

98. Hans Stobbe und Fritz Zschoch: Die Destillationsprodukte der α -Truxillsäure. — Gewinnung einer vierten Truxillsäure.

(Eingegangen am 31. Januar 1923.)

Bei der trocknen Destillation der α -Truxillsäure soll nach C. Liebermann¹⁾ neben *trans*-Zimtsäure »eine gewisse Menge eines in Alkali unlöslichen Produktes, wahrscheinlich Distyryl«, entstehen.

Bei unseren Destillationen größerer Mengen α -Truxillsäure ging zuerst ein kleiner Vorlauf einer wäßrigen Flüssigkeit über. Dann folgte von 190—290° *trans*-Zimtsäure und von 290—320° ein Gemisch von Zimtsäure und den folgenden vier, in Sodalösung unlöslichen Substanzen. 1. Stilben, das nach Fritz Rau† nicht direkt aus α -Truxillsäure, sondern erst sekundär aus der zuvor gebildeten *trans*-Zimtsäure entstanden sein dürfte. 2. Ein nicht näher charakterisierter Körper vom Schmp. 192—194°. 3. γ -Truxillsäure-anhydrid (Schmp. 189—190°), das durch Misch-Schmelzpunktbestimmung mit einem auf anderem Wege hergestellten Präparate, sowie durch die Überführung in γ -Truxillsäure (Schmp. 228—230°) als solches erkannt wurde. 4. Ein bisher nicht bekanntes Anhydrid $C_{18}H_{14}O_3$ (Schmp. 287°), das in der Resorcin-Schmelze kein Fluorescein lieferte und das in Anlehnung an die Liebermann-Stoermersche Nomenklatur mit η -Truxillsäure-anhydrid bezeichnet sei. Es läßt sich durch Digerieren mit schwachen Basen in das Salz der zugehörigen, nunmehr vierten Truxillsäure, der η -Säure (Schmp. 280°), überführen. — Benzaldehyd und Truxon waren in keiner Fraktion aufzufinden.

Hiernach wird die α -Truxillsäure bei der Destillation zum großen Teile zur *trans*-Zimtsäure depolymerisiert, zum anderen Teile aber zu zwei anderen Truxillsäuren isomerisiert. Der Nachweis der letzteren ist nur deshalb gelungen, weil sie bei der hohen Temperatur in ihre unzersetzt flüchtigen Anhydride umgewandelt werden und somit vor der Depolymerisation bewahrt geblieben sind.

In der Abhandlung von Stoermer und Bachér²⁾ finden sich die Raumformeln der fünf möglichen stereoisomeren Truxillsäuren, auf deren Wiedergabe wir der Raumersparnis wegen verzichten. Da dort gezeigt wird, daß die Formel I sicher der α -Säure, die Formel II sicher der γ -Säure zukommt, daß ferner Formel V der wahrscheinlichste Ausdruck für die ϵ -Säure ist, bleibt für unsere anhydridbildende η -Säure nur die Formel III übrig. Wir haben uns jedoch mit dieser Frage nicht weiter beschäftigt, sondern vielmehr Hrn. Stoermer gebeten, das Studium dieser in sein Sonderarbeitsgebiet fallenden η -Säure fortzusetzen.

Das fragwürdige »Distyryl« Liebermanns ist somit als ein Gemenge der vier oben genannten Produkte erkannt worden.

Beschreibung der Versuche.

Trockne Destillation der α -Truxillsäure.

120 g α -Truxillsäure (Schmp. 280—283°) wurden in vier Portionen zu je 30 g 45 Min. lang erhitzt. Hierbei destillierte über:

¹⁾ B. 22, 124 [1889].

²⁾ B. 55, 1869 [1922].

Fraktion I: 90—190° — 1.6 g farblose wäßrige Flüssigkeit.

Fraktion II: 190—290° — 26.6 g gelbliche krystallinische Masse, vornehmlich Zimtsäure. (Benzoessäure nicht vorhanden.)

Fraktion III: 290—320° — 50.7 g teils gelbe, teils rotgelbe krystallinische Masse, bestehend aus Stilben, aus γ -Truxillsäure-anhydrid, aus dem bisher unbekannten η -Truxillsäure-anhydrid und aus einer bei 192—194° schmelzenden Substanz.

Fraktion IV: über 320° und unter starker Zersetzung siedend, 3.4 g gelbrote Flüssigkeit, Wasser und teerige Produkte enthaltend.

Verkohelter Rückstand: 18.1 g.

Die Fraktion III wurde mit Sodalösung und Äther extrahiert; ein erheblicher weißer Anteil blieb ungelöst zurück. Der sodaalkalische Extrakt enthielt nur etwas zimtsaures Natrium. Der ätherische Extrakt wurde getrocknet und fraktioniert eingedunstet. Erste Ausscheidung: γ -Truxillsäure-anhydrid, Schmp. 189—190° (aus Alkohol); Misch-Schmelzpunkt mit einem aus α -Truxillsäure mittels Essigsäure-anhydrids dargestellten und bei 191° schmelzenden γ -Anhydrid lag bei 190°. Beide Anhydridpräparate lieferten nach Lösen in Natronlauge und Fällen mit Schwefelsäure die gleiche γ -Truxillsäure (Schmp. und Misch-Schmp. 228—230°). Beide lösten sich glatt in Piperidin; diese Lösungen blieben auf Zusatz von Wasser klar, gaben aber beim Ansäuern mit Schwefelsäure beiderseits einen stickstoffhaltigen weißen Niederschlag, wahrscheinlich γ -Truxillpiperididsäure (Schmp. und Misch-Schmp. 255—260°). — Zweite Ausscheidung aus dem Ätherextrakt: Geringe Menge einer noch nicht näher charakterisierten weißen Substanz, Schmp. 192—194° (aus Alkohol), nicht identisch mit γ -Truxillsäure-anhydrid, weil ein Gemisch beider Präparate bei 156—160° schmolz. ε -Truxillsäure kann ebenfalls nicht vorliegen, weil die fragliche Verbindung auf Lackmus neutral reagierte und weil sie in Mischung mit einer durch Kalischmelze aus α -Truxillsäure bereiteten ε -Säure (Schmp. 192—193°) eine deutliche Schmelzpunktsdepression bis zu 10° gab, und weil sie schließlich im Gegensatz zu der in Alkohol leichtlöslichen ε -Säure in diesem Solvens erheblich schwerer löslich ist. — Dritte Ausscheidung aus ätherischer Lösung: Dunkelgelbes Öl, zum größten Teil mit Wasserdämpfen flüchtig. Der flüchtige, in der Vorlage erstarrte Anteil wurde durch Waschen mit wenig Äther von anhaftenden Ölteilchen befreit und lieferte dann nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol das bei 124—125° schmelzende Stilben. Der nicht flüchtige, aus dem Kolbenrückstand durch Ausäthern gewonnene Anteil ergab nach der Destillation bei 13 mm eine geringe Menge der oben beschriebenen, bei 192—194° schmelzenden Substanz.

Der in Sodalösung und Äther nicht gelöste Anteil der Fraktion III war das η -Truxillsäure-anhydrid. Schmelzpunkt nach aufeinanderfolgendem Umkrystallisieren aus Cumol und aus Xylol, desgleichen auch nach Abscheidung aus Eisessig 287°. Mit Truxon (Schmp. 294°) gemischt, trat Schmelzpunktsdepression bis zu 30° ein; zudem gab die Verbindung nicht die für Truxon typische blaue Kalischmelze.

0.1453 g Sbst.: 0.4106 g CO₂, 0.0660 g H₂O. — 0.1222 g Sbst.: 0.3460 g CO₂, 0.0555 g H₂O. — Ebullioskop. Mol.-Gew.-Bestimmung in Benzol (E=2.7): 0.0978 g Sbst.: 15.83 g Benzol, $\Delta = 0.060^\circ$. — 0.1090 g Sbst.: 16.70 g Benzol, $\Delta = 0.065^\circ$.

C₁₈H₁₄O₃. Ber. C 77.67, H 5.07, M 278.

Gef. » 77.09, 77.25, » 5.08, 5.08, » 278, 271.

η -Truxillsäure-anhydrid entfärbt sodahaltige Permanganatlösung bei 0° nicht. Es ist schwer in kaltem, reichlich in heißem Alkohol löslich. In siedendem Benzol löst es sich etwas schwieriger. Von Natronlauge wird nur wenig aufgenommen. Beim Übergießen mit Piperidin verwandelt sich das Anhydrid unter voraufgehender Auflösung in einen Krystallbrei, der in Wasser löslich ist und beim Ansäuern eine stickstoffhaltige Substanz, wahrscheinlich die η -Truxillpiperididsäure, liefert. Sie schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 240°, ist leicht löslich in Eisessig und Benzol, reagiert auf Lackmus neutral.

Wird η -Truxillsäure-anhydrid längere Zeit mit Barythydrat digeriert, so entsteht eine Lösung, aus der beim Ansäuern ein farbloser, äußerst feinkörniger Niederschlag von η -Truxillsäure niederfällt. Die Säure ist in Eisessig löslich, in Benzol unlöslich. Mit Benzol ausgekocht und aus Alkohol umkrystallisiert, gewinnt man Krystalle, die nach dem Trocknen bei Zimmertemperatur bei 260°, nach längerem Vorwärmen auf 150—160° bei 278—280° schmolzen. Diese hochschmelzende η -Säure gibt in Mischung mit α -Truxillsäure eine merkliche Schmelzpunktsdepression.

Trockne Destillation der trans-Zimtsäure.

(Nach Versuchen von Fritz Rau †.)

50 g Zimtsäure wurden aus einem Fraktionierkolben mit tief angesetztem Rohr innerhalb einer Stunde langsam destilliert. In den späteren Stadien der Destillation starke Temperaturschwankungen, Anzeichen der Zersetzung.

Erste Fraktion: Bis 280°, Hauptanteil. Schwach gelbe Masse, teils sauer, teils neutral. Saurer Anteil enthielt 30 g = 60% Zimtsäure, Schmp. 133°. Neutraler Anteil, 3 g = 6%, liefert bei nochmaliger Destillation zunächst das zwischen 130—140° siedende Styrol, das nach 14-tägiger Sonnenbelichtung zu glasartigem Metastyrol erstarrte; ferner das zwischen 260—280° übergehende Stilben, perlmutterglänzende Blättchen, Schmp. 124° (aus Alkohol), keine Schmelzpunktsdepression in Mischung mit Kahlbaum-schem Präparat, Ausbeute 0.5 = 1%.

Zweite Fraktion: 280—310°: 1 g = 2% harzige, teils indifferente, nicht näher zu charakterisierende Masse.

Destillationsrückstand: 8 g = 16% verkohlte Masse.
