

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

Der Äther-Auszug  $B_2$ , welcher  $\beta$ -,  $\delta$ - 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  $\beta$ -Säure zurück, während sich im Äther hauptsächlich  $\delta$ -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  $\beta$ -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  $\alpha$ -Truxillsäure, 4.310 g  $\delta$ -Truxillsäure und 22.96 g  $\epsilon$ -Truxillsäure.

Rostock, im Oktober 1920.

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

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

(Eingegangen am 15. Oktober 1920.)

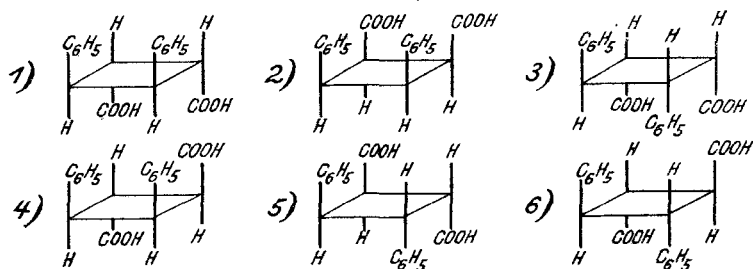
In der ersten Abhandlung über die Truxillsäuren haben R. Stoermer und Foerster<sup>1)</sup> bereits kurz erwähnt, daß die  $\delta$ -Truxillsäure (nunmehr als  $\delta$ -Truxinsäure oder Deltruxinsäure zu bezeichnen)<sup>2)</sup> in eine neue Säure umgelagert werden könne, die vorläufig als  $\zeta$ -Säure bezeichnet wurde. Wir haben diese Umlage-

<sup>1)</sup> B. 52, 1258 [1919].    <sup>2)</sup> Vergl. die voranstehende Abhandlung.

rungsversuche unternommen von dem Gedanken ausgehend, daß die Liebermannsche  $\delta$ -Truxinsäure (nach ihrer Bildungsweise durch die Kalischmelze aus  $\beta$ -Truxinsäure) eine *trans*-Dicarbonsäure sein müsse, die bei der Anhydrierung durch Acetanhydrid nicht notwendig in Betruxinsäure zurückverwandelt werden müsse. Dieser Gedanke hat sich als richtig herausgestellt, und die vorliegende Arbeit hat also mit Sicherheit ergeben, daß die  $\delta$ -Truxinsäure eine *trans*-Form ist, und daß das bei dem geschilderten Verfahren entstehende Säure-anhydrid bei der Verseifung eine neue *cis*-Säure liefert, die die gleiche Molekulargröße wie die anderen Truxinsäuren besitzt und durch die Kalischmelze wie durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr in Deltruxinsäure zurückverwandelt werden kann. Dies bestätigt die schon geäußerte Vermutung<sup>1)</sup>, daß bei der Kalischmelze die *cis*-Formen immer in *trans*-Formen überzugehen scheinen. Die neue  $\zeta$ -Truxinsäure zeigte den Schmp.  $239^\circ$  und ist vielleicht identisch mit einer Säure, die vor kurzem von A. W. K. de Jong<sup>2)</sup> erwähnt, von der aber weiter nichts mitgeteilt wurde, als daß sie bei der Belichtung von Salzen der Zimtsäure entstehe und bei  $230^\circ$  schmelze. Ein genauerer Vergleich war daher mangels eingehenderer Beschreibung nicht möglich.

Da der Schmelzpunkt der Zetruxinsäure wesentlich höher liegt ( $239^\circ$ ) als der der Deltruxinsäure ( $174^\circ$ ), so haben wir, da auch die  $\beta$ -Säure höher schmilzt ( $209$ – $210^\circ$ ), hier wiederum einen der bei cyclischen Verbindungen nicht allzu seltenen Fälle zu verzeichnen, wo die stabileren *trans*-Formen tiefer schmelzen, als die labileren *cis*-Formen. Dementsprechend verhalten sich auch die Löslichkeiten, die *trans*-Säure ist rund neunmal so löslich (in Eisessig), als die beiden *cis*-Formen, die fast gleiche Löslichkeit besitzen.

Unter den theoretisch möglichen Stereoformeln der sechs Truxinsäuren<sup>3)</sup> befinden sich drei *cis*-Säuren und drei *trans*-Säuren:



<sup>1)</sup> Stoermer und Emmel, B. 53, 500 [1920].

<sup>2)</sup> C. 1919, III 1000. Der holländische Autor hat die Säure als  $\epsilon$ -Truxillsäure bezeichnet.

<sup>3)</sup> Vergl. B. 52, 1257 [1919].

und da hier mit der relativen Asymmetrie auch wirkliche Asymmetrie der Cyclobutan-Kohlenstoffe auftritt — im Gegensatz zu den Stereoformeln der Truxillsäuren —, so sind die letzten vier Formeln als inaktive Racemformen anzusehen, während die beiden ersteren Mesoformen darstellen. War die  $\zeta$ -Truxinsäure nicht spaltbar, so konnte ihr also Formel 1 oder 2 zukommen, war sie dagegen in optische Antipoden zerlegbar, so blieb allein Formel 3 für sie übrig. Da die Spaltung der Säure mit Hilfe von Cinchonin gelang, so ist ihre Konfiguration eindeutig durch die Formel 3 bestimmt, und so ist gerade die jüngste dieser Säuren ihren so sehr viel älteren Isomeren überlegen.

Es liegt hier einer der ganz seltenen Fälle vor, wo bei cyclischen *cis-trans*-Isomeren mit den angegebenen Eigenschaften eine Konfigurationsbestimmung durch Spaltung in aktive Verbindungen möglich war. Ein anderer solcher Fall war die Spaltung der *trans*-Hexahydro-phthalsäure<sup>1)</sup>, deren Konfiguration, ebenso wie die der zugehörigen *cis*-Verbindung, aber auch auf Grund der Anhydridbildung ableitbar war<sup>2)</sup>, was bei den Truxinsäuren wegen der größeren Zahl von Isomeren nicht möglich ist.

Durch die Feststellung der Konfiguration der  $\zeta$ -Truxinsäure ergibt sich für die  $\beta$ -Truxinsäure die Formel 1 oder 2, wobei allerdings zum Überfluß noch festzustellen bleibt, daß diese Säure nicht in optische Antipoden spaltbar ist. Die früher erwogene Formel 2 erscheint uns jetzt aus inneren Gründen weniger wahrscheinlich, eine solche Säure dürfte wegen der vier auf einer Seite der Ringebene liegenden Gruppen doch ein ziemlich labiles Gebilde sein, auch bleibt die Truxon-Bildung aus, die nach ihr zu erwarten wäre. Wahrscheinlicher erscheint uns die Formel 1, die allerdings auf den ersten Blick mit der Licht-Polymerisation der *allo*-Zimtsäure nicht zu harmonisieren scheint. Erwägt man aber, daß es sich bei der Polymerisation ja auch nur um Additionen an die Doppelbindung handelt, und daß solche ja in erster Linie in *trans*-Stellung erfolgen, so gewinnt die Formel 1 durchaus an Wahrscheinlichkeit. Die bei gegenseitiger *trans*-Anlagerung von zwei Molekeln *allo*-Zimtsäure noch mögliche Formel 6 kommt als *trans*-Dicarbonsäure nicht in Frage. Jedenfalls dürfte die auch schon von Stobbe<sup>3)</sup> angezweifelte Vermutung de Jongs<sup>4)</sup>, daß die  $\beta$ -Truxinsäure durch Polymerisation von je einer Molekel *cis*- und *trans*-Zimtsäure entstehe, außer aus den schon von Stoermer und Foerster<sup>5)</sup> angeführten Gründen auch des-

<sup>1)</sup> A. Werner und Conrad, B. 32, 3046 [1899].

<sup>2)</sup> A. v. Baeyer, A. 258, 213 ff. [1890]; 269, 161, 184 [1892].

<sup>3)</sup> B. 52, 669 [1919]. <sup>4)</sup> R. 31, 262 [1912]. <sup>5)</sup> B. 52, 1258 [1919].

wegen nicht zutreffend sein, weil aus einem Gemisch dieser beiden Säuren sowohl bei *cis*- wie bei *trans*-Anlagerung immer nur die Formeln 3 und 4 hervorgehen, von denen 3 der  $\zeta$ -Säure zukommt, 4 aber eine *trans*-Dicarbonsäure darstellt.

Daß die  $\zeta$ -Truxinsäure eine *cis*-Säure ist, geht daraus hervor, daß sie mit Essigsäure-anhydrid in  $\zeta$ -Truxinsäure-anhydrid übergeht, das durch Alkali in die Säure vom Schmp.  $239^{\circ}$  zurückverwandelt wird; ferner liefert sie mit Anilin ein Anil und mit Resorcin ein Fluorescein, genau wie die  $\beta$ -Truxinsäure. Erhitzt man ihr Ammoniumsalz unter bestimmten Bedingungen auf höhere Temperatur, so geht es in  $\zeta$ -Truxinsäure-imid über, genau wie die  $\beta$ -Säure (vergl. die folgende Abhandlung).

Die Spaltung der Zetruxinsäure in ihre optischen Antipoden gelingt überraschend leicht und glatt, und der Schmelzpunkt der optisch-aktiven Säuren liegt tiefer als der der racemischen Säure, nämlich bei  $222^{\circ}$ . Mischt man gleiche Mengen der beiden ersteren, so steigt der Schmelzpunkt sofort auf  $239^{\circ}$ , ein Zusatz der optisch aktiven Form zu der inaktiven Säure erniedrigt deren Schmelzpunkt sofort. Die aktiven Komponenten unterscheiden sich auch äußerlich von der Racemform, da sie watteähnliche, aus langen haarfeinen Nadeln bestehende Krystallmassen darstellen, während die Racemsäure kleine, weiche, zu Drusen vereinigte Nadeln bildet. Die Löslichkeit der *l*-Säure in Eisessig ist ungefähr viermal so groß, als die der inaktiven Form, und in der gesättigten Eisessig-Lösung der letzteren lösen sich noch sichtbare Mengen der ersteren auf, so daß die Lösung optisch-aktiv wird. Alles dies zeigt, daß die Säure vom Schmp.  $239^{\circ}$  eine wahre racemische Verbindung ist und nicht ein pseudoracemisches Konglomerat. Auch die Salze zeigen verschiedene Löslichkeit: die *l*-Säure, in Ammoniak gelöst, wird durch Chlorcalcium schwerer gefällt, als die *racem.* Säure. Mischt man gleiche Mengen gesättigter, filtrierter Lösungen der optisch-aktiven Calciumsalze, so krystallisiert nach 12 Stdn. das schwerer lösliche *racem.*  $\zeta$ -truxinsäure Calcium aus. Dies bildet kleine, derbere, punktförmige Aggregate, während das Calciumsalz der *l* Säure aus haarfeinen, langen Nadeln besteht.

Von optisch-aktiven Derivaten wurden noch Ester, Chlorid und Anhydrid untersucht, alle zeigten ein höheres Drehungsvermögen als die freie Säure. Besonders ausgeprägt war dies bei dem Anhydrid, dessen Drehungsvermögen fast doppelt so stark war, als das der freien Säure, aber bei beiden nach der gleichen Richtung lag. Allerdings mußte als Lösungsmittel für das aktive Anhydrid Aceton verwandt werden und nicht Alkohol, wie bei der aktiven Säure.

## Versuche.

### ζ-Truxinsäure (Zetruxinsäure).

Der Weg zu der neuen Säure führte von der β-Truxinsäure über die δ-Truxinsäure, die nach dem alten Verfahren von Liebermann<sup>1)</sup> aus der β-Säure durch die Kalischmelze gewonnen wurde, nur mit der Abänderung, daß die 8-fache Menge Kali genommen und die Temperatur nicht so hoch getrieben wurde, daß die ruhig fließende Masse braun wurde, sondern farblos blieb. Man beobachtete dann häufig, daß die dünnflüssige Masse plötzlich wieder dick breiig wird, was stets ein Zeichen für das Ende der Operation ist. Die in Wasser gelöste Schmelze wird mit Salzsäure ausgefällt, und die bald erstarrende δ-Säure schmilzt dann gewöhnlich schon bei 170° oder 172°. Sie läßt sich gut aus verd. Methylalkohol umkrystallisieren oder indem man auf 2 g der Säure ein Gemisch von 35 ccm Benzol und 15 Tropfen Eisessig anwendet. Schmp. 175°. Sie löst sich sehr schwer in siedendem Wasser und in Benzol, sehr leicht dagegen in Alkohol, Eisessig und Aceton. Auch in Äther ist sie recht löslich.

Übrigens läßt sich Betruxinsäure auch durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr in Deltruxinsäure umlagern; bei 6-stündigem Erhitzen auf 160° erfolgt die Umwandlung fast quantitativ.

Das zu den beschriebenen Operationen nötige Ausgangsmaterial verdanken wir der großen Freigebigkeit der Firma Merck-Darmstadt, die uns ihren ganzen Vorrat an Roh-Truxillsäuren — von der Cocain-Gewinnung herstammend — in höchst dankenswerter Weise zur Verfügung stellte. Die Aufarbeitung erfolgte nach der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Methode.

Die Umlagerung zur ζ-Truxinsäure gelingt durch 24-stündiges Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbade, allerdings nicht vollständig, besser durch 3-stündiges Erhitzen von 3 g δ-Truxinsäure mit 4 g Acetat und 10 g Anhydrid im Ölbade auf 210°, am glattesten durch 4-stündiges Erhitzen von 3 g Säure mit der dreifachen Menge Acetanhydrid allein im Rohr auf 160°, wobei weniger Verharzung stattfindet. Wird die Temperatur wesentlich überschritten, so depolymerisiert sich die Säure zu Zimtsäure. Man versetzt das Reaktionsprodukt mit überschüssiger starker Natronlauge, löst das ausgeschiedene Natriumsalz in Wasser und fällt die Säure nach dem Filtrieren mit Salzsäure. Zur Reinigung kocht man sie in Aceton-Lösung mehrere Stunden mit Tierkohle und krystallisiert sie mehrfach aus verd. Aceton um oder aus einem Gemisch von Aceton, wenig Eisessig und Wasser, bis der Schmp. 239° erreicht ist.

<sup>1)</sup> B. 22, 2250 [1889].

ζ-Truxinsäure bildet kleine Nadeln, löslich in Äther, leicht in Alkohol, mäßig in Aceton, schwer in kaltem, leicht in heißem Eisessig. In Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist sie schwer löslich, sehr schwer in Benzol, gar nicht in Petroläther. In heißem Wasser werden nur Spuren gelöst.

0.1197 g Sbst.: 0.3197 g CO<sub>2</sub>, 0.0631 g H<sub>2</sub>O. — 0.1002 g Sbst.: 0.267 g CO<sub>2</sub>, 0.0515 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 72.90, H 5.40.  
Gef. » 72.84, 72.67, » 5.74, 5.69.

Molekulargewichts-Bestimmung: 0.3065 g Sbst. in 11.34 g absol. Alkohol, Siedepunktserhöhung 0.10°.

Mol.-Gew. Ber. 296. Gef. 310.

Zum Vergleich mit β- und δ-Truxinsäure wurden die Löslichkeiten der drei Säuren bestimmt:

100 g Eisessig lösen bei 20° 1.134 g β-Truxinsäure, 10.382 g δ-Truxinsäure und 1.164 g ζ-Truxinsäure. In 50-proz. Aceton lösen sich 2.469 g β-Säure und 2.343 g ζ-Säure bei 20°; bei der δ-Säure war die Bestimmung nicht möglich, da sich die Lösung vom Lösungsmittel trennte.

Um die drei Säuren hinsichtlich ihrer Esterifizierungsfähigkeit miteinander vergleichen und daraus vielleicht einen Schluß auf ihre Konfiguration ziehen zu können, wurden gleiche Mengen der Säuren mit der gleichen Menge methylalkoholischer Salzsäure je ½ Stde. am Rückflußkühler gekocht. Es zeigte sich, daß β- und δ-Truxinsäure quantitativ in ihre Doppelester verwandelt wurden, während bei der ζ-Säure eine allerdings nur sehr kleine Menge des Halbesters gebildet wurde, was vielleicht darauf zurückzuführen ist, daß, entsprechend der Konfiguration der letzteren Säure, die eine Carboxylgruppe schwerer veresterbar ist. Die glatte Esterbildung bei der β-Säure würde dann auch gegen die Formel 2 und für 1 sprechen. Die Versuche sollen unter anderen Bedingungen wiederholt werden. Zwecks Rückumlagerung der ζ-Truxinsäure in δ-Säure wurde sie 2 Stdn. im Trockenschrank auf 175° erhitzt. Der Schmelzpunkt sank beträchtlich hierbei, doch konnte die Deltruxinsäure nicht isoliert werden, vielmehr scheint es, als ob das Sinken des Schmelzpunktes auf Anhydridbildung zurückzuführen ist. Als jedoch die Säure mit konz. Salzsäure 6 Stdn. im Rohr auf 140° erhitzt wurde, konnte aus der braunen Masse nach Reinigung mit Tierkohle und Umkrystallisieren aus Aceton und Benzol-Eisessig leicht reine δ-Säure vom Schmp. 175° gewonnen werden. Ebenso erfolgte die Umlagerung leicht durch die Kalischmelze. Die Identifizierung erfolgte durch Mischprobe mit reiner δ-Säure, wobei keine Depression des Schmelzpunktes eintrat.

Ester der  $\zeta$ -Truxinsäure.

Der Methylester der  $\zeta$ -Säure bildet sich leicht beim Erwärmen der Säure mit Dimethylsulfat in Sodalösung. Er bildet, aus verd. Alkohol umkrystallisiert, weiße Krystalle vom Schmp. 116°. Derselbe Ester entsteht beim Erhitzen der ätherischen Lösung der Säure mit Diazo-methan und beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure (s. o.). Wird hierbei das Reaktionsprodukt mit Sodalösung durchgeschüttelt, so läßt sich aus dieser, nach Entfernung des Doppel-esters mit Äther, durch Ansäuern der Halbesters der  $\zeta$ -Truxinsäure ausfällen, der nach dem Umkrystallisieren bei 168° schmilzt und in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig löslich ist.

0.0951 g Sbst.: 0.2573 g CO<sub>2</sub>, 0.0502 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{16}H_{14}(COOH).COOCH_3$ . Ber. C 73.51, H 5.85.  
 Gef. » 73.79, » 5.91.

Der Äthylester wurde erhalten durch  $\frac{3}{4}$ -ständiges Kochen der Säure mit gesättigter äthylalkoholischer Salzsäure, Eingießen in Sodalösung und Ausäthern. Der ölig ausfallende Doppel-ester erstarrt nach einiger Zeit und ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Aceton. Er bildet umkrystallisiert kleine, verfilzte Nadeln vom Schmp. 80°. Aus der Sodalösung läßt sich durch Ansäuern der saure Äthylester gewinnen, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 190° schmolz. Diese Estersäure ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig.

0.1007 g Sbst.: 0.2729 g CO<sub>2</sub>, 0.0568 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{16}H_{14}(COOH).COOC_2H_5$ . Ber. C 74.04, H 6.22.  
 Gef. » 73.93, » 6.31.

Salze der  $\zeta$ -Truxinsäure.

Von den Salzen der  $\zeta$ -Truxinsäure sind einige durch bemerkenswerte Unlöslichkeit ausgezeichnet, die sie zur Trennung von andern Verbindungen geeignet erscheinen lassen. Fast unlöslich in kaltem Wasser sind das Calcium- und Bariumsalz (wie bei der  $\beta$  Säure), fast unlöslich in Alkohol das Ammonium- und Kaliumsalz. Man erhält die ersteren durch Fällen der wäßrigen Ammoniumsalz-Lösungen mit Chlorcalcium und Chlorbarium, aus sehr verdünnten Lösungen auch in feinkrystallinischer Form, die letzteren durch Auflösen der Säure in Alkohol und Einleiten von Ammoniak bezw. Zusatz von alkoholischer Kalilauge. Alle sind wasserfrei.

Besonders wichtig erscheinen die beiden letzten Salze. Das Kaliumsalz krystallisiert aus Alkohol in schönen, durchsichtigen, über 1 cm langen Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol nahezu unlöslich sind.

Das Ammoniumsalz erhält man aus wäßriger Lösung durch Zusatz von Alkohol in schönen, durchsichtigen Nadeln, die bei ca. 160° unter Aufblähen sich zersetzen. Einfacher gewinnt man es durch Lösen der Säure in Alkohol und Einleiten von Ammoniakgas, wobei das Salz fast augenblicklich ausfällt. Bei vorsichtigem Erhitzen verliert es sein Ammoniak vollständig unter Zurücklassung von  $\zeta$ -Säure, unter bestimmten Bedingungen kann es dagegen in das unten beschriebene  $\zeta$ -Truxinsäure-imid übergeführt werden.

Von weiteren Derivaten der Zetruxinsäure wurden folgende dargestellt.

Das  $\zeta$ -Truxinsäure-anhydrid erhält man durch zweistündiges Erhitzen der Säure mit 8 g Acetanhydrid im Ölbad auf 140–150°, Verjagen des überschüssigen Acetanhydrids im Lufttrockenschrank und Umkrystallisieren der bräunlichen Krystallmasse aus Benzol.

Das  $\zeta$ -Truxinsäure-anhydrid bildet weiße, glänzende Krystalle vom Schmp. 150°, die leicht löslich sind in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in Äther, noch schwerer in Petroläther. In kalter Sodalösung ist es unlöslich. Gegen Wasser ist es ziemlich beständig, kurzes Kochen damit verändert es nicht, erst nach  $\frac{3}{4}$ -stündigem Kochen wird die Säure vom Schmp. 239° zurückgebildet. Weit weniger beständig ist es gegen Alkohol, schon nach kurzem Erhitzen wird es in die obige Äthylestersäure übergeführt.

0.1840 g Sbst.: 0.5227 g CO<sub>2</sub>, 0.0844 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 77.67, H 5.07.

Gef. » 77.50, » 5.13.

Durch viertelstündiges Kochen mit dem doppelten Gewicht Anilin wird das Anhydrid in  $\zeta$ -Truxinsäure-anil umgewandelt, das nach dem Behandeln mit verd. Salzsäure aus Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisiert wird. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol bildet es feine weiße Nadelchen vom Schmp. 180°. Es löst sich in Äther und Benzol, ist in Alkohol schwer löslich. In verdünntem Alkali unlöslich, wird es erst durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali verseift.

0.1423 g Sbst.: 4.5 ccm N (13°, 767 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 3.96. Gef. N 3.81.

Läßt man das Anil dagegen nur kurze Zeit kalt mit alkoholischem Kali stehen, so wird es zur Anilidsäure aufgespalten, die durch Salzsäure in weißen, krystallinischen Flocken ausfällt. Zu derselben Substanz gelangt man durch vorsichtiges Erwärmen des Anhydrids mit Anilin auf 140° im Ölbad, Aufnehmen der Schmelze mit Sodalösung, Ausfällen und Umlösen aus verd. Aceton. Schöne weiße Krystalle vom Schmp. 209°. Hierbei entsteht natürlich auch etwas Anil.



0.1026 g Sbst.: 3.4 ccm N (16°, 765 mm).

$C_{24}H_{21}O_3N$ . Ber. N 3.77. Gef. N 3.94.

Erhitzt man das Anhydrid mit der  $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Resorcin im Ölbade auf 220°, so nimmt die Schmelze bald eine tiefrotbraune Farbe an und löst sich dann in Sodalösung wie in Barytwasser mit schön grüner Fluorescenz, ein Zeichen für die Bildung des  $\zeta$ -Truxinsäure-fluoresceins. In reinem Zustande wurde die Verbindung nicht isoliert.

Zwecks Darstellung des  $\zeta$ -Truxinsäure-imids wurde das oben beschriebene Ammoniumsalz im Erlenmeyer-Kölbchen im Ölbade langsam auf ca 210° erhitzt, wobei aber unter Abgabe von Ammoniak und ohne daß Schmelzen beobachtet wurde, reine  $\zeta$ -Säure zurückgewonnen wurde. Das Salz wurde daher in einem engen Reagensglase fest zusammengedrückt in ein auf 170° erhitztes Bad getaucht und auf 200–210° weiter erhitzt, wobei Schmelzen eintrat und Ammoniak-Abgabe beobachtet wurde. Unter Umrühren mit einem Glasstabe wird  $\frac{1}{4}$  Sde. erhitzt, die glasige Schmelze nach dem Erkalten in Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt. Danach behandelt man die Substanz mit Sodalösung zwecks Entfernung von freier Säure und krystallisiert sie aus heißem Alkohol um. Feine, glänzende, zu Drusen vereinigte Nadeln vom Schmp. 168–168.5°.

12.694 mg Sbst.: 0.542 ccm N (17°, 762 mm)<sup>1)</sup>.

$C_{18}H_{15}O_2N$ . Ber. N 5.06. Gef. N 5.04.

Das  $\zeta$ -Truxin-imid ist zwar in kalter Sodalösung unlöslich, löst sich aber beim Erwärmen darin auf, wonach beim Abkühlen ein feiner Niederschlag, wohl das Natriumsalz des Imids, ausfällt, der sich in viel Wasser wieder klar löst. Auch durch kurze Behandlung mit alkoholischer Natronlauge, worin das Imid leicht löslich ist, findet keine Veränderung statt. Läßt man aber das Imid (0.4 g) mit alkoholischer Kalilauge (1 ccm = 0.1 g KOH) 5–6 Stdn. stehen, so erstarrt die Masse krystallinisch, löst sich in viel Wasser klar auf und gibt beim Ansäuern eine fast völlig in Soda lösliche Substanz, die, aus verd. Eisessig umkrystallisiert, feine, wollige Nadeln bildet, welche bei 222° unter Aufschäumen schmelzen. Die so erhaltene  $\zeta$ -Truxin-amidsäure löst sich in warmer Sodalösung klar auf; beim Abkühlen fällt, wie bei der  $\beta$ -Säure, ein schwer lösliches Natriumsalz aus, während die reine  $\zeta$ -Säure so nicht gefällt wird.

12.108 mg Sbst.: 0.492 ccm N (17°, 761 mm).

$C_{18}H_{17}O_3N$ . Ber. N 4.75. Gef. N 4.79.

<sup>1)</sup> Diese und die folgende Mikroanalyse hat mein Assistent, Hr Dr. Laage, ausgeführt. Stoermer.

### ζ-Truxinsäurechlorid.

2 g ζ-Truxinsäure wurden mit der berechneten Menge Phosphor-  
pentachlorid innig gemischt und, da in der Kälte keine Reaktion  
eintrat, auf dem Wasserbade erwärmt und zwecks Vollendung der  
ziemlich heftigen Reaktion noch längere Zeit weiter erhitzt, bis die  
Salzsäure-Entwicklung aufgehört hatte. Hierauf wurde im Vakuum  
das Phosphoroxychlorid abdestilliert und das beim Abkühlen er-  
starrende Chlorid mit warmem Benzol aufgenommen. Nach Zusatz  
von reichlich Petroläther krystallisierte das ζ-Truxinsäurechlorid  
in weißen, prismatischen Krystallen, die nach nochmaligem Umkry-  
stallisieren bei 150° schmolzen. Das Chlorid ist leicht löslich in Ben-  
zol, Äther, Chloroform und Alkohol, sehr schwer in Ligroin und  
Petroläther. Durch Wasser wird es in der Wärme leicht zersetzt,  
Alkali löst es sofort unter Rückbildung von ζ-Truxinsäure.

0.1590 g Sbst.: 0.1372 g AgCl.

$C_{18}H_{14}O_2Cl_2$ . Ber. Cl 21.29. Gef. Cl 21.35.

Beim Behandeln mit Anilin geht es in das ζ-Truxinsäure-  
dianilid über. Zu diesem Zweck löst man es in Benzol, versetzt  
die Lösung mit der vierfachen Menge Anilin und kocht einige Zeit  
auf siedendem Wasserbade. Das Dianilid scheidet sich bald in weißen  
Krystallen aus, die nach dem Absaugen mit Wasser ausgewaschen  
werden. Es löst sich in Alkohol und ist nahezu unlöslich in Äther  
und Benzol. Der Schmelzpunkt liegt bei 285°.

0.1084 g Sbst.: 5.8 ccm N (15°, 765 mm).

$C_{30}H_{26}O_2N_2$ . Ber. N 6.28. Gef. N 6.38.

### Spaltung der ζ-Truxinsäure in ihre optisch-aktiven Komponenten.

2 g ζ-Truxinsäure und 4 g Cinchonin wurden in 90 ccm etwa 75-  
proz. Alkohols unter Erwärmen gelöst und die Lösung sich selbst über-  
lassen. Über Nacht krystallisierte das neutrale Salz der *l*-Säure in  
schönen Nadeln vom Schmp. 192° aus; es wurde abgenutscht, mit  
Alkohol nachgewaschen und getrocknet. Seine Menge betrug fast  
genau die Hälfte des zu erwartenden Salzes. Es wurde mit Wasser  
und überschüssigem Ammoniak verrührt, kurz aufgekocht und nach  
dem Erkalten aus dem Filtrat die Säure durch Salzsäure ausgefällt.  
Nach dem Absaugen wurde die wäßrige Flüssigkeit noch einmal mit  
Äther ausgeschüttelt, der noch eine kleine Menge der *l*-Säure aufnahm,  
ein Zeichen, daß diese in Wasser etwas löslicher ist als die inaktive  
Säure. Die das Salz der *d*-Säure enthaltende Mutterlauge wurde  
genau so wie das feste Salz behandelt und ergab die nicht ganz so

reine *d*-Säure. Beide Säuren wurden wiederholt aus Aceton und aus Methylalkohol umkrystallisiert und zeigten beide den gleichen Schmp. 222°. Eine Mischung gleicher Teile der beiden Säuren zeigte sofort den Schmelzpunkt der racemischen Säure 239°.

Mangels genügender Mengen der Säuren konnten die Löslichkeiten nicht genau bestimmt werden, doch löste sich etwa viermal so viel der *l*-Säure in Eisessig auf als von der racemischen Säure.

Dehungsvermögen der *l*-Säure in Alkohol (von 96 %):

0.400 g *l*-Säure in 14.600 g Alkohol zeigten bei 20° eine Drehung von  $-1172^{\circ}$  im 1-dm-Rohr mit D-Licht,  $d_4^{20} = 0.823$ ,  $p = 2.66\%$ .

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-1.72 \times 15.000}{1 \times 0.400 \times 0.823} = -78.37^{\circ}.$$

Drehungsvermögen der *d*-Säure in Alkohol (von 96 %):

0.4376 g *d*-Säure in 16.410 g Alkohol zeigten bei 20° eine Drehung von  $+1.39^{\circ}$  im 1-dm-Rohr mit D-Licht,  $d_4^{20} = 0.818$ ,  $p = 2.598\%$ .

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+1.39 \times 16.4176}{1 \times 0.4376 \times 0.818} = +65.42^{\circ}.$$

Bei Racemisierungsversuchen zeigte sich die *l*-Säure sehr beständig. Ihr Schmelzpunkt änderte sich weder bei anderthalbstündigem Kochen mit verd. Natronlauge, noch mit konz. Salzsäure. Aber bei der Kalischmelze ging sie glatt in die *racem.*  $\delta$ -Truxinsäure vom Schmp. 175° über.

Von der leichter optisch rein zu erhaltenden *l*-Säure wurden noch das Anhydrid und das Chlorid nach den oben beschriebenen Methoden dargestellt.

Das *l*-Zetruxinsäure-anhydrid bildet rein weiße Krystalle vom Schmp. 162°. Der Schmelzpunkt liegt also höher als der des *racem.* Anhydrids (150°), genau wie bei den Anhydriden der Hexahydro-phthalsäure<sup>1)</sup>. Zur Bestimmung des Drehungsvermögens wurde Aceton als Lösungsmittel gewählt, da bei Verwendung von Alkohol Bildung des Halbesters eintrat.

0.1932 g *l*-Anhydrid in 9.1031 g Aceton zeigten bei 20° eine Drehung von  $-2.44^{\circ}$  im 1-dm-Rohr,  $d_4^{20} = 0.805$ ,  $p = 1.946\%$ .

$$[\alpha]_D = \frac{-2.44 \times 9.2963}{1 \times 0.1932 \times 0.805} = -145.84^{\circ}.$$

Das *l*-Zetruxinsäurechlorid bildet weiße Krystalle vom Schmp. 160°; auch hier liegt also der Schmelzpunkt über dem des *racem.* Chlorids.

0.1054 g *l*-Chlorid in 10 ccm reinem Benzol zeigte bei 20° eine Drehung von  $-1.04^{\circ}$ .  $[\alpha]_D = -98.62^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> A. Werner und Conrad, B. 32, 3046 [1899].

Der *d*-Zetruxinsäure-methylester, mittels Dimethylsulfats in Sodalösung bereitet, hatte den Schmp. 106°.

0.2759 g in 10 ccm Aceton zeigte bei 20° eine Drehung von +2.48°.  $[\alpha]_D = 89.88^\circ$ .

Rostock, im Oktober 1920.

### 8. R. Stoermer und E. Laage: Über die siebente Säure der Truxillsäuregruppe, die Neo-truxinsäure. (V)

[Mitteilung aus d. organ. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Rostock]  
(Eingegangen am 15. Oktober 1920.)

Wie in der zweitvorhergehenden Abhandlung (S. 78) mitgeteilt wurde, findet sich in den von der Cocain-Bereitung herstammenden Roh-Truxillsäuren, für deren Überlassung wir der Firma Merck-Darmstadt zu großem Danke verpflichtet sind, in sehr kleiner Menge eine neue dimere Zimtsäure, die wir wegen ihrer Ähnlichkeit mit der  $\beta$ -Truxinsäure ebenfalls als eine Truxinsäure ansprachen und mit dem Namen Neo-truxinsäure belegten. Da ihre Menge in der technischen Roh-Truxillsäure nur etwa 0.12% betrug, so war eine eingehendere Untersuchung natürlich ausgeschlossen, um so mehr, als ihre Abscheidung nicht einmal immer ganz sicher war. Da kam uns ein glücklicher Zufall zu Hilfe, der uns die gleiche interessante Säure auf künstlichem Wege in die Hände spielte, so daß wenigstens ihre wichtigsten Eigenschaften ermittelt werden konnten. Gerade deren Feststellung war von besonderer Bedeutung, weil die Auffindung dieser siebenten Säure in der Truxillsäure-Gruppe unwiderleglich beweist, daß die eigentlichen Truxillsäuren bestimmt strukturisomer mit den Truxinsäuren sind und nicht etwa bloß stereoisomer<sup>1)</sup>.

Von dem schon in der Arbeit von Stoermer und Foerster<sup>2)</sup> gestreiften Gedanken ausgehend, daß in der Zahl der Truxinsäuren — 2 Mesoformen, 8 optisch-aktive Formen — völlige Übereinstimmung herrsche mit der der Zucker- und Schleimsäuren, versuchten wir, Umlagerungen auch in dieser Gruppe mit dem dort benutzten Umlagerungsmittel, Pyridin<sup>3)</sup>, vorzunehmen, und die Ausführung dieses Gedankens führte uns von der  $\beta$ -Truxinsäure zur Neo-truxinsäure. Zwar hatten wir anfangs mit großen Schwierigkeiten bei der Trennung beider Säuren zu kämpfen (die miteinander im Gleich-

<sup>1)</sup> Vergl. die erste Abhandlung von Stoermer und Laage S. 77.

<sup>2)</sup> B. 52, 1257 [1919].

<sup>3)</sup> Statt dessen kann auch *N*-Dimethyl-anilin verwandt werden.