

Zur Dialyse der beim Aufschluß der Algen erhaltenen Flüssigkeitsmengen verwenden wir an Stelle der früher benutzten Dialysierschläuche<sup>8)</sup> aus gefällter Viscose bestehende Dialysierbeutel. Zur Herstellung derartiger Membranen wird die Innenseite von Glasglocken, wie sie z. B. zum Bedecken von Mikroskopen Verwendung finden, mit einer Schicht gereifter Viscose überzogen, die man bei 30–40° trocknet. Hat man diese Operation etwa 5-mal wiederholt, so wird die Glasglocke in ein Bad mit Ammoniumsulfat gelegt, wodurch die Cellulose ausgefällt wird und sich leicht von der Glaswandung entfernen läßt. Die so hergestellten Dialysierbeutel werden in fließendem Wasser bis zum Verschwinden des Geruchs nach Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff gewaschen. Unter Verwendung entsprechend großer Glocken lassen sich leicht Dialysierbeutel von etwa 10 l Inhalt herstellen, die man zweckmäßig in formaldehyd-haltigem Wasser aufbewahrt. Während des Gebrauchs werden die Beutel in durchwässerten Gefäßen schwebend gehalten.

Hrn. Dr. O. Faust, Abteilungsvorsteher des Zentrallaboratoriums der Köln-Rottweil-A.-G., der die Liebenswürdigkeit hatte, uns Viscosebeutel zur Verfügung zu stellen, sprechen wir auch an dieser Stelle unsern ergebensten Dank aus.

### C. Darstellung des von Chlordioxyd angreifbaren Membran-Bestandteiles (II).

Die vereinigten alkoholischen Lösungen der beiden ersten Aufschlüsse, gewonnen durch Extraktion der Skelettsubstanzen, enthalten den von Chlordioxyd angreifbaren Membran-Bestandteil II und werden, wie bereits angegeben, aufgearbeitet<sup>10)</sup>. Die Menge des Membran-Bestandteiles beträgt bei *Laminaria hyperborea* 5%, *Fucus serratus* 8.5%.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

### 213. R. Stoermer und Walter Becker:

#### Zur Kenntnis der sogenannten Distyrensäure von Fittig und Erdmann.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Rostock.]

(Eingegangen am 12. April 1923.)

Vor 41 Jahren haben Fittig und Erdmann<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Zimtsäure mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure eine Säure erhalten, die sie mit dem Namen »Distyrensäure« belegten und die nach ihrer Bildungsweise,  $2\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2 = \text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2 + \text{CO}_2$ , und nach den Analysen durch Zusammenlagerung von 2 Mol. Zimtsäure unter Austritt von Kohlendioxyd entstanden war. Erdmann gibt an, daß sie »nicht sehr ansprechende Eigenschaften besitze und er sich vergeblich bemüht habe, sie aus irgend einem Lösungsmittel krystallisiert zu erhalten«. Ob die Säure gesättigt oder ungesättigt war, läßt sich aus den Angaben nicht entnehmen, wenn sie auch gegen Natrium-amalgam und Brom beständig erschien. Tatsächlich ist sie gegen das damals noch nicht bekannte Baeyer'sche Reagens stark ungesättigt, auch entfärbt sie Brom-Lösung. Wegen ihrer Bildungsweise, die eine Analogie mit der der Truxin- und Truxill-säuren nicht ausschließt, wurde sie einer genaueren Untersuchung unterzogen, und es zeigte sich, daß sie ihre Entstehung teilweise tatsächlich einem ähnlichen Vorgange verdankt wie jene Säuren, denn sie ist keineswegs eine einheitliche ungesättigte Substanz, wie sich schon aus den Angaben über ihren Schmelzpunkt<sup>2)</sup> folgern läßt, sondern besteht aus

<sup>10)</sup> B. 56, 29 ff., unter B [1923].

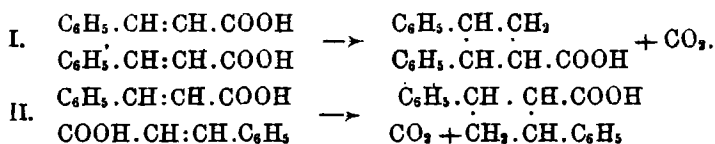
<sup>1)</sup> A. 216, 179 [1882]. <sup>2)</sup> l. c., S. 183.

mindestens drei verschiedenen Säuren, von denen zwei bestimmt vollkommen gesättigt sind, wie die Truxin- und Truxillsäuren, während die dritte Komponente ein vorläufig untrennbares Gemisch ungesättigter Substanzen darstellt.

Wird nämlich die Säure nicht, wie Erdmann es machte, über das Calciumsalz »gereinigt«, wodurch tatsächlich keine Änderung des amorphen Zustandes erreicht wird, sondern nach Abtrennung von dem nebenher entstandenen Kohlenwasserstoff »Distyrol« aus der alkalischen Lösung gefällt und mit Äther ausgeschüttelt, so zeigt der ätherische Auszug nach sorgfältigem Verdunsten des Lösungsmittels und monatelangem Stehen Neigung zur Krystallisation. Diese Krystalle können von dem nicht krystallisierenden Anteil getrennt werden und erweisen sich als eine bei 138° schmelzende Säure, die völlig stabil gegen Permanganat ist, aber eine schwer trennbare Mischform zweier isomeren Säuren darstellt, deren Trennung uns erst nach mühevollen Versuchen geglückt ist. Dies Gemisch wurde anfangs als ein einheitlicher Körper angesehen, da es beim Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln stets den Schmp. 138° und ein einheitliches Aussehen zeigte. Der aus diesem Gemisch hergestellte Methyl ester fiel jedoch in zwei deutlich verschiedenen Krystallformen aus, die auch einen geringfügigen Löslichkeitsunterschied in stark gekühltem Alkohol zeigten. Die schließlich gewonnenen beiden gesättigten Säuren vom Schmp. 176° und 147° gehören, wie es scheint, zwei verschiedenen Reihen an, und wir haben sie, um den Ausdruck »Distyrensäure« für den ungesättigten Anteil des ursprünglichen Säuregemisches vorzubehalten, Distyransäure und Distyrinsäure genannt, wobei sich der letztere Name an den der ganz analog gebauten Truxinsäuren anlehnt.

Die Entstehung des Gemisches der ungesättigten »Distyrensäuren« hängt offenbar eng zusammen mit der des gleichzeitig gebildeten »Distyrol«, dessen Konstitution als die des  $\alpha, \gamma$ -Diphenyl- $\alpha, \beta$ -butens,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_3$ , von Stobbe und Posnjak<sup>3)</sup> aufgeklärt wurde; doch soll hier nicht näher darauf eingegangen werden, da es nicht gelang, aus diesem harzigen Säuregemisch ein einheitliches Individuum herauszuarbeiten.

Die Verknüpfung des aus der Zimtsäure entstandenen Styrols mit noch unveränderter Zimtsäure kann dann, wenn eine gesättigte Säure hervorgehen soll, in zweierlei Weise stattfinden:



Daß eine derartige Vereinigung nicht vereinzelt dasteht, beweist die bekannte Bildung der Truxin- und Truxillsäuren durch Licht-Polymerisation und anderer ähnlich gebauter Körper, sowie die Bildung eines Cyclobutan-Derivates aus Benzyliden-aceton nach Praetorius und Korn<sup>4)</sup> durch Eisessig bei Gegenwart von katalytisch wirkenden Uranylsalzen. Der Umstand, daß bei der Behandlung von Zimtsäure mit Schwefelsäure keine Truxin- oder Truxillsäuren entstehen, stellt es als wahrscheinlich hin, daß

<sup>3)</sup> A. 371, 292 [1909].      <sup>4)</sup> B. 43, 2744 [1910].

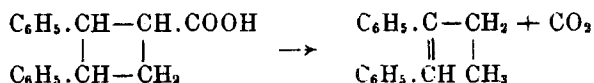
im vorliegenden Falle die Verknüpfung der beiden Zimtsäure-Molekeln gerade in dem Augenblick der Kohlendioxyd-Abspaltung aus der einen erfolgt.

Für den Bau der Distyran- und Distyrinsäure ergeben sich folgende Anhaltspunkte: Aus den Analysen der freien Säuren, ihrer Methylester und Amide und aus der Molekulargewichts-Bestimmung ergibt sich die monomolekulare Formel  $C_{16}H_{15}.COOH$  für beide. Aus der Bildungsweise, wie aus der Gewinnung von Benzil bei der Oxydation der Distyrinsäure folgt, daß bei der Verknüpfung 2 Zimtsäure-Molekeln beteiligt, also 2 Phenylgruppen vorhanden sind. Denkt man sich die beiden Phenyle und die Carboxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt, so entspricht die entstehende Formel  $C_4H_8$  durchaus dem gesättigten Charakter des Cyclobutans.

Bei der trocknen Destillation des distyrinsäuren Calciums mit Natronkalk im Vakuum entsteht 1.2-Diphenyl-buten-1,  $C_6H_5.CH:C(C_6H_5).CH_2.CH_3$ , wie sich mit Bestimmtheit durch Vergleich des erhaltenen Kohlenwasserstoffs mit dem von Klages und Heilmann<sup>5)</sup> synthetisierten und durch seinen Abbau zu Benzoesäure und Äthyl-phenyl-keton ergab. Dieser Umstand muß als ein weiterer Beweis für die Cyclobutan-Formel der Distyrinsäure angesehen werden. Nur eine Ringsprengung gibt eine Erklärung dafür, daß aus einer gesättigten Säure nach Abspaltung von Kohlendioxyd ein ungesättigter Kohlenwasserstoff entsteht. Mit der Distyransäure konnte leider wegen der zu geringen Ausbeute an dieser Substanz der analoge Versuch nicht durchgeführt werden. Nun haben allerdings W. H. Perkin jun. und Révay<sup>6)</sup> bei der Überführung der Hydrinden-carbonsäure in Inden neben der Kohlendioxyd-Spaltung auch die Abspaltung von Wasserstoffatomen bei analoger Behandlung beobachtet, aber diese Reaktion hat zu einem ungesättigten cyclischen Körper geführt, und weiterhin hätte, selbst wenn die Struktur der Distyrinsäure trotz der obigen Beweise die einer offenen Butan-Kette wäre, die trockne Destillation eines aus 2 Mol. Zimtsäure entstandenen Körpers niemals zu einem 1.2-Diphenyl-buten (Äthyl-stilben) führen können. Denn die durch Addition von Styrol an Zimtsäure theoretisch konstruierbaren zwölf verschiedenen Säuren hätten ohne Ausnahme unter Kohlensäure-Verlust nur in 1.3-, 2.3- oder 1.4-Diphenyl-butene übergehen müssen, und überdies hätten alle diese Säuren, die an sich einfach ungesättigt sind, bei dem Additionsvorgange noch 2 Wasserstoffatome irgendwoher aufnehmen müssen. Dies zeigen die vier folgenden typischen Formeln, aus denen durch Verlagerung der Doppelbindungen die übrigen 8 hervorgehen, deutlich:

1.  $C_6H_5.CH:CH.CH(C_6H_5).CH_2.COOH$ .
2.  $CH_2:C(C_6H_5).CH(C_6H_5).CH_2.COOH$ .
3.  $C_6H_5.CH:CH.CH(COOH).CH_2.C_6H_5$ .
4.  $CH_2:C(C_6H_5).CH(COOH).CH_2.C_6H_5$ .

Äthyl-stilben kann aus Distyrinsäure nur entstehen, wenn 2 Phenyle an benachbarten Kohlenstoffatomen stehen und die 4 Butan-Kohlenstoffe ringförmig gebunden waren:



Es bleiben daher für die Distyrinsäure, und jedenfalls auch für die Distyransäure, nur die Formeln von Diphenyl-cyclobutan-monocarbonsäuren übrig, und zwar sind theoretisch drei stereoisomere 1.3-Diphenyl- und vier

<sup>5)</sup> B. 37, 1452 [1904].

<sup>6)</sup> B. 26, 2251 [1893].

1.2-Diphenyl-Derivate möglich. Die letzteren können, wie die Truxinsäuren, bei der Oxydation Benzil liefern, die ersteren, wie die Truxillsäuren, nicht. Es ist ohne allzu große Schwierigkeit möglich gewesen, aus der Distyrinsäure tatsächlich Benzil zu erhalten, aus der Distyransäure dagegen nicht, und man muß daher die Distyrinsäure als 1.2-Diphenyl-cyclobutan-carbonsäure-3 bezeichnen, während wir der Distyransäure nur mit Vorbehalt die Formel eines 1.3-Diphenyl-Derivates zuerteilen können, da wir nicht über genügend große Mengen dieser sehr schwer zugänglichen Substanz verfügten. Welche der möglichen Stereoformeln der Distyrinsäure beizulegen ist, ist vorläufig ganz unsicher; in optische Antipoden müssen alle 1.2-Diphenyl-cyclobutan-carbonsäuren spaltbar sein, und wir haben daher solche Versuche nicht angestellt. Die vielfachen Versuche, die wir unternommen haben, die Distyrinsäure in die Distyransäure umzulagern, sind alle ergebnislos verlaufen, und dieser Befund bestärkt uns in der Annahme, daß beide Säuren den beiden verschiedenen Reihen angehören, genau wie die Truxill- und Truxinsäuren. Aber andererseits ist es auch nicht möglich gewesen, aus einer der beiden Säuren eine strukturgleiche, stereoisomere Säure zu erhalten.

Der bei der Hochvakuum-Destillation des rohen Distyrensäure-methylesters schwerer flüchtige Anteil enthält im wesentlichen die ungesättigten Distyrensäuren, die ein bisher untrennbares Gemisch darstellen und den obigen Formeln 1-4 oder ihren Bindungsisomeren entsprechen können, wie der Säure-Charakter dieser Substanzen und die Analysenergebnisse ergeben. Die Unmöglichkeit, diese Säuren auf gewöhnlichem Wege zu hydrieren, spricht dafür, daß keine  $\alpha, \beta$ -, und die Unfähigkeit, Lactone zu bilden, daß keine  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Säuren vorliegen. Von geringen Verunreinigungen befreit, ging diese Substanz aus ihrem weichen Zustande allmählich in einen festen, harzartigen Körper über, der anscheinend ein Polymeres der ursprünglichen Substanz ist. Aus der Eigenschaft, mit der Zeit in Alkalien immer schwerer löslich zu werden, kann geschlossen werden, daß die Carboxylgruppen an der Verknüpfung der einzelnen Molekeln beteiligt sind.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung und Trennung des »Distyrensäure«-Gemisches.

Das rohe Distyrensäure-Gemisch wurde nach den Angaben von Erdmann (l. c.) durch mehrstündiges Kochen von Zimtsäure mit 50-proz. Schwefelsäure dargestellt. Die Beendigung der Reaktion läßt sich gut dadurch feststellen, daß sich beim Umschütteln das auf der Schwefelsäure schwimmende, dickflüssige Öl bei der Berührung mit den kälteren Teilen des Kolbens nicht mehr durch Ausscheidung unumgesetzter Zimtsäure trübt. Im übrigen haben wir den vorhandenen Angaben über Trennung von Distyrol und Reinigung über das Calcium- und Natriumsalz nichts hinzuzufügen. Die rohe Säure wurde, da sie hartnäckig Kochsalz einschloß, durch Lösen in wenig Alkohol und Zusatz von viel Wasser davon befreit. Man erhält sie so als zähe, etwas klebrige, gelbliche Masse, die durch längeres Liegen im Exsiccator getrocknet wurde, nicht durch Erhitzen auf 105°, da sie sich hierbei grün färbt und zu zersetzen beginnt. Aus 800 g Zimtsäure, die wir größtenteils dem Entgegenkommen der Firma E. Merck verdanken, wurden 170 g (23%) gereinigte, lufttrockne »Distyrensäure« erhalten. Läßt man die Säure nach Verdunsten ihrer ätherischen Lösung

mehrere Monate stehen, so beginnen sich Drusen feiner Krystalle auszuscheiden, die sich durch Verreiben mit Ligroin, allerdings unter starken Verlusten, von dem harzigen Anteil trennen lassen (Schmp.  $138^{\circ}$ ). Besser gelang die Trennung der Einzelbestandteile nach Überführung der rohen Säure in ihren Methylester und dessen fraktionierte Destillation.

Die Esterifizierung wurde nicht mit Methylalkohol und Salzsäure vorgenommen, sondern nach dem seit vielen Jahren im hiesigen Institut üblichen Verfahren mittels Soda und Dimethylsulfats in der Wärme, wobei sie fast restlos erfolgt. Der sorgfältig getrocknete rohe Ester, ein braunes Öl, aus dem sich nach Wochen einzelne Krystalle ausschieden, wurde im Hochvakuum bei 1–2 mm Druck aus einem Ölbad (Temp.  $200\text{--}210^{\circ}$ ) destilliert, wobei zwischen  $170^{\circ}$  und  $180^{\circ}$  ein hellgelbes Öl überging. Bei höherem Erhitzen stieg die Temperatur schnell über  $200^{\circ}$ ; aber da der Rückstand sich anscheinend zu zersetzen begann, so wurde die Destillation abgebrochen. Die Fraktion  $170\text{--}180^{\circ}$ , die sich durch nochmalige Destillation nicht weiter trennen ließ, wog 81 g (54%), der Rückstand R 69 g (46%). Beide Teile wurden durch Erhitzen mit alkoholischem Kali verseift und aus dem Destillat, 75 g, aus dem Rückstand, 63 g, Säuren gewonnen; von den letzteren wird am Schluß die Rede sein.

Die Säuren des verseiften Destillates bildeten eine weiche, nach einigen Stunden erstarrende Masse; sie enthalten außer den gesättigten auch noch ungesättigte Anteile und werden nach sehr sorgfältiger Trocknung (im pulverförmigen Zustand über Schwefelsäure) mit niedrig siedendem, kaltem Petroläther verrieben. Hierbei geht der größte Teil der ungesättigten, aber auch eine ziemliche Menge der gesättigten Säuren in Lösung. Die Lösung wurde nach der Filtration verdunstet und wieder mit Petroläther behandelt, u. s. f. in mehrfacher Wiederholung. So gelang die Trennung in einen vorwiegend gesättigten und einen vorwiegend ungesättigten Anteil, welch letzterer mit den Säuren aus dem Destillationsrückstand R vereinigt wurde.

Die weitere Reinigung und Trennung der gesättigten Säuren gestaltete sich äußerst mühsam und verlustreich. Sie wurden in wenig kaltem Alkohol gelöst; bei vorsichtigem Zusatz von kaltem Wasser zu der bräunlichen Lösung entstand eine fast momentane Fällung eines weißen, rein krystallinischen Niederschlages, der sofort abfiltriert und als ziemlich gereinigte Substanz beiseite gestellt wurde. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und durch Einspritzen von kaltem Wasser ein reichlicher Niederschlag erzeugt. Wenn die Temperatur hierbei nicht unter  $50\text{--}60^{\circ}$ , den Schmelzpunkt des ungesättigten Anteils, sank, sammelte sich dieser als braune, ungelöste flüssige Masse, die aber eine beträchtliche Menge des gesättigten Anteils mit sich gerissen hatte, auf dem Boden des Gefäßes an. Die darüber stehende gelbe Lösung wurde abgessen, beim allmählichen Erkalten wurde sie durch weiteres Ausfallen brauner bis gelber ungesättigter Anteile schließlich farblos; beim Abkühlen in einer Kältemischung fiel dann ein zweiter, weißer, rein krystallinischer Teil ziemlich gereinigter, gesättigter Substanz aus, der dem zuerst gefällten zugesetzt wurde. Alle zwischen der ersten und der letzten Fällung erfolgten Niederschläge wurden gesammelt, in der oben angeführten Weise sorgfältig getrocknet, mit Petroläther verrieben, aus Alkohol ausgefällt, u. s. f. in mehrfacher Wiederholung.

Die schließlich angesammelten Mengen der ziemlich gereinigten, gesättigten Substanz wurden von den letzten ungesättigten Verunreinigungen durch Waschen mit sehr wenig eiskaltem Alkohol befreit, wobei allerdings wieder ein beträchtlicher Teil der gesättigten Substanz mit in Lösung ging.

Der erhaltene farblose, krystallinische Teil zeigte nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig den Schmp.  $138^{\circ}$ , war beständig gegen Permanganat und Brom, also gesättigt (A), Ausbeute 33.5 g. An Anteilen ungesättigten Charakters wurden 41 g erhalten. Die Trennung der in A enthaltenen beiden Säuren gelang nicht durch fraktionierte Krystalli-

sation, sondern nur durch Auslaugen mit auf 0° abgekühltem Alkohol. Wurden 15 g des Säuregemisches 5-mal nacheinander mit je 20 ccm eiskalten Alkohols ausgezogen, so hinterblieb ein darin ziemlich unlöslicher Rückstand, der nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig, Chloroform und warmem Alkohol dauernd bei 176° schmolz, in dünnen, kurzen, sich rasch verfilzenden Nadeln krystallisierte und vollkommen beständig gegen Brom und Permanganat war, »Distyransäure«.

0.1216 g Sbst.: 0.3598 g CO<sub>2</sub>, 0.0679 g H<sub>2</sub>O. — 1.2438 g Sbst.: 24.538 g Benzol: Siedep.-Erh. 0.53°.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.91, H 6.40, Mol.-Gew. 252.1.

Gef. » 80.69, » 6.25, » 253.4.

Aus 33 g der krystallinischen Rohsäure A wurden nur 4.15 g (12.6%) reine Distyransäure erhalten, d. h. 0.5% der angewandten Zimtsäure. Die beim Auslaugen erhaltenen alkohol. Lösungen wurden bei niedriger Temperatur langsam verdunstet; die zuerst ausfallenden, unter 146° schmelzenden Anteile wurden durch Filtrieren entfernt (N), der später ausfallende Niederschlag zeigte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol, Chloroform und Aceton den konstanten Schmp. 147° und krystallisierte in langen, dünnen Stäbchen, ebenfalls beständig gegen Brom und Permanganat, »Distyrinsäure«.

0.1184 g Sbst.: 0.3513 g CO<sub>2</sub>, 0.0681 g H<sub>2</sub>O. — 1.4223 g Sbst., 29.326 g Benzol: Siedep.-Erhö. 0.51°.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.91, H 6.40, Mol.-Gew. 252.1.

Gef. » 80.92, » 6.44, » 251.6.

Aus den 33 g des krystallinischen Teils A wurden gewonnen 22 g (66.6%) reine Distyrinsäure, also 2.6% der angewandten Menge Zimtsäure.

Die oben erwähnten zuerst ausfallenden Anteile N, spitze Nadeln, zeigten wieder den Schmp. 138°, auch beim Umkrystallisieren aus Lösungsmitteln. Aber dieselben Krystalle mit dem gleichen Schmelzpunkt wurden erhalten, wenn Distyran- und Distyrinsäure in einem, ihrem Vorkommen entsprechenden Verhältnis gemischt und umkrystallisiert wurden. Die Löslichkeit dieser Mischkrystalle liegt ungefähr in der Mitte der ihrer beiden Einzelbestandteile. Es wurden 4 g dieser nicht weiter trennbaren Form erhalten. Analyse und Molekulargewicht dieser anfangs für einen einheitlichen Körper angesehenen Substanz stimmten natürlich mit den obigen überein.

#### Derivate der Distyransäure.

Distyransäure-chlorid: Das Chlorid wurde aus 1 g Säure, 2 g Thionylchlorid und 30 ccm Benzol durch 3-stündiges Erhitzen am Rückflußkühler erhalten. Nach Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuum erhalten: 0.9 g eines nicht erstarrenden Öles, sehr leicht löslich in Benzol und Petroläther und empfindlich gegen Feuchtigkeit.

Distyransäure-amid: 6.4 g des Chlorids wurden mit überschüssigem, konz. Ammoniak übergossen, der sofort ausfallende Niederschlag abgesogen, ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Lange, dünne, farblose Nadeln vom Schmp. 215°, leicht löslich in Alkohol und Aceton, weniger löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Petroläther.

0.1023 g Sbst.: 5.07 ccm N (13°, 758 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>ON. Ber. N 5.62. Gef. N 5.81.

Distyransäure-anilid: Aus dem Chlorid und Anilin in Benzol-Lösung. Mit verd. Säure ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert kurze seidige, feine Nadeln vom Schmp. 194°, gut löslich in Alkohol und Aceton, wenig in Benzol und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Äther.

**Distyransäure-methylester:** Der Ester wurde mit Hilfe von Diazomethan gewonnen, dürfte aber ebenso gut auf anderem Wege darstellbar sein. Er hinterbleibt zunächst in öligor Form, erstarrt aber bald beim Reiben und krystallisiert aus verd. Methylalkohol in kleinen, gut ausgebildeten, rhombischen Blättchen vom Schmp. 53°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform.

0.1026 g Sbst.: 0.3059 g CO<sub>2</sub>, 0.0619 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.16, H 6.82. Gef. C 81.31, H 6.75.

Beim Verscifen mit alkohol. Kali wurde unveränderte Distyransäure vom Schmp. 176° wiedergewonnen.

Durch Erhitzen mit Pyridin im Rohr auf 160–170° wird die Distyransäure nicht umgelagert, sondern unverändert zurückerhalten. Bei der Oxydation mit Permanganat wurde außer Benzoesäure nur eine geringe Menge einer wesentlich höher als Benzil schmelzenden Substanz (Schmp. 120°) erhalten, welche die Reaktion auf Benzil nicht zeigte.

### Distyrinsäure und ihre Derivate.

Aus der bei 147° schmelzenden Distyrinsäure wurden dieselben Derivate wie aus der Distyransäure dargestellt und zwar auf dieselbe Weise.

Das Distyrinsäure-chlorid, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>OCl, ist ein nicht erstarrendes Öl, sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit.

Das Distyrinsäure-amid krystallisiert aus Alkohol in farblosen, kurzen, dünnen Prismen, die sich zu warzen-artigen Gebilden vereinigen, Schmp. 205°. Die Mischprobe mit Distyransäure-amid ergab eine Schmelzpunktniedrigung von 20°.

0.0737 g Sbst.: 3.42 ccm N (12°, 762 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>ON. Ber. N 5.62. Gef. N 5.50.

Das Distyrinsäure-anilid bildet, aus Alkohol ausgefallen, farblose, winzig kleine, dünne, harte Stäbchen vom Schmp. 198°, die, mit dem obigen isomeren Anilid gemischt, 10° niedriger schmelzen.

Der Distyrinsäure-methylester wurde mittels Soda und Dimethylsulfat dargestellt und bildet, aus verd. Methylalkohol umkrystallisiert, lange, dünne Stäbchen vom Schmp. 72°. Bei der Verseifung liefert er unveränderte Distyrinsäure vom Schmp. 147°.

0.1236 g Sbst.: 0.3673 g CO<sub>2</sub>, 0.0738 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.16, H 6.82. Gef. C 81.05, H 6.68.

Die Distyrinsäure trotzte allen Umlagerungsversuchen. Beim Erhitzen mit Pyridin im Rohr auf 160–170° bräunt sie sich etwas, wird aber vom gleichen Schmelzpunkt zurückerhalten. Dasselbe ist der Fall beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150–160°, bei 8-stündigem Kochen mit 30-proz. Kalilauge, ja selbst bei 1/2-stündigem Schmelzen mit Atzkali. Nur geringe Mengen bräunlicher Zersetzungsprodukte konnten beobachtet werden, aber die Hauptmenge der Säure bleibt vollkommen unverändert.

Salze der Distyrinsäure, wie das Calcium- und das Strontiumsalz konnten leicht erhalten werden durch Fällen der ammoniakalischen Lösung der Säure z. B. mit Calcium- und Strontiumchlorid, oder durch Lösen der Säure in der berechneten Menge Soda und Fällen mit Kupferacetat bzw. Zinksulfat. Das Kaliumsalz ist in 50-proz. Kalilauge schwer löslich. Alle Salze, bis auf das hellgrüne Kupfersalz, sind farblos und lösen sich bemerkenswerterweise leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton, weniger leicht in Alkohol, Äther und Petroläther. In Wasser sind sie, bis auf das Kaliumsalz, so gut wie unlöslich.

### Oxydation der Distyrinsäure.

Zu einer Lösung von 5 g Distyrinsäure in überschüssiger Soda wurden nach und nach 2 g Kaliumpermanganat in 5-proz. Lösung hinzugefügt und die Lösung bis zur Entfärbung auf dem Wasserbade mäßig erwärmt. Dann wurde der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat wiederum mit Permanganat

behandelt, u. s. f., bis nach 14 Stdn. 20 g Permanganat verbraucht waren. In dem alkalischen Filtrat konnte neben etwas unveränderter Distyrinsäure Benzoesäure nachgewiesen werden. Die gesammelten Braunstein-Niederschläge wurden mit schwefliger Säure behandelt, die sich ausscheidende gelbliche Masse in Äther gelöst und mit Sodalösung durchgeschüttelt. Der aus dem Äther hinterbleibende rötlich-gelbe Rückstand wurde wiederholt aus heißem verd. Alkohol umkrystallisiert: er erwies sich durch seinen indifferenten Charakter, die gelbe Farbe, den Schmp.  $95^{\circ}$  und die Liebermann-Homeyersche Reaktion<sup>7)</sup> (Violett-färbung mit Alkohol, etwas Benzoin und Natronlauge) als Benzil, wie sich auch durch die Mischprobe ergab.

#### Aufspaltung der Distyrinsäure.

Distyrinsaures Calcium, aus ammoniakalischer Lösung mit Calciumchlorid gefällt, wurde scharf getrocknet, mit der doppelten Gewichtsmenge ebenfalls scharf getrockneten Natronkalks innig verrieben und aus einer Porzellanretorte unter 12 mm Druck destilliert. Es ging ein rotgelbes Öl über, das nun im Vakuum bei 12–14 mm Druck zwischen  $162^{\circ}$  und  $167^{\circ}$  als blaßgelbes Öl überdestillierte, woraus nach einigen Tagen derbe Krystalle ausfielen, die bei  $56.5^{\circ}$  schmolzen. Das Öl und die Krystalle hatten beide ungesättigten Charakter und zeigten bei der Analyse gleiche Zusammensetzung.

I. 0.0991 g des Öles: 0.3371 g  $\text{CO}_2$ , 0.0633 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — II. 0.0905 g der Krystalle: 0.3083 g  $\text{CO}_2$ , 0.0588 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ . Ber. C 92.31, H 7.69.

Gef. » I. 92.75, II. 92.91, » I. 7.15, II. 7.27.

Zur Feststellung der Zahl der Doppelbindungen wurden 0.121 g des Öles in 10 ccm Chloroform gelöst und mit einer 0.0181 g Brom im ccm enthaltenden Brom-Chloroform-Lösung unter Kühlung titriert, bis nach einigem Stehen keine Entfärbung des Broms mehr eintrat. Bromwasserstoff-Entwicklung fand nicht statt.

0.121 g Sbst.: 5.85 ccm Brom-Lösung.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ . Ber. Br 0.096. Gef. Br 0.105.

Das Bromid, ein dickflüssiges Öl, erstarrte auch bei starker Abkühlung nicht. Alle diese Eigenschaften wiesen darauf hin, daß das von Klages und Heilmann<sup>8)</sup> auf anderem Wege gewonnene Gemisch der beiden (wohl stereoisomeren) 1.2-Diphenyl-butene-1 (Äthyl-stilbene) entstanden war, das in allen Stücken genau die gleichen Eigenschaften zeigt und zum Vergleich nach den Angaben dieser Autoren hergestellt wurde. Der dabei erhaltene feste Körper vom Schmp.  $57^{\circ}$  ergab mit dem unsrigen keine Schmelzpunktsniedrigung, und aus dem öligen Anteil unseres Destillates wurden mittels Permanganats in Sodalösung ebenfalls, wie bei den genannten Autoren, Benzoesäure und Äthyl-phenyl-keton gewonnen, letzteres wurde durch Wasserdampf abgetrieben und als Semicarbazon identifiziert. Somit war die Identität des Aufspaltungsproduktes mit Äthyl-stilben erbracht.

Die ungesättigten Anteile des Distyrinsäure-Gemisches.

Der bei der Hochvakuum-Destillation hinterbliebene Rückstand R (s. o.) zeigte nach der Verseifung stark ungesättigten Charakter, ebenso wie die von der Distyrinsäure und Distyrinsäure abgetrennten Anteile. Eine weitere

<sup>7)</sup> B. 12, 1975 [1879].



Reinigung dieser ungesättigten Säuren vorzunehmen, gelang vorläufig nicht. Bei der Analyse dieser allmählich erhärtenden Substanz wurden Zahlen erhalten, die ebenfalls auf die Formel  $C_{17}H_{16}O_2$  gut paßten:

0.2020 g Sbst.: 0.5976 g  $CO_2$ , 0.1170 g  $H_2O$ . — 0.1263 g Sbst.: 0.3756 g  $CO_2$ , 0.0750 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{16}O_2$ . Ber. C 80.91, H 6.40.  
Gef. » 80.68, 81.10, » 6.48, 6.64.

Das hierin vorliegende Gemisch der »Distyrensäuren« haben wir zu hydrieren versucht, indem wir 5 g davon in alkalischer Lösung 5 Tage lang mit 200 g 2 $\frac{1}{2}$ -proz. Natrium-amalgam behandelten. Dabei ging die anfangs rotbraune Farbe in eine gelbliche über. Beim Ansäuern fiel ein weißer, körniger Niederschlag aus, der aber in seinen Eigenschaften, bis auf die Farbe, vollkommen übereinstimmte mit der ursprünglichen Substanz, vor allem ungesättigt geblieben war.

Beim Kochen des Säuregemisches mit 62-proz. Schwefelsäure zwecks Überführung in ein Lacton trat ebenfalls keine Veränderung ein, da die Substanz sich in kalter Sodalösung bis auf eine ganz geringe Trübung löste. Ein äther-löslicher Bestandteil war nicht vorhanden, und die Säure war nach wie vor ungesättigt. Die Aufklärung der Zusammensetzung des Distyrensäure-Gemisches muß späterer Untersuchung vorbehalten bleiben.

Rostock, April 1923.

#### 214. Olof Svanberg und Knut Sjöberg: Über Methyl-äthyl-keton-xylosen und gemischt ketonylierte Verbindungen der Xylose.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Hochschule zu Stockholm.]

(Eingegangen am 4. April 1923.)

Die Chemie der Aceton-Verbindungen der Glucose ist bis jetzt, was die Konstitution der Derivate betrifft, nicht endgültig aufgeklärt; denn die Di-aceton-glucose wird einerseits von Karrer und Hurwitz<sup>1)</sup>, denen sich Freudenberg und seine Schule<sup>2)</sup> angeschlossen haben, andererseits von Irvine<sup>3)</sup> und seinen Mitarbeitern verschiedenartig formuliert, was für die Beurteilung der aus der Di-aceton-Verbindung dieses Zuckers dargestellten Substitutionsprodukte nachteilig ist. Wie im Schluß unserer vorhergehenden Mitteilung<sup>4)</sup> bemerkt wurde, besteht ein Widerspruch zwischen unseren Beobachtungen über die Drehungsrichtungen der beiden Aceton-Verbindungen der Xylose und der Anwendung der von Hudson aufgestellten Regeln durch Irvine. Teils um diese Verhältnisse einer weiteren Prüfung zu unterziehen, teils um weitere Keton-Verbindungen der Xylose zu gewinnen, welche zweckmäßige Ausgangsprodukte für die Darstellung weiterer Xylose-Derivate bilden könnten, haben wir die Darstellung der Methyl-äthyl-keton- und gemischt ketonylierter Xylose-Derivate in Angriff genommen.

#### Beschreibung der Versuche.

Gleichzeitige Darstellung der Mono- und Di-methyläthyl-keton-xylose.

Die zu den Synthesen angewandte Xylose war dieselbe wie in der vorhergehenden Untersuchung. Als Keton diente Kahlbaums Methyl-äthyl-keton,

<sup>1)</sup> Helv. 4, 728 [1921].

<sup>2)</sup> B. 55, 3233 [1922]; vergl. besonders die neue, glänzende Arbeit von Freudenberg und Doser, B. 56, 1243 [1923].

<sup>3)</sup> Soc. 121, 2146 [1922]. <sup>4)</sup> B. 56, 883 [1923].