

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.

gewicht zu stehen scheinen), weil beide genau den gleichen Schmp. 209° besitzen und sich infolgedessen auch nur wenig in der Löslichkeit unterscheiden, aber diese Schwierigkeiten konnten nach Auffindung wesentlicher Unterscheidungsmerkmale überwunden werden. Daß die Neo-truxinsäure, deren Schmelzpunkt durch die Anwesenheit von  $\beta$ -Truxinsäure sehr stark herabgedrückt wird, wirklich eine Truxinsäure ist und keine Truxillsäure — diese Annahme konnte anfangs noch gemacht werden, als sie nur aus dem Gemisch der Roh-Truxillsäuren isoliert worden war —, geht daraus hervor, daß sie erstens aus  $\beta$ -Truxinsäure entsteht, daß sie dann beim Erhitzen ihres Ammoniumsalzes wieder in das Imid der  $\beta$ -Truxinsäure übergeht, und endlich, daß sie, wie Hr. stud. chem. Bacher im hiesigen Institut festgestellt hat, bei der Kalischmelze  $\delta$ -Truxinsäure liefert. Niemals ist ja auch, wie schon früher betont, bisher ein Übergang der Truxin- in die Truxillsäure-Reihe beobachtet worden.

Der erwähnte Übergang in das Imid der  $\beta$ -Truxinsäure scheint dafür zu sprechen, daß die Neo-truxinsäure eine *trans*-Dicarbonsäure ist, weil sie kein eigenes Imid liefert, sondern das einer *cis*-Säure, doch kann darüber, solange die Versuche zur Darstellung eines Anhydrids noch nicht ausgeführt und Spaltungsversuche noch nicht unternommen sind, noch nichts Bestimmtes ausgesagt werden.

Sehr charakteristisch unterscheiden sich die Neo-säure und die  $\beta$ -Truxinsäure durch die Schmelzpunkte ihrer Ester und die Löslichkeit ihrer Ammoniumsalze, während von den freien Säuren sich die Neo-säure nur durch eine etwas größere Löslichkeit in Wasser auszeichnet. Die beiden ersteren Eigenschaften, und vor allem die zweite, können zur bequemen Trennung der Säuren von einander benutzt werden. Aus dem im Vergleiche zum  $\beta$ -Truxinsäure-methylester (76°) sehr hoch schmelzenden Ester der Neo-säure (126–127°) konnte merkwürdigerweise niemals bei der Verseifung sofort ganz reine Neo-säure gewonnen werden, stets scheint sich etwas durch Umlagerung entstandene  $\beta$ - oder wahrscheinlicher  $\delta$ -Säure beizumengen, die aber durch Umkrystallisieren leicht zu entfernen ist.

Eigentümlich und noch nicht völlig geklärt ist das Verhalten des Calciumsalzes der neuen Säure. Während im allgemeinen sonst die Calciumsalze der Truxinsäuren gegenüber denen der Truxillsäuren durch Unlöslichkeit ausgezeichnet sind, scheint das der Neo-truxinsäure in größerer Verdünnung ziemlich löslich zu sein, da es bei der ersten Auffindung aus den Roh-Truxillsäuren bei dem der gelösten  $\alpha$ -Truxillsäure blieb und dann später hierin aufgefunden worden ist. Andererseits wird die reine Neo-säure, in Ammoniak aufgelöst, durch Chlorcalcium-Lösung sofort gefällt. Vielleicht finden Löslichkeitsbeeinflussungen

durch die andern Säuren statt, oder man hat es hier mit ähnlichen Übersättigungserscheinungen zu tun, wie bei der  $\delta$ -Truxinsäure, deren Calciumsalz nach Liebermann<sup>1)</sup> zunächst löslich ist, später aber ganz unlöslich wird.

#### Umlagerung der $\beta$ -Truxinsäure in Neo-truxinsäure.

1. Mit Hilfe von Pyridin. 6 g  $\beta$ -Truxinsäure, 12 g Pyridin und 20 ccm Wasser wurden 5 Stdn. im Rohr auf 160–170° erhitzt, die Lösung sodann mit 200 ccm Wasser verdünnt und mit Salzsäure ausgefällt. Die ausgefallene Säure hatte den Schmp. ca. 188° und wurde zweimal mit je 200 ccm 5-proz. Alkohol ausgekocht und heiß abfiltriert. Auf dem Filter blieben 1.2 g  $\beta$ -Säure vom Schmp. 205–208° zurück; das Filtrat ließ nach dem Erkalten 2.1 g rohe Neo-säure vom Schmp. 191–194° ausfallen. Durch Verdampfen des Lösungsmittels konnten noch 1.4 g derselben Säure gewonnen werden. Durch Verestern dieser beiden Anteile mittels Dimethylsulfats in Sodalösung konnten 2.5 g roher Neo-truxinsäure-methylester (Schmp. 115–117°) gewonnen werden und daraus durch Umkrystallisieren aus etwas verdünntem Methylalkohol 1.1 g fast reiner Ester vom Schmp. 125° (soll 127°). Bei der Verseifung mit kalter alkoholischer Kalilauge ergab sich hieraus eine Neo-säure vom Schmp. 200–201°, die beim Umlösen aus Benzol-Eisessig (20 + 3) 0.65 g reiner Neo-säure vom Schmp. 208–209° lieferte.

Eine wesentlich bessere Reinigungsmethode war die folgende: 4.1 g der rohen, durch Ausziehen mit 5-proz. Alkohol gewonnenen Neo-säure wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und die Lösung mit trockenem Ammoniakgas gesättigt. Das ausgefallene Ammoniumsalz, sofort abgenutscht, wurde mit 125 ccm Alkohol (von 96%) ausgekocht und heiß filtriert, wobei das fast reine Ammoniumsalz der Neo-säure zurückbleibt, aus dem beim Ansäuern 1.9 g der Säure vom Schmp. 207–208° erhalten wurden.

2 Mit Hilfe von *N*-Dimethyl-anilin. 5 g  $\beta$ -Truxinsäure werden mit 30 g Dimethyl-anilin 3 Stdn. im offenen Gefäß im Ölbad auf 160–170° erhitzt, nach dem Erkalten mit Äther aufgenommen und die Lösung dreimal mit je 15 ccm 10-proz. Natronlauge und 50 ccm Wasser durchgeschüttelt. Die vereinigten alkalischen Ausschüttelungen wurden durch Erwärmen vom Äther befreit und mit Salzsäure ausgefällt. Es fiel eine ölige, nach und nach erstarrende Säure aus, die gepulvert und mit 100 ccm 5-proz. Alkohol ausgekocht wurde. Die hieraus gewonnene rohe Neo-truxinsäure (2.1 g) wurde über das Ammoniumsalz gereinigt und ergab 1.1 g reine Säure.

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

Aus Benzol + wenig Eisessig umkrystallisiert, schmilzt die Neotruxinsäure bei 209—209.5°; sie gibt, mit  $\beta$ -Säure gemischt, eine Depression des Schmelzpunktes bis auf 185—190° und ist, im Gegensatz zu dieser Säure, in Wasser merklich löslicher. Die Säure ist in Alkohol, Äther und Eisessig leicht löslich, schwer in Benzol. In Ammoniak gelöst, wird sie durch Chlorcalcium nach kurzer Zeit gefällt und zwar so gut wie vollständig, da aus dem Filtrat nach dem Ansäuern auch nach längerem Stehen nichts mehr ausfällt.

Molekulargewichts-Bestimmung. A. Durch Siedepunktserhöhung: 0.3239 g Säure, in 12.38 g absol. Alkohol gelöst, gaben eine Erhöhung des Sdp. um 0.105°.

Mol.-Gew. Ber. 296. Gef. 286.6.

B. Durch Titration: 0.3422 g Säure wurden in überschüssiger  $\frac{1}{10}$ -KOH gelöst und mit  $\frac{1}{10}$ -HCl zurücktitriert. Verbraucht wurden 23.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -KOH. Daraus ergibt sich, wenn man die Säure als zweibasisch annimmt, das Mol.-Gew. 297.6.

Die Säure gibt, in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Kalilauge versetzt, ein schön krystallisierendes Kaliumsalz, das in kaltem Alkohol sehr schwer, in Wasser leicht löslich ist.

Das Ammoniumsalz, durch Einleiten von Ammoniakgas in die alkoholische Lösung dargestellt, bildet ein in Alkohol unlösliches, weißes Krystallpulver, das bei 235° unter Aufblähen und Zersetzung schmilzt. In warmem Wasser ist es ohne Hydrolyse löslich. Beim Erhitzen gibt es im losen Zustand leicht Ammoniak ab unter Zurücklassung von Neo-säure. Wird es dagegen, fest zusammengedrückt, im engen Reagensglase im Ölbad auf 235—240° erhitzt, so erleidet es Zersetzung unter Bildung von

#### $\beta$ -Truxinsäure-imid.

Zu diesem Zweck wird nach dem Abkühlen die glasige, wie Glas zerspringende Schmelze mit Benzol heiß ausgekocht und die filtrierte Lösung mit Petroläther gefällt. Die ausgefällte Substanz wird mit viel Alkohol heiß ausgezogen, woraus eine Substanz vom Schmp. 224—225° auskrystallisiert, die kleine, derbe Krystalle bildet und sich durch die Mischprobe als  $\beta$ -Imid kennzeichnet. Im Alkohol bleibt unveränderte Neo-säure zurück. Der Versuch wurde mit dem gleichen Ergebnis wiederholt.

Das  $\beta$ -Truxinsäure-imid erhält man in ganz ähnlicher Weise direkt aus  $\beta$ -truxinsäurem Ammonium. Man leitet Ammoniakgas in die alkoholische Lösung von  $\beta$ -Truxinsäure, nutsch das ausfallende Salz ab, das eine weiße, feinkrystallinische Masse vom Zersetzungspunkt 187° bildet, und erhitzt das getrocknete Salz im Erlenmeyer-

Kölbchen im Ölbad 10 Min. auf ca. 200°. Die Masse verflüssigt sich und erstarrt dann krystallinisch; sie wird in Benzol + wenig Alkohol gelöst und filtriert; die ausgeschiedenen Krystalle werden dann nochmals aus mit etwas Wasser verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Man erhält so spießige Nadeln vom Schmp. 224—225°.

10.883 mg Sbst.: 0.483 ccm N (23°, 760 mm).

$C_{18}H_{15}O_2N$ . Ber. N 5.06. Gef. N 5.12.

Das  $\beta$ -Truxinsäure-imid ist unlöslich in kalter Soda, löst sich aber beim Kochen, und beim Abkühlen fallen glänzende Blättchen — wohl ein Natriumsalz — aus, die in viel Wasser sich wieder lösen. Beim Erwärmen löst es sich in Natronlauge; kocht man die Lösung einige Zeit, so fällt beim Ansäuern reine  $\beta$ -Truxinsäure aus.

Läßt man dagegen das Imid (0.4 g) mit 1 ccm alkoholischer Kalilauge (= 0.1 g KOH) stehen, so erfolgt zunächst Lösung und nach einigen Stunden die Ausscheidung des Kaliumsalzes der  $\beta$ -Truxinamidsäure. Dies löst sich klar in Wasser und liefert beim Ansäuern die Säure, die beim Umkrystallisieren aus Benzol-Eisessig wollige, verfilzte Drusen bildet, welche bei 190—191° unter Aufschäumen schmelzen, aber noch nicht ganz rein sind. Zur weiteren Reinigung löst man unter Erwärmen in überschüssiger Sodalösung, woraus beim Abkühlen das ganz unlösliche Natriumsalz der Amidsäure ausfällt. Es wird mit Sodalösung ausgewaschen, wobei Reste von darin ganz leicht löslicher  $\beta$ -Truxinsäure entfernt werden. Nach der Zersetzung mit Salzsäure erhält man die Amidsäure vom Schmp. 193—194° (unter Aufschäumen), die aus verd. Eisessig umgelöst werden kann.

8.852 mg Sbst.: 0.38 ccm N (22°, 760 mm).

$C_{18}H_{17}O_2N$ . Ber. N 4.75. Gef. N 4.78.

Zum weiteren Vergleich der Neo-truxinsäure und der  $\beta$ -Säure wurden noch deren Amide mit Hilfe der Chloride dargestellt. Hierbei zeigte sich, daß die Neo-säure das Amid ganz glatt liefert, während die isomere  $\beta$ -Säure daneben noch die Amidsäure und eine andere, nicht rein erhaltene Säure gibt. Zur Darstellung des Amids der Neo-truxinsäure werden 0.9 g Neo-säure und 0.6 g Phosphor-pentachlorid in 50 ccm wasserfreiem Äther unter Erwärmen zur Reaktion gebracht und die Lösung nach dem Erkalten auf 100 ccm Ammoniak gegossen, das in der Kältemischung gekühlt war. Hierbei schied sich das in Äther unlösliche Amid sofort aus, das aus heißem Alkohol sehr langsam, aber vollständig in kleinen Schuppen vom Schmp. 249° herauskommt. Die ammoniakalische Lösung enthielt etwas Neo-säure.

6.763 mg Sbst.: 0.54 ccm N (22°, 760 mm).

$C_{18}H_{18}O_2N_2$ . Ber. N 9.53. Gef. N 9.41.

Die  $\beta$ -Truxinsäure konnte auf die gleiche Weise nicht sicher in ihr Amid übergeführt werden, da verschiedene Nebenreaktionen eintreten. Wir stellten zunächst das reine  $\beta$ -Truxinsäurechlorid vom Schmp.  $96^\circ$  dar<sup>1)</sup> und trugen dies (1 g) in 15 ccm konz. wässriges Ammoniak (15 ccm) ein, wobei zunächst klare Lösung, nach einiger Zeit die Ausscheidung von  $\beta$ -Truxinsäure-amid erfolgte. Es bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, schöne verfilzte Nadeln vom Schmp.  $239^\circ$ , die mit Neo amid gemischt eine Depression bis auf  $220$ — $222^\circ$  geben.

5.226 mg Sbst.: 0.432 ccm N ( $22^\circ$ , 764 mm).

$C_{18}H_{18}O_2N_2$ . Ber. N 9.53. Gef. N 9.62.

Aus der wässrig-ammoniakalischen Lösung fällt beim Ansäuern eine harzige Säure, die sich aus mindestens zwei Bestandteilen zusammensetzt, deren einer die  $\beta$ -Truxinamidsäure darstellt. Man kann diese daraus gewinnen, indem man sie durch überschüssige heiße Sodalösung und Abkühlen in ihr sehr schwer lösliches Natriumsalz (s. o.) überführt und dies mit Säure zersetzt. Schmp.  $193$ — $194^\circ$  unter Aufschäumen. Der in dem Filtrat von dem Natriumsalz befindliche Bestandteil konnte nicht rein erhalten werden, sondern blieb harzig.

Die Methylester der Neo-säure und der  $\beta$ -Säure unterscheiden sich sehr charakteristisch: Der erstere, mit Hilfe von Dimethylsulfat in Sodalösung dargestellt, bildet, aus verd. Methylalkohol umkrystallisiert, schöne weiße Nadeln vom Schmp.  $126$ — $127^\circ$  und ist in Methyl- und Äthylalkohol viel schwerer löslich als der schon bekannte  $\beta$ -Methylester vom Schmp.  $76^\circ$ , der in Alkohol zerfließlich ist.

Der Äthylester der Neo-säure dagegen konnte nur als Öl erhalten werden, während der der  $\beta$ -Truxinsäure bei  $49$ — $50^\circ$  schmilzt.

Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Eigenschaften beider Säuren:

	Schmp.	Methylester Schmp.	Äthylester Schmp.	Amide Schmp.	NH <sub>4</sub> Salze Schmp.
Neo truxin-säure	$209^\circ$	$126$ — $127^\circ$	flüssig	$249^\circ$	$235^\circ$ , unlöslich in Alkohol
$\beta$ -Truxin-säure	$209$ — $210^\circ$	$76^\circ$	$49$ — $50^\circ$	$239^\circ$	$187^\circ$ , löslich in heißem Alkohol

Über Umlagerungsversuche in der Reihe der Truxill-äuren mit Hilfe von Pyridin wird später berichtet werden.

Rostock, im Oktober 1920.

<sup>1)</sup> B. 22, 2260 [1889].