

An der experimentellen Durchführung dieser Arbeit haben sich Frl. Dr. K. Neukirchen und die HHrn. Dr. O. Dalmer und Dr. E. Kirchner beteiligt.

Das für diese Untersuchungen notwendige Cholesterin ist mir wiederum von der Firma J. D. Riedel, Berlin-Britz kostenlos zur Verfügung gestellt worden; für dieses außerordentliche Entgegenkommen bin ich der Firma zu großem Danke verpflichtet.

62. R. Stoermer und E. Emmel: Zur Kenntnis der Truxillsäuren (II.)

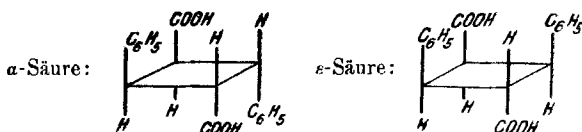
[Mitteilung aus der Organ. Abteilung des Chem. Instituts der Univ. Rostock.]
(Eingegangen am 9. Februar 1920.)

Vor kurzem hat der eine von uns mit G. Foerster über die Bildung der ε -Truxillsäure aus α -Truxillsäure durch die Kalischmelze kurz berichtet¹⁾, eine Reaktion, bei der von Liebermann²⁾ eine neue Säure nicht hatte erhalten werden können. Diese von uns ε -Truxillsäure genannte Verbindung vom Schmp. 192° hatte sich als identisch mit der sogen. β -Cocasäure von Hesse³⁾ (Schmp. 189°) herausgestellt, die vollkommen in Vergessenheit geraten war, da sie nicht in die meisten Hand- und Lehrbücher übergegangen ist, z. B. auch in dem großen Werk von O. Aschan über die alicyclischen Verbindungen fehlt. Diese Säure verdiente eine genauere Untersuchung, als ihr bisher durch Hesse zuteil geworden war, da sie die Zahl der bisher bekannten Truxillsäuren (α - und γ -) um eine vermehrte, so daß von den 5 theoretisch möglichen Formen⁴⁾ jetzt 3 bekannt geworden sind.

Während α Truxillsäure durch Acetanhydrid bekanntlich leicht in das Anhydrid einer andern Säure (γ -Säure) umwandelbar ist, ist diese Reaktion bei der ε -Säure auf keine Weise durchführbar. Selbst durch Anwendung hoher Temperaturen und der verschiedensten Anhydrierungsmittel, wie Acetanhydrid, Oxalylchlorid und Phosphoroxychlorid, konnte eine Umlagerung in eine neue *cis*-Säure nicht herbeigeführt werden, vielmehr ließ sich jedesmal die unverändert gebliebene ε -Truxillsäure wiedergewinnen. Die Säure muß daher als eine ungewöhnlich stabile *trans*-Form angesehen werden, so daß damit die beiden einzig möglichen *trans*-Formen der Truxillsäure-Reihe bekannt sind (α - und ε -Säure):

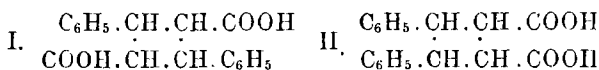
¹⁾ B. 52, 1255 [1919]. ²⁾ B. 22, 2249 [1889]. ³⁾ A. 271, 202 [1892]

⁴⁾ B. 52, 1256 [1919].



Der α -Truxillsäure, die in ein Truxon überführbar ist, muß die erstere Formel zukommen, die auch ihrer reichlichen Bildung durch Lichtpolymerisation von *trans*-Zimtsäure entspricht¹⁾; für die ϵ -Säure käme dann das zweite Formelbild in Frage, natürlich immer unter der Voraussetzung, daß die Truxillsäuren nicht stereoisomer mit den Isotruuxillsäuren sind, sondern mit diesen strukturisomer.

Die Lösung dieser Frage steht noch aus. Zwar ist es uns nicht gelungen, die ϵ -Truxillsäure mittels Cinchonins in optische Antipoden zu spalten, während dies bei der vor kurzem neu aufgefundenen ζ -Isotruuxillsäure unschwer geglückt ist²⁾, doch kann diesem negativen Befunde, der die Abwesenheit asymmetrischer Kohlenstoffatome in den Truxillsäuren dartun soll, vorläufig kein großes Gewicht beigelegt werden, bis die Versuche nicht im größeren Maßstabe und mit andern optisch aktiven Basen sowie mit den übrigen Truxillsäuren wiederholt sind. Der Auffassung von O. Aschan³⁾, wonach eine der Truxillsäuren, α - oder γ -Säure, in optische Antipoden spaltbar sein müsse, kann nicht beigepflichtet werden, denn sämtliche 5 theoretisch möglichen Truxillsäuren sind mit ihren Spiegelbildern deckbar und identisch, wovon man sich am Modell leicht überzeugen kann. Optische Aktivität kann also bei diesen Substanzen, immer die Formel I als richtig vorausgesetzt, nicht eintreten. Wir halten nach wie vor an der Annahme fest, daß die angeführte Formel den Truxillsäuren



zukommt und daß diese strukturisomer mit den Isotruuxillsäuren (II.) sind, denn auch bei der ϵ -Truxillsäure ist es bei den verschiedenen Umlagerungsversuchen uns niemals geglückt, eine der drei Isotruuxillsäuren zu fassen, was bei so naher Verwandtschaft doch möglich sein mußte. Ebenso wenig ist uns dies bei der γ -Truxillsäure gelungen, die erneut in den Kreis der Untersuchung gezogen wurde. Die Säuren, welche die Carboxylgruppen an Nachbar-Kohlenstoffatomen enthalten, sind vor ihren Isomeren durch ganz bestimmte chemische Reaktionen ausgezeichnet, sie bilden im Gegensatz zu jenen

¹⁾ Riiber, B. 35, 2908 [1902].

²⁾ Hierüber wird demnächst berichtet werden.

³⁾ Chemie der alicyclischen Verbindungen, S. 467.

sehr schwer lösliche Calcium- oder Bariumsalze, sie lassen sich in Anhydride von *cis*-Säuren überführen (β - und ζ -Isotruixillsäure-anhydrid), die wie Phthalsäure-anhydrid Fluoresceine liefern, während das γ -Truixillsäure-anhydrid die Fluorescein-Reaktion nicht gibt¹⁾. Auch das von uns neu dargestellte Dinitro- γ -truixillsäure-anhydrid kann nicht in ein Fluorescein übergeführt werden. Die Anilbildung ist ferner nur den *cis*-Isotruixillsäure-anhydriden eigen, sie fehlt dem γ -Truixillsäure-anhydrid und dessen Dinitroderivat.

Wir haben, wie in der ersten Abhandlung schon angedeutet, den Abbau der Truixillsäuren zu *cyclo*-Butan-tetracarbonsäuren angestrebt, um die Zugehörigkeit dieser Körper zur *cyclo*-Butan-Reihe überhaupt sicher zu stellen und jede andere Ringformel auszuschließen, doch haben die Versuche des oxydativen Abbaues mit den Diamino- α - und - γ -truixillsäuren nicht zum Ziele geführt, weil Permanganat sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung auch den *cyclo*-Butanring zu zerstören scheint. Greifbare Abbauprodukte konnten nicht erhalten werden.

Die eingehende Untersuchung der Truixillsäuren ist uns nur durch das freigebige Entgegenkommen der Firma E. Merck-Darmstadt ermöglicht worden, die uns größere Mengen der Rohtruixillsäuren zur Verfügung stellte. Ihr sei auch an dieser Stelle wärmster Dank ausgesprochen.

Versuche.

ε -Truixillsäure.

Die Umlagerung der α - in die ε -Truixillsäure erfolgt durch ziemlich lange andauerndes Verschmelzen mit Ätzkali bei hoher Temperatur, wobei die Schmelze lebhaft aufzuschäumen und sich gelb zu färben beginnt. Eine herausgenommene Probe muß beim Ansäuern die leicht in Äther lösliche ε -Säure liefern, während α -Truixillsäure darin sehr schwer löslich ist. Beim Ansäuern der in Wasser aufgelösten Schmelze fällt die ε -Säure meist etwas harzig aus, wird aber nach einiger Zeit krystallinisch und kann dann leicht abgesaugt werden. Wird die Schmelze nicht lange genug fortgesetzt, so ist die neue Säure noch mit α -Truixillsäure verunreinigt und der Schmelzpunkt wird dann meist zu niedrig gefunden.

Zur Reinigung wird die rohe Säure mit Alkohol und Knochenkohle ungefähr 2 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, die Lösung rasch filtriert und heiß mit Wasser versetzt; beim Erkalten krystallisiert die ε -Truixillsäure in langen, weißen Nadeln vom Schmp. 192° (Hesse:

¹⁾ Liebermann und Sachse, B. 26, 834 [1893].

1899). Ein auch nur etwas niedrigerer Schmelzpunkt zeigt meist die Anwesenheit von α -Säure an. Die ε -Säure löst sich im Gegensatz zur α -Säure leicht in Äther, Benzol und Chloroform, sie kann aus verdünntem Alkohol oder verdünntem Eisessig umkrystallisiert werden, ebenso auch aus viel heißem Wasser. Gegen Permanganat ist sie beständig, bei längerer Einwirkung wird kein Benzaldehyd gebildet. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung sind bereits von Hesse¹⁾ ausgeführt worden. Alle Versuche, die ε -Truxillsäure wieder in α -Säure überzuführen, sind gescheitert. Wäre sie eine der drei möglichen *cis*-Verbindungen, wie die γ -Säure, so hätte man erwarten dürfen, sie wie jene durch bloßes Erhitzen für sich oder mit Salzsäure im Rohr in α -Säure oder in die andere noch mögliche *trans*-Form umzuwandeln. Aber selbst nach mehrstündigem Erhitzen auf über 200° (bis 280°) konnte außer geringen Verunreinigungen immer nur ε -Säure isoliert werden. Hierbei sublimiert übrigens die Säure teilweise, ohne sich schon völlig zu Zimtsäure zu depolymerisieren. Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf dieselbe Temperatur führte ebenfalls keine Umlagerung herbei. Man muß also schließen, daß man es mit einer *trans*-Säure zu tun hat, wofür übrigens auch ihre Bildungsweise durch die Kalischmelze spricht, denn soweit bisher bekannt, werden durch diese Reaktion *trans*-Säuren gebildet, und die ε -Säure entsteht hierbei nicht bloß aus der *trans*- α -Säure, sondern, wie gefunden wurde, auch aus der *cis*- γ -Säure. Ferner bildet sich, wie bekannt, in der Kalischmelze die *trans*- δ -Isotruixillsäure aus der *cis*- β -Isosäure und die *trans*-Trimethylen-1.2-dicarbonensäure ebenfalls aus der zugehörigen *cis*-Form²⁾.

War somit die ε -Truxillsäure als *trans*-Form anzusprechen, so hätte sie, wie die α -Säure, durch Acetanhydrid bei höherer Temperatur in das Anhydrid einer *cis*-Form übergehen müssen. Aber auch diese Reaktion hat sich mit den verschiedensten Mitteln nicht durchführen lassen. Wohl ließ sich ein hochmolekulares Anhydrid fassen, vielleicht $(C_{16}H_{14}O_4)_3$, aber dieser Körper erwies sich als ein äußeres Anhydrid der ε -Säure selbst, das beim Verseifen immer nur ε -Säure lieferte und auch bei höherer Temperatur nicht in ein inneres Anhydrid einer andern Säure überging. Somit steht dies polymere Anhydrid in einem gewissen Gegensatz zu dem ebenfalls bekannten polymeren Anhydrid der α -Säure³⁾, das bekanntlich bei höherer Temperatur in das monomolekulare Anhydrid der γ -Säure übergeht. Zu erklären sein dürfte dies eigenartige Verhalten nur mit der oben für

¹⁾ A. 271, 202 [1892]. ²⁾ Buchner, A. 284, 208 [1895].

³⁾ Liebermann und Sachse, B. 26, 834 [1893].

die ε -Säure angenommenen Konfigurationsformel, aus der durch Umlagerung in die zugehörige *cis*-Form eine Konfiguration hervorgeht, zu deren Bildung wegen der vier auf einer Seite der Ringebeane liegenden negativen Gruppen in dieser Reihe offenbar wenig Neigung besteht.

Zur Darstellung des bisher niemals krystallinisch erhaltenen Anhydrids eignet sich von den vielen angewandten Methoden noch am besten das Erhitzen der Säure mit reinem Acetanhydrid oder die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Kaliumsalz, während die Umsetzung der Säure mit Oxalylehlorid, die neuerdings empfohlen wurde¹⁾, nur zu chlorhaltigen, nicht weiter zu reinigenden Produkten führte.

Man erhitzt also z. B. 6 g ε -Säure mit 30 g Acetanhydrid im zugeschmolzenen Rohr 24 Stdn. auf 200—210° und verjagt danach das Essigsäureanhydrid sorgfältig durch Eindunsten im Trockenschrank bei 140—160°, wobei die verbleibende braune Schmelze nach dem Erkalten zu einer gleichmäßigen, nicht krystallinen Masse erstarrt. Noch besser erhitzt man 5 g ε -truxillsaures Kalium in wasserfreiem Benzol mit 2 g Phosphoroxychlorid 3 Stdn. zum Sieden, unter Abschluß gegen Luftfeuchtigkeit, filtriert und dunstet die Benzollösung im Trockenschrank ein. Der auf 150° erhitze Rückstand wird in wasserfreiem Benzol gelöst und mit Petroläther versetzt, wobei sich weiße, harzige Massen ausscheiden, die in keiner Weise krystallinisch zu erhalten sind. Das nach beiden Methoden erhaltene Reaktionsprodukt ist ziemlich beständig gegen Sodalösung; es gab bei der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung folgende Werte:

0.1686 g Sbst.: 0.4780 g CO₂, 0.070 g H₂O. 0.2650 g Sbst.: 0.7512 g CO₂, 0.1098 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₃. Ber. C 77.7, H 5.04.

Gef. • 77.1, 77.2, • 4.65, 4.60.

Für die Säure C₁₈H₁₆O₄ berechnet sich C = 72.97, H = 5.4.

Molekulargewichtsbestimmung. 0.296 g Sbst. in 14.76 g Benzol, Siedepunkterhöhung 0.065°. — 0.223 g Sbst. in 13.6 g Benzol, Erhöhung 0.055°. — 0.443 g Sbst. in 17.0 g Benzol, Erhöhung 0.075°.

Mol.-Gew. (C₁₈H₁₄O₃)₂. Ber. 834. Gef. 800, 774.7, 903.4.

Da die Substanz sich aber nicht krystallinisch erhalten ließ, so sprechen die gefundenen Werte nur für das Vorliegen eines höhermolekularen Anhydrids, dem vielleicht noch etwas freie Säure beigemischt war. Bringt man dieses zwischen 80° und 90° schmelzende Anhydrid mit Natronlauge zusammen und reinigt die durch Salzsäure ausgefällte Säure durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Knochenkohle, so kann leicht reine ε -Säure vom Schmp. 192° isoliert werden. γ -Truxillsäure oder eine andere ähnliche Säure war nicht nachweisbar.

Mit der Annahme eines Anhydrids steht das Verhalten zu Alkohol und Anilin durchaus im Einklange:

¹⁾ Adams, Wirth und French, Am. Soc. **37**, 2716, [1916]; **38**, 2514 [1917].

ε -Truxill-monoäthylester-säure wird, wenn auch nicht völlig rein, erhalten, wenn 1 g des Anhydrids mit 10 ccm absolutem Alkohol im Rohr 4 Stunden auf 105° erhitzt wird. Gießt man dann den Inhalt in Wasser, so fallen gelbe, ölige Tropfen aus, die sich vollkommen in Soda lösen, aber durch Abkühlen nicht zum Erstarren zu bringen sind. Bei der Titration des bei 120° getrockneten Produktes, das durch Äther leicht ausziehen ist, ergab sich, daß fast reine Äthylestersäure vorlag:

0.989 g verbrauchten 30.85 ccm $\frac{1}{10}$ NaOH.

$C_{20}H_{20}O_4$. Ber. NaOH 0.122 g. Gef. NaOH 0.1234 g.

Erhitzt man reine ε -Säure mit absolutem Alkohol unter denselben Bedingungen, so erhält man ein Produkt, das nach der Titration sich als ein Gemisch von $\frac{3}{4}$ unveränderter Säure und $\frac{1}{4}$ Estersäure erweist.

ε -Truxill-anilid-säure. 1.5 g des Anhydrids wurde mit 3 g Anilin 5 Minuten lang zum Sieden erhitzt, sodann das Gemisch nach dem Erkalten mit Salzsäure ausgewaschen, und der hierbei verbleibende, allmählich starr werdende Rückstand durch Kochen mit Alkohol und Tierkohle gereinigt. Beim Behandeln des Produktes mit Sodalösung löste sich ein Teil nicht auf, er konnte mit dem weiter unten beschriebenen ε -Truxillsäure-dianilid (Schmp. 284°) identifiziert werden. Der in Soda lösliche Anteil wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt und bildet kleine, glänzende Krystallnadeln vom Schmp. 239°, die die erwartete ε -Truxill-anilidsäure darstellen, und die leicht löslich sind in Alkohol, Eisessig und Aceton, wenig in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin.

0.1884 g Sbst.: 6.2 ccm N (19°, 767 mm).

$C_{24}H_{21}O_3N$. Ber. N 3.77. Gef. N 3.79.

Macht man den gleichen Versuch mit der reinen Säure und Anilin, so entsteht ebenfalls, wenn auch in viel geringerer Menge, die Anilidsäure.

Von bisher nicht beschriebenen Salzen der ε -Truxillsäure zeigt besonders das Bariumsalz, weniger das Calciumsalz, die Eigentümlichkeit, in der Hitze viel schwerer löslich zu sein als in der Kälte.

Man erhält das erstere Salz durch Erwärmen von in Wasser suspendierter ε -Säure mit überschüssigem Bariumcarbonat und Auswaschen des Niederschlages auf dem Filter. Die so entstandene Lösung wurde auf dem Wasserbade eingengt und schließlich mit Alkohol gefällt. Die Fällung wurde beim Erhitzen krystallinisch.

0.3041 g Sbst. (bei 200° getr.): 0.1624 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{14}O_4Ba$. Ber. Ba 31.79. Gef. Ba 31.40.

Eine kalt gesättigte Lösung liefert beim Erhitzen eine reichliche Ausscheidung des Salzes, das beim Erkalten sich wieder auflöst.

Das kleine Prismen bildende Calciumsalz, ebenso dargestellt, zeigt diese Erscheinung in viel geringerem Maße.

Der Dimethylester ist von Hesse¹⁾ bereits dargestellt, doch nicht rein und nur als Öl erhalten, da er von der nicht völlig reinen Säure ausging. Stellt man ihn in sodaalkalischer Lösung mit Hilfe von Dimethylsulfat her, so erstarrt der Ester bei starker Abkühlung und schmilzt dann bei 64°. Er läßt sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren und bildet schöne, dicke Krystalle von 3—5 mm Länge. Beim Verseifen wird die bei 192° schmelzende ϵ -Säure zurückerhalten.

0.1540 g Sbst.: 0.4230 g CO₂, 0.0886 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₄. Ber. C 74.71, H 6.17.

Gef. » 74.93, » 6.39.

Der ϵ -Truxillsäure-diäthylester, durch Salzsäuregas in alkoholischer Lösung dargestellt, krystallisiert ebenfalls und zwar nach längerem Stehen. Durch starke Abkühlung allein gelang es nicht, ihn zur Krystallisation zu bringen. Er schmilzt bei 34°.

0.1752 g Sbst.: 0.4780 g CO₂, 0.1090 g H₂O.

C₂₂H₂₄O₄. Ber. C 75.00, H 6.88.

Gef. » 74.43, » 6.91.

ϵ -Truxillsäurechlorid läßt sich gewinnen, wenn man 5 g Säure mit 7.5 g Phosphorpentachlorid mischt, die Masse gelinde im Wasserbade erwärmt und das gebildete Phosphoroxychlorid im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in heißem Ligroin gelöst, woraus beim Erkalten derbe, prismatische Krystalle von etwa 1 cm Länge und 2—4 mm Dicke anschießen. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Ligroin schmilzt das Chlorid bei 106—107°. Es löst sich leicht in Benzol und Ligroin, sowie in heißem Petroläther und krystallisiert daraus ohne Krystall-Lösungsmittel, im Gegensatz zum α -Chlorid.

Beim Verseifen mit Natronlauge wurde reine ϵ -Säure vom Schmp. 192° zurückerhalten, von Sodalösung wird das Chlorid nur langsam angegriffen. An der Luft werden die Krystalle allmählich porzellanartig undurchsichtig.

0.1194 g Sbst.: 0.104 g Ag Cl.

C₁₈H₁₄O₂Cl₂. Ber. Cl 21.32. Gef. Cl 21.61.

Molekulargewichtsbestimmung. 0.3062 g Sbst. in 14.68 g Benzol: Siedepunkterhöhung 0.175°.

¹⁾ loc. cit.

$C_{18}H_{14}O_2Cl_2$. Ber. Mol.-Gew. 333. Gef. Mol.-Gew. 316.8.

ϵ -Truxillsäure-diamid entsteht leicht beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine Benzollösung des Chlorids. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Benzol gewaschen und dann durch Wasser vom Chlorammonium befreit. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet das Diamid kleine durchsichtige Nadeln vom Schmp. 240°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin. In konzentrierten Säuren ist es löslich und scheidet sich auf Wasserzusatz unverändert aus.

0.1916 g Subst.: 15 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{15}H_{18}O_2N_2$. Ber. N 9.52. Gef. N 9.49.

ϵ -Truxillsäure-[tetramethyl-diamid] bildet sich leicht durch Einwirkung von wäßriger Dimethylamin-Lösung auf das Chlorid und bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, kleine Krystalle vom Schmp. 190°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, kaum in Chloroform und Benzol.

0.172 g Subst.: 12.3 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{22}H_{26}O_2N_2$. Ber. N 8.0. Gef. N 8.09.

ϵ -Truxillsäure-dianilid wurde erhalten durch Umsetzung von überschüssigem Anilin mit einer Benzollösung des Chlorids und Behandlung des Niederschlags mit verdünnter Essigsäure. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig fallen lange, dünne, seidenglänzende Nadeln aus, die bei 284° schmelzen und sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol lösen, wenig in Benzol und Äther, nicht in Ligroin.

0.1194 g Subst.: 6.4 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{30}H_{26}O_2N_2$. Ber. N 6.28. Gef. N 6.16.

Nitro- und Amino-Derivate der γ -Truxillsäure.

Die Gewinnung der γ -Truxillsäure aus der α -Säure erfolgte nach dem Verfahren von Liebermann und Drory¹⁾. Die Nitrierung der Säure ist schon von Homans, Stelzner und Sukow²⁾ ausgeführt, doch nur in wenigen Zeilen erwähnt worden, so daß hier die Darstellung der Dinitrosäure, sowie die der bisher unbekannten Amino-derivate etwas genauer angeführt sein möge. Die Nitrierung gelingt am besten mit rauchender Salpetersäure vom spez. Gew. 1.5, weniger glatt mit Salpeterschwefelsäure, doch lassen auch die Ausbeuten nach dem ersten Verfahren recht zu wünschen übrig, da bei dem notwendigen Umkrystallisieren beträchtliche Verluste eintreten. Es erwies sich daher als ein großer Fortschritt, als gefunden wurde, daß sich das γ -Truxillsäure-anhydrid leicht und mit guter Ausbeute nitrieren läßt, und zwar unter gleichzeitiger Umwandlung in die Dinitrosäure.

¹⁾ B. 22, 126 [1889].

²⁾ B. 24, 2589 [1891].

Es ist auffallend, daß hierbei durch das bei der Reaktion auftretende Wasser eine so leichte Hydratisierung des Dinitrosäure-anhydrids stattfindet, aber daß dem so ist, ergibt sich aus der glatten Sodalöslichkeit des Produkts, sowie aus der Umwandelbarkeit in das wahre Dinitrosäure-anhydrid mittels Essigsäure-anhydrid.

Dinitro- γ -truxillsäure.

30 g α -Truxillsäure, 40 g geschmolzenes Natriumacetat und 100 g Essigsäure-anhydrid wurden 4 Stunden im Ölbade auf 210° erhitzt. Beim Erkalten schieden sich aus der Lösung große derbe Krystalle von γ Truxillsäure-anhydrid aus, die durch Absaugen vom Lösungsmittel und durch Waschen mit Wasser von anhängendem Natriumacetat befreit, nach dem Trocknen bei 190° (wie angegeben) schmolzen. Nach dem Abdampfen der Essigsäure-anhydrid-Mutterlauge und Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser kann eine weitere beträchtliche Menge desselben Anhydrids gewonnen werden, insgesamt ca. 90 %. Durch Behandeln mit Natronlauge entsteht daraus reine γ -Truxillsäure vom Schmp. 228°. Das γ -Anhydrid löste sich bei gelinder Wärme leicht in rauchender Salpetersäure (1.5), nach zweitägigem Stehen hatten sich derbe zusammenhängende glänzende Krystallmassen ausgeschieden, die nach dem Abtropfen der Salpetersäure wiederholt mit Eisessig gewaschen und dabei weiß und undurchsichtig werden (ca. 60 %). Der Schmelzpunkt lag genau bei 293°, es war, wie die Analyse bestätigte, reine Dinitro- γ -truxillsäure.

0.1378 g Sbst.: 8.6 ccm N (18°, 766 mm).

$C_{18}H_{14}O_4(NO_2)_2$. Ber. N 7.25. Gef. N 7.23.

Löste man γ -Truxillsäure in rauchender Salpetersäure, wobei sie bei 60° vollständig in Lösung ging, und fällte nach einiger Zeit das Produkt mit Wasser, so mußte die so gewonnene Dinitrosäure dreimal aus Eisessig umkrystallisiert werden, ehe der konstante Schmp. 293° erreicht wurde. Die Ausbeute betrug nur ungefähr 25 %. Die Säure ist unlöslich in Benzol.

Da der Schmelzpunkt der Dinitro- γ -truxillsäure fast genau derselbe ist, wie der der einen Dinitro- α -säure (290°)¹⁾, so war die Möglichkeit vorhanden, daß bei der Nitrierung und Hydratisierung des γ -Anhydrids gleichzeitig eine Umlagerung in die α -Truxillsäure stattgefunden habe. Indessen gab das durch Behandeln von Dinitro- γ -truxillsäure mit Acetanhydrid entstehende Anhydrid bei der Hydrolyse genau die gleiche Säure wieder, von der ausgegangen war, so daß also eine Umlagerung nicht eingetreten war.

¹⁾ B. 24, 2589 1891.

Das Dinitro- γ -truxillsäure-anhydrid erhält man durch zweistündiges Erhitzen der Dinitrosäure mit der 4-fachen Menge Acetanhydrid. Beim Einengen und Erkalten der Lösung scheiden sich etwa 50 % des zu erwartenden Anhydrids in kleinen prismatischen Krystallen aus, die auch nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol, Benzol und Eisessig bei 229° schmelzen. Das Anhydrid wird von kalter Sodalösung im Gegensatz zur Säure nicht angegriffen, von der es sich auch durch seine Löslichkeit in Benzol und Xylol unterscheidet, während es in absolutem Alkohol und Eisessig wesentlich weniger löslich ist.

0.2720 g Sbst.: 17.2 ccm N (18°, 768 mm). — 0.1880 g Sbst.: 12.5 ccm N (18°, 772 mm).

$C_{18}H_{12}O_8(NO_2)_2$. Ber. N 7.61. Gef. N 7.84, 7.77

Beim Umkrystallisieren aus Eisessig nimmt das Anhydrid leicht Wasser auf, um in die Säure überzugehen; glatt erfolgt diese Umwandlung nach 24-stündigem Stehen einer Eisessiglösung.

Dinitro- γ -truxillsäure-dimethylester. Die Dinitrosäure wird durch Erhitzen mit Methylalkohol und Salzsäuregas auf dem Wasserbade glatt verestert und das Reaktionsprodukt gibt beim Eintragen in Wasser den Ester, der aus Methylalkohol umkrystallisiert, feine seidenglanzende, verfilzte Nadeln vom Schmp. 194° bildet. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin. Beim Verseifen wird die Dinitrosäure vom Schmp. 293° zurückgebildet.

0.1858 g Sbst.: 11.0 ccm N (8°, 778 mm).

$C_{20}H_{18}O_8N_2$. Ber. N 6.99. Gef. N 6.77.

Der ebenso dargestellte Diäthylester bildet glasglänzende verfilzte Nadeln vom Schmp. 146° und von gleicher Löslichkeit wie der Methylester

0.2012 g Sbst.: 11 ccm N (17°, 762 mm).

$C_{22}H_{22}O_8N_2$. Ber. N 6.35. Gef. N 6.33.

Dinitro- γ -truxillsäurechlorid.

Dies Säurechlorid entsteht bei gelindem Erwärmen der Säure mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid über freier Flamme, Abdestillieren des Oxychlorids im Vakuum, Aufnehmen des Rückstandes in warmem Benzol und Versetzen mit etwas Ligroin. Aus der Lösung krystallisiert das Chlorid in 2 mm langen und 1.5 mm dicken Prismen. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus dem gleichen Gemisch erhält man es rein in gelb gefärbten Prismen von Schmp. 204°. Es löst sich in Benzol, Chloroform und Äther, nicht in Ligroin und Petroläther. Gegen Luftfeuchtigkeit ist es ziemlich beständig, durch Natronlauge wird es zur Säure vom Schmp 293° verseift.

0.1862 g Sbst.: 0.1232 g AgCl.

$C_{18}H_{12}O_6N_2Cl_2$. Ber. Cl 16.78. Gef. Cl 16.4.

Dinitro- γ -truxillsäure-diamid entsteht in derselben Weise wie das oben beschriebene α -Säureamid und wird aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet schwach gelb gefärbte Krystalle vom Schmp. 280°, ist löslich in heißem Alkohol, nicht in Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform und Petroläther. Auch in konzentrierter Salzsäure ist es in der Hitze löslich und daraus durch Wasser wieder abscheidbar.

0.1090 g Sbst.: 13.2 ccm N (12°, 766 mm).

$C_{18}H_{16}O_6N_4$. Ber. N 14.58. Gef. N 14.42.

In ähnlicher Weise wurden mit Hilfe von überschüssiger Dimethylaminlösung das Tetramethyldiamid, $C_{22}H_{24}O_6N_4$, und das Dianilid, $C_{30}H_{24}O_6N_4$, durch Einwirkung von Anilin dargestellt. Ersteres bildet gelbliche Krystalle vom Schmp. 276°, letzteres kleine Drusen vom Schmp. 261°.

Erhitzt man das obige Dinitro- γ -truxillsäure-anhydrid mit überschüssigem Anilin kurze Zeit im Ölbade auf 180° und behandelt das erstarrte Reaktionsprodukt mit verdünnter Essigsäure, so hinterbleibt die Dinitro- γ -truxill-anilid-säure, die aus Eisessig umkrystallisiert, kleine glänzende, durchsichtige Kryställchen vom Schmp. 265° liefert. Die Substanz löst sich leicht in Sodalösung.

0.1068 g Sbst.: 8.9 ccm N (19°, 746 mm).

$C_{24}H_{19}O_7N_3$. Ber. N 9.11. Gef. N 9.35.

Erhitzt man dagegen die Anilidsäure mit überschüssigem Anilin 1/4 Stunde lang wie vorher im Ölbade, so enthält das Produkt nach dem Auswaschen mit Salzsäure neben unveränderter, sodalöslicher Anilidsäure auch das in Soda unlösliche Dianilid, das wie das aus dem Chlorid dargestellte Präparat bei 267° schmilzt und damit gemischt keine Depression gibt.

0.1880 g Sbst.: 17.2 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{30}H_{24}O_6N_4$. Ber. N 10.44. Gef. N 10.43.

Es war also auf diesem Wege, ebenso wie durch Erhitzen in anderen hochsiedenden Lösungsmitteln, wie Dimethylanilin, nicht möglich, ein Anil zu erhalten, während aus β -Isotruixillsäure-anhydrid auf diesem Wege¹⁾ reichliche Mengen des Anils entstehen. Auch die Versuche, aus dem Anhydrid der Säure mit Hilfe von Resorcin ein Fluorescein darzustellen, mißlingen, obwohl genau nach den Angaben von Liebermann und Sachse¹⁾ verfahren wurde.

In derselben Weise wie mit Anilin setzt sich das Dinitro-anhydrid mit absolutem Alkohol um; erhitzt man es mit der 5-fachen Menge

¹⁾ B. 26, 836 [1893].

davon 5 Stunden auf 110° im Rohr und versetzt das in Lösung gegangene Reaktionsprodukt in der Hitze mit Wasser, so scheidet sich beim Erkalten die Dinitro- γ -truxill-äthylester-säure in 4–5 mm langen Nadeln aus, die bei 176 – 177° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Aceton und Essigsäure, kaum in Benzol und Äther; sie ist in wenig heißer Sodalösung löslich, beim Erkalten fällt ein schwer lösliches Natriumsalz aus, das auf Zusatz von Wasser wieder in Lösung geht.

0.1686 g Subst.: 10.2 ccm N (19° , 752 mm).

$C_{70}H_{18}O_8N_2$. Ber. N 6.76. Gef. N 6.85.

Diamino- γ -truxillsäure-diäthylester.

Da die freien Aminosäuren der α -Reihe sehr löslich sind und sich nur schlecht darstellen lassen¹⁾, so wurde die Reduktion des Dinitroesters und zwar auf katalytischem Wege vorgenommen, mit Hilfe einer nach Paal-Skita bereiteten etwa 0.5-proz. kolloidalen Palladiumlösung.

4.5 g des Dinitroesters wurden in 120 ccm Alkohol unter Erwärmen gelöst und mit 15 ccm der Palladiumlösung in die Schüttel-Ente gebracht. An Stelle des berechneten Volumens von 1474 ccm Wasserstoff (18° , 776 mm) werden verbraucht 1494 ccm, aber die Reduktion verlief keineswegs gleichmäßig und kam zeitweilig völlig zum Stillstand. Nur durch Zusatz von weiterer Katalysatorlösung konnte sie nach etwa 4 Stunden zu Ende geführt werden, wonach keine weitere Wasserstoff-Aufnahme erfolgte. Der zum Teil ausgeschiedene Diamino-ester wurde durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht, die Lösung vom Palladium abfiltriert und durch Wasser gefällt.

Der Diamino- γ -truxillsäure-diäthylester läßt sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren, ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Äther, Benzol und Xylol, unlöslich in Ligroin, schmilzt bei 162 – 163° und bildet ein schwach gelb gefärbtes Krystallpulver, das in Säuren löslich ist. Die Ausbeute betrug 80 % der Theorie.

0.0820 g Subst.: 5.2 ccm N (18° , 768 mm).

$C_{22}H_{26}O_4N_2$. Ber. N 7.33. Gef. N 7.37.

Die verschiedenen Versuche, den Diaminoester nach Verseifung in saurer, wie alkalischer Lösung durch Permanganat zu einer cyclobutan-tetracarbonsäure zu oxydieren, haben alle nicht zum Ziele geführt, da charakterisierte Oxydationsprodukte nicht zu fassen waren. Es sei daher hier nicht näher darauf eingegangen.

Rostock, im Februar 1920.

¹⁾ B. 24, 2589 [1891].