäurereihe, haben wir entsprechend mit dem Namen »Neo-truxinsäure« belegt. (Vergl. die übernächste Abhandlung, S. 96.)

Über die Licht-Polymerisation von *trans*-Zimtsäure.

Es ist schon wiederholt der Gedanke ausgesprochen worden¹⁾, daß die aus den Nebenalkaloiden von Erythroxylon Coca abfallenden Spaltsäuren, soweit sie aus Truxin- und Truxillsäuren bestehen, ihre Entstehung in der Pflanze der Polymerisation von *cis*- oder *trans*-Zimtsäure durch das Sonnenlicht verdanken, und diese Auffassung ist durch Versuche gestützt worden, nach denen *trans*-Zimtsäure durch Sonnenbestrahlung in α -Truxillsäure, *cis*-Zimtsäure in β -Truxinsäure²⁾ übergeführt wurde. Wir haben schon vor anderthalb Jahren begonnen, die von Riiber¹⁾ zuerst ausgeführte Licht-Polymerisation von stabiler Zimtsäure noch einmal im größeren Maßstabe zu wiederholen und berichten jetzt über diese Versuche, die im Hinblick auf die von Stobbe begonnenen Arbeiten nicht weiter fortgesetzt wurden. Sie haben ergeben, daß die Polymerisation von stabiler Zimtsäure nicht bloß zu α -Truxillsäure führt, sondern daß daneben auch in kleiner Menge β Truxinsäure, sowie etwas ε -Truxillsäure entsteht. Als diese Arbeit nahezu beendet war, erschien eine kurze Abhandlung von de Jong³⁾, in der ohne Angabe näherer Bedingungen mitgeteilt wurde, daß bei Belichtung von Zimtsäure-Salzen nicht nur die genannten Säuren, sondern auch γ -Truxillsäure, δ -Truxinsäure und eine weitere Säure entstanden, von der weiter nichts als der Schmp. 230°

¹⁾ Riiber, B. 35, 2908 [1902]; Stobbe, B. 52, 670 [1919].

²⁾ Vergl. die Fußnote 1, ferner de Jong, C. 1911, II 452: R. 31, 262 [1912] und R. Stoermer und Foerster, B. 52, 1255 [1919].

³⁾ Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam; Wisk. en Natk. 27, 1424; C. 1919, III. 1000.

angegeben wurde¹⁾. Dieser Erfolg ist offenbar der größeren Intensität der Tropensonne zuzuschreiben, mit der der holländische Autor in Buitenzorg arbeiten konnte. Die Arbeit, die sich hauptsächlich mit der Trennung der einzelnen Truxill- und Truxinsäuren von Zimtsäure befaßt, gibt über die Mengen der erhaltenen Polymerisationsprodukte gar nichts an. Wir haben aus insgesamt 443 g belichteter Zimtsäure neben rund 288 g α -Truxillsäure nur 4.3 g β -Truxinsäure und 0.5 g ϵ -Truxillsäure (Hesses β Cocasäure) isolieren können, der Rest bestand aus unveränderter Zimtsäure und Verharzungsprodukten neben Benzaldehyd. Interessant ist vor allem das Auftreten von β -Truxinsäure, die sonst nur beim Belichten von *cis*-Zimtsäure, dann allerdings in großen Mengen, beobachtet wurde. Ihre Entstehung ist wohl so zu erklären, daß die stabile Zimtsäure durch das Sonnenlicht zu einem kleinen Teile in *allo*-Zimtsäure umgelagert wird, die dann für sich der Polymerisation verfällt¹⁾. Über die Zusammensetzung des aus der Cocapflanze stammenden natürlichen Truxillsäure-Gemisches vergl. weiter unten.

Der Gang der Untersuchung war in Kürze folgender: Die belichteten Säuregemische wurden mit Äther und Alkohol erschöpft, wovon die α -Säure fast völlig zurückblieb, das aus dem Äther und Alkohol hinterbleibende Gemenge wurde durch Esterifizieren in Methylester verwandelt und der Zimtsäure-methylester durch Wasserdampf-Destillation abgetrieben. Die hinterbleibenden Truxill- und Truxinester wurden im Hochvakuum destilliert und so von harzigen Verunreinigungen befreit, die Ester schließlich mit alkoholischem Kali verseift und so das schwer lösliche Kaliumsalz der β -Truxinsäure von dem leicht löslichen der ϵ -Truxillsäure getrennt. Daneben wurde noch eine ölige, nicht identifizierbare Säure beobachtet.

Im einzelnen gestaltete sich die Arbeit folgendermaßen:

Zur Verwendung kamen im ganzen 440 g Zimtsäure und zwar, da wir sie nicht auf einmal belichten konnten, zunächst 220 g, die in mehreren großen Rahmen zwischen Glasplatten auf dem Dache des Instituts vom 1. März bis 22. Mai 1919 dem Sonnenlicht ausgesetzt wurden. Diese Menge wurde danach mit 1.5 l Äther 24 Stdn. digeriert, abgenutscht und nochmals mit 1 l Äther ebenso behandelt. Sodann wurde der Rückstand mit dem doppelten seines Gewichts Alkohol ausgekocht, nach dem Erkalten abgesogen und mit Alkohol gewaschen. Der Rückstand wog 102 g und bestand aus α -Truxillsäure. Äther- und Alkohol-Lösung wurde abdestilliert, die zurückbleibende Säure wiederum auf 220 g ergänzt und erneut der Belichtung unterworfen vom 25. Mai bis 22. Juli. Hiernach wurde genau so, wie ge-

¹⁾ Vergl. dazu die folgende Abhandlung von R. Stoermer und Scholtz, S. 85.

schildert, verfahren und 112 g α -Truxillsäure erhalten, die wiedergewonnene Zimtsäure usw. wurde wieder auf 220 g aufgefüllt und zum drittenmal vom 26. Juli bis 12. November belichtet. Bei der letzten Aufarbeitung wurden nur noch 68 g α -Truxillsäure erhalten, und diese drei Mengen entsprechen wohl den Belichtungsintensitäten des Jahres. Das Reaktionsprodukt noch jedesmal stark nach Benzaldehyd. Die zuletzt erhaltenen äther- und alkohol-löslichen Säuren, zusammen 136.2 g, wurden in 500 g Methylalkohol gelöst und durch Einleiten von Salzsäuregas auf dem Wasserbade esterifiziert. Der in Wasser gegossene Ester erstarrte nach einigem Stehen, wurde dann abgesogen und in $\frac{1}{2}$ l Äther aufgenommen, wobei 2.6 g α -Truxillsäure-ester als unlöslich zurückblieben. Die ätherische Lösung wurde sodann nach Abdestillieren des Äthers der Wasserdampf-Destillation unterworfen, wobei 98.5 g Zimtsäure-ester übergingen. Aus dem Kolbenrückstand konnten mit Äther noch weitere 3.6 g α -Truxillsäure-ester abgeschieden werden. Der ätherlösliche Anteil, 25.1 g, wurde im Hochvakuum bei 1.5 mm Druck der Destillation unterworfen, nachdem wir uns vorher überzeugt hatten, daß die Ester der Truxill- und Truxinsäuren bei diesem Druck ohne Veränderung destillierbar sind¹⁾. Zunächst gingen bei 116° noch 4.5 g Zimtsäure-ester über, dann folgten von 190–245° 11.6 g eines dickflüssigen, honiggelben Esters, der Rest blieb als pechartige Masse im Kolben zurück. Die 11.6 g wurden kalt mit 6 g KOH in 110 ccm Alkohol verseift, wobei beträchtliche Mengen des sehr schwer löslichen Kaliumsalzes der β -Truxinsäure ausfielen. Gewonnen wurden hieraus 2.4 g ganz reine β -Säure vom Schmp. 209–209.5° und 1 g etwas weniger reine β -Säure. Die alkoholisch-alkalische Mutterlauge ergab nach dem Einengen und Ansäuern 4.8 g ölige Säure, die in verdünntem Methylalkohol gelöst, eine Säure vom Schmp. 160–175° auskrystallisieren ließ. Letztere, gelöst in einem Gemisch von 10 ccm Äther und 30 ccm Benzol, ergab nach teilweiser Verdunstung des Lösungsmittels federartige Krystalle vom Schmp. 184–185°, die, nochmals ebenso behandelt, 0.35 g reiner α -Truxillsäure vom Schmp. 190–190.5° lieferten (Mischprobe). Aus der methylalkoholischen Mutterlauge konnten dann noch 0.9 g β -Säure (mit Hilfe des Kaliumsalzes) und 0.15 g α -Truxillsäure gewonnen werden. Aus der benzolischen Mutterlauge hinterblieben noch einige Gramme einer öligen, nicht krystallisierenden Säure.

Von Wichtigkeit für die Technik der Isolierung von Truxinsäuren ist hiernach die Tatsache, daß die β -Truxinsäure und ebenso ihre Isomeren im Gegensatz zu den Truxillsäuren in Alkohol sehr schwer lösliche Kaliumsalze geben, die gut krystallisieren. Aus dem Kaliumsalz konnte die β -Truxinsäure in bisher kaum bekannter Reinheit vom Schmp. 209–210° gewonnen werden, ebenso übrigens auch, wie wir noch fanden, durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol + Eisessig (20:3). Eben-

¹⁾ Riiber hat übrigens schon früher α -Truxillsäure im Hochvakuum sublimiert.

falls sehr schwer löslich in Alkohol ist übrigens auch das Ammoniumsalz der β -Truxinsäure, das sich aber aus Alkohol gut umkristallisieren läßt und schön ausgebildete Nadeln vom Zersetzungspunkt 187° bildet. Man erhält die schwer löslichen Ammoniumsalze der Truxinsäuren leicht durch Einleiten von Ammoniakgas in die alkoholischen Lösungen der Säuren¹⁾.

Die Zusammensetzung des natürlichen Truxillsäure-Gemisches.

Liebermann²⁾ hat, wie bekannt, in den Roh-Truxillsäuren, die bei der Verarbeitung der Coca-Nebenalkaloide abfallen, nur zwei dimere Zimtsäuren aufgefunden: α -Truxill- und β -Truxinsäure. Nach der Auffindung der ϵ -Truxillsäure in dem Belichtungsprodukt von *trans*-Zimtsäure lag es nahe, das genannte Säuregemisch noch einmal daraufhin zu untersuchen, ob sich nicht darin ebenfalls ϵ -Säure und vielleicht auch δ -Truxinsäure fände, sowie, in welchem Verhältnis die sich natürlich findenden, in der Pflanze gebildeten dimeren Säuren zueinander ständen. Dank der Freigebigkeit der Firma Merck-Darmstadt, der wir auch an dieser Stelle wärmstens danken, ist uns ein großes Quantum Roh-Truxillsäure zur Verfügung gestellt worden, die aus der peruanischen Cocapflanze herstammten. Wir konnten hierin nun unschwer ziemlich reichliche Mengen von δ -Truxinsäure und etwas geringere Mengen von ϵ -Truxillsäure auffinden, und neben den schon lange bekannten beiden Säuren (α - und β -) nun noch eine bisher überhaupt noch nicht beobachtete Säure, die oben kurz erwähnte Neo-truxinsäure, so daß die Pflanze also sicher fünf dimere Zimtsäuren hervorbringt. Es ist uns auf keine Weise gelungen, γ -Truxillsäure sowie die in der folgenden Abhandlung beschriebene ζ -Truxinsäure nachzuweisen, was natürlich nicht ausschließt, daß diese Säuren, wenn auch in vielleicht sehr kleiner Menge, doch in dem natürlichen Säuregemisch sich finden. Aber da wir die nur in minimaler Menge vorhandene unbekannte Neo-truxinsäure auffinden konnten, so wären uns die beiden andern in ihren Eigenschaften uns gut bekannten Säuren wohl kaum entgangen. Wir glauben, daß das Nichtvorkommen oder die Bildung von verhältnismäßig nur kleinen Mengen dieser beiden Säuren neben ebensolchen von ϵ -Truxill- und Neo-truxinsäure damit zusammenhängt, daß diese vier Säuren sich durch gemeinsame Polymerisation je einer Molekel *cis*- und *trans*-Zimtsäure bilden, während α -Truxillsäure sich ausschließlich aus *trans*-Zimtsäure, β - und δ -Truxinsäure sich ebenso nur aus *cis*-Zimtsäure bilden³⁾. Es

¹⁾ Vergl. die übernächste Abhandlung S. 96. ²⁾ B. 22, 2240 [1889].

³⁾ Vergl. dazu die folgende Abhandlung von Stoermer und Scholtz.

scheint durchaus möglich, daß artfremde Säuren sich viel schwerer zu einem neuen Polymerisationsgebilde vereinigen, als artgleiche, und es wäre sehr interessant, wenn die von Stobbe¹⁾ in dieser Richtung in Aussicht gestellten Versuche nähere Aufschlüsse hierüber brächten.

Die Mengen der einzelnen aus dem Roh-truxillsäure-Gemisch isolierten Säuren schwankt ziemlich je nach der Art der Aufarbeitung²⁾. Wir erhielten im günstigsten Falle aus 400 g des technischen Ausgangsmaterials an reinen Säuren:

100 g α -Truxillsäure	= 25 %
17 » ε - »	= 4.25 »
116 » β -Truxinsäure	= 29 »
40 » δ - »	= 10 »
0.5 » Neo- »	= 0.12 »
273.5 g	68.33 %

Der Rest bestand aus Benzoesäure und Zimtsäure, sowie aus reichlichen Mengen harziger Endsäuren aus denen wir vorläufig kein einheitliches Individuum mehr herausarbeiten konnten³⁾.

Die Aufarbeitung der Rohsäuren wurde im wesentlichen nach der gleichen Methode vorgenommen, wie oben für das Lichtpolymerisat der *trans*-Zimtsäure geschildert:

400 g Rohsäuren werden in 2.5 l Wasser und 300 ccm konz. Ammoniak gelöst, filtriert und mit 200 g wasserfreiem Chlorcalcium, gelöst in etwa $\frac{1}{2}$ l Wasser unter Umrühren versetzt und die Fällung B von der Lösung A nach $\frac{1}{2}$ Stde. durch Abnutschen getrennt. Das Filtrat trübt sich während des Durchlaufens und läßt bis zum nächsten Morgen eine nicht unbeträchtliche Menge des Calciumsalzes der δ -Truxinsäure ausfallen. Dies letztere, für sich mit Salzsäure zersetzt, ergibt ziemlich reine δ -Säure, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus verd. Methylalkohol den Schmp. 175° zeigt. Die Lösung A, mit Salzsäure zersetzt, ergibt rohe α -Truxillsäure (A₁) (ca. 190 g), die Fällung B, ebenso behandelt, rohe β -Truxinsäure (B₁) (ca. 175 g).

Aufarbeitung der rohen α -Truxillsäure (A₁).

A₁ wurde nach dem Trocknen zweimal mit je 1 l Äther digeriert und jedesmal auf der Nutsche mit Äther reichlich gewaschen. Die ätherischen Lösungen wurden eingedampft und ergaben nach mehrstündigem Erhitzen in offener Schale den braunen Äther-Auszug A₂. Die zurückgebliebene α -Säure A₁ wurde mit 200 ccm Alkohol $\frac{3}{4}$ Stdn. gekocht, nach dem Erkalten abgesogen und mit reichlich Alkohol gewaschen. Aus dieser alkoholischen Lösung ergab sich ein zähflüssiger Extrakt von brauner Farbe A₃. Die auf der

¹⁾ B. 52, 670 [1919].

²⁾ Wir haben deshalb unten auch keine genauen Zahlen angegeben.

³⁾ Neuerdings haben wir noch größere Mengen δ - und ε -Säure darin aufgefunden.

Nutsche zurückbleibende Säure A_1 wurde mit $\frac{3}{4}$ l Wasser und Ammoniak aufgenommen, mit Tierkohle gekocht und heiß mit Salzsäure gefällt. Die hierbei gewonnene, nahezu reine α -Truxillsäure hatte den Schmp. 278°. Behandelt man sie längere Zeit in der Siedehitze mit Methylalkohol, so werden reichliche Mengen der Säure aufgenommen, die beim Abkühlen in schönen Nadeln wieder ausfallen und beim Trocknen verwittern, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß die α -Säure mit Methylalkohol krystallisiert.

Der Äther-Auszug A_2 enthält neben wenig α -Säure hauptsächlich ϵ -Truxillsäure, sowie unter Umständen noch δ -Truxinsäure neben Benzoe und Zimtsäure. Er wurde mit 400 g Methylalkohol aufgenommen, die Lösung auf dem Wasserbade mit Salzsäuregas gesättigt und dann der Alkohol möglichst vollständig abdestilliert. Der mit Sodalösung, welche etwas freie α -Säure aufnimmt, behandelte Ester wurde sodann mit Wasserdampf destilliert, um Benzoe- und Zimtsäure zu entfernen, sodann nach dem Trocknen im Hochvakuum bei ca. 1 mm Druck fraktioniert destilliert. Von den einzelnen Fraktionen enthielt die erste (115–117°) noch Zimtsäure-ester, der erstarrte, die späteren (von 170–235°) waren leicht- bis zähflüssig, im Kolben blieb etwas Harz zurück. Die einzelnen Fraktionen wurden mit der 10-fachen Menge 5-proz. alkoholischen Kalis kalt versieft, wonach sich aus allen Krystalle des δ -truxinsäuren Kaliums ausschieden, die gesammelt und durch verd. Säure zerlegt wurden. Die δ Säure läßt sich aus verd. Methylalkohol leicht rein erhalten. Die alkoholisch-alkalische Mutterlauge wurde nach Verjagen des Alkohols durch Salzsäure zerlegt und die über Nacht erstarrte Säure mit der 100-fachen Menge Wasser ausgekocht. Die nicht in Lösung gegangene Säure — durch Umkrystallisieren aus verd. Methylalkohol gereinigt — stellte reine ϵ -Truxillsäure dar.

Der Alkohol-Auszug A_3 mit im wesentlichen den gleichen Bestandteilen wie A_2 wurde wie der Äther-Auszug verestert und verarbeitet. In ihm fanden wir auch einmal die Neo-truxinsäure, die in der Weise isoliert wurde, daß 40 g dieses Auszuges in 250 g Wasser und 30 ccm konz. Ammoniak gelöst und nach dem Filtrieren mit einer Auflösung von 15 g Chlorcalcium in 40 g Wasser gefällt wurde. Das ausgefällte Calciumsalz wurde mit Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Säure mit der 10-fachen Menge 5-proz. alkoholischen Kalis stehen gelassen. Das Kaliumsalz der Neo-truxinsäure ist sehr schwer löslich, wird abgesogen, zersetzt und die freie Säure aus Benzol-Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute 0.3 g. Näheres darüber findet sich in der übernächsten Abhandlung, S. 96.

Aufarbeitung der rohen β -Truxinsäure (B_1).

Das ausgefällte unlösliche Calciumsalz der β Säure wurde in 2 l Wasser suspendiert und mit überschüssiger Salzsäure verrührt. Da es schwer vollständig zersetzt wird, so haben wir die ausgeschiedenen Massen nach 2-stündigem Stehen abgenutscht, diese mit Ammoniak und $1\frac{1}{2}$ l Wasser aufgenommen und das darin Unlösliche nochmals mit Salzsäure behandelt, wieder abgesogen, ausgewaschen und ebenfalls in Ammoniak gelöst. Nun wurden die vereinigten Ammoniak-Auszüge gefällt und die ausgeschiedene rohe β Säure

getrocknet. Diese Säure (B_1) wurde mit 1 l Äther digeriert, wobei ziemlich reine β -Säure vom Schmp. 195–205° zurückblieb, die über das Ammoniumsalz (vergl. die übernächste Abhandlung) gereinigt werden kann.

Der Äther-Auszug B_2 , welcher β -, δ - und evtl. Neo-truxinsäure enthält, kann entweder, wie oben A_2 , über die Ester weiter zerlegt werden, oder wird kürzer direkt mit einer Lösung von 30 g Kali in 600 ccm Alkohol angesetzt. Nach 16-stündigem Stehen waren reichliche Mengen von Kaliumsalzen ausgeschieden, die abgesogen und mit 100 ccm Alkohol ausgewaschen wurden. In dieser Mutterlauge B_3 fand sich auch etwas Neo-truxinsäure. Die ausgeschiedenen Kaliumsalze aus B_2 wurden in Wasser gelöst, durch Salzsäure zerlegt und die freien Säuren nach dem Trocknen mit 100 ccm Äther mehrere Stunden digeriert. Als äther-unlöslich blieb β -Säure zurück, während sich im Äther hauptsächlich δ -Säure vorfand. Durch Umkrystallisieren aus verd. Methylalkohol stiegen die Schmelzpunkte der beiden Säuren auf 206° bzw. 174°.

Aus B_3 wurde nach dem Verjagen des Alkohols eine zähharzige Säure erhalten, die mit 300 ccm Wasser ausgekocht und heiß filtriert wurde. Die wäßrige Lösung wurde eingedampft, durch alkoholisches Kali in das Kaliumsalz verwandelt und dies aus Alkohol umkrystallisiert. Nach dem Zersetzen mit Salzsäure ergab sich eine Säure, die, aus Benzol-Eisessig umkrystallisiert, bei 207° schmolz (0.2 g), die sich als Neo-truxinsäure erwies, da sie mit β -Säure gemischt eine starke Schmelzpunktdepression ergab.

Hier, wie in allen übrigen Fällen, wurden aus den Mutterlängen noch beträchtliche Mengen von öligen, nicht erstarrenden Säuren erhalten, über die vorläufig nichts Sicheres auszusagen ist.

Zum Schluß seien noch einige Löslichkeitsbestimmungen der drei Truxillsäuren mitgeteilt, die zum Vergleich mit der Löslichkeit der Truxinsäuren (vergl. die folgende Abhandlung) ausgeführt wurden:

100 g Eisessig lösen bei 20° 0.3174 g α -Truxillsäure, 4.310 g δ -Truxillsäure und 22.96 g ϵ -Truxillsäure.

Rostock, im Oktober 1920.

7. R. Stoermer und F. Scholtz: Über die 6. Säure der Truxillsäure-Gruppe, ζ -Truxinsäure (Zetruxinsäure). (IV.).

[Mitteilung aus der organ. Abteil. d. Chem. Instituts der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1920.)

In der ersten Abhandlung über die Truxillsäuren haben R. Stoermer und Foerster¹⁾ bereits kurz erwähnt, daß die δ -Truxillsäure (nunmehr als δ -Truxinsäure oder Deltruxinsäure zu bezeichnen)²⁾ in eine neue Säure umgelagert werden könne, die vorläufig als ζ -Säure bezeichnet wurde. Wir haben diese Umlage-

¹⁾ B. 52, 1258 [1919]. ²⁾ Vergl. die voranstehende Abhandlung.