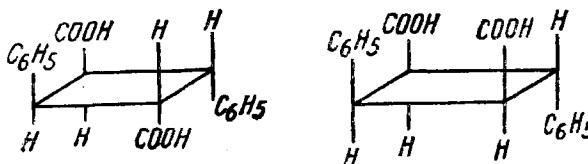


255. R. Stoermer: Zur Stereochemie der Truxillsäuren (VII).
(Nach Versuchen mit Christian Wegner und Alfred Carl.)

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

(Eingegangen am 30. April 1923.)

In der VI. Abhandlung über Truxill- und Truxinsäuren¹⁾ sind bereits kurz die Gründe angegeben worden, die für die Bestimmung der Konfiguration der α - und γ -Truxillsäure maßgebend gewesen sind. Sie beruhte darauf, daß durch Umformung einer Carboxylgruppe der (fünf theoretisch möglichen) Truxillsäuren in die Gruppe $\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ die Kohlenstoffatome des Cyclobutan-Ringes teilweise wirklich asymmetrische werden und so ein Teil dieser Anilidsäuren in optische Antipoden zerlegbar wird, während die übrigen unspaltbare Mesoformen darstellen. Die Spaltbarkeit konnte durch die Hrn. Wegner und Carl für die α - und γ -Truxill-anilidsäuren sicher festgestellt werden, so daß den zugrunde liegenden beiden Säuren bestimmt die Stereoformeln I und II zukommen. Damit



ist die Konfigurationsbestimmung zweier der fünf theoretisch möglichen Säuren auf eine sichere experimentelle Grundlage gestellt. Von diesen letzteren hat Hr. Stobbe soeben²⁾ die vierte beschrieben, über die fünfte und letzte werde ich demnächst mit Bachér berichten; für die vierte Säure läßt sich die Konfiguration mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit, für die letzte ebenfalls mit Bestimmtheit angeben.

In seiner neuesten Arbeit über die Konstitution der Truxill- und Truxinsäuren ist Hr. A. W. K. de Jong³⁾ noch einmal auf die Gründe eingegangen, die mich und Bachér (l. c.) bestimmten, seine Konfigurationsermittlungen auf Grund von Polymerisations-Erscheinungen abzulehnen. Er ist der Meinung, daß das Prinzip der *trans*-Anlagerung bei der Polymerisation der Zimtsäuren als anomale Reaktion hier nicht anwendbar sei, und daß es sich hier nur um *cis*-Anlagerung handeln könne, wie ja auch normal *cis*-Anlagerung bei der Oxydation ungesättigter Säuren stattfindet. Aber auch bei der Oxydation kann bekanntlich unter bestimmten Bedingungen *trans*-Anlagerung stattfinden, wie bei den Paaren Ölsäure und Elaidinsäure, sowie Brassidin- und Eruca-säure längst festgestellt ist⁴⁾. Und wenn *trans*-Anlagerungen bisher nur bei in Lösung verlaufenden Reaktionen beobachtet wurden, noch nicht aber bei Vorgängen, die im festen Zustande stattfinden, so wird man alledem vorläufig keine große Beweiskraft beilegen dürfen und wird zu dem Schluß kommen, daß aus Polymerisationsvorgängen »ohne ausreichende experimentelle Grundlagen« bis jetzt wenigstens Konfigurationsbestimmungen nicht abgeleitet werden können. Diese experimentellen Grundlagen sind aber allein von mir und meinen Schülern gegeben worden, und man wird sie umgekehrt vielleicht später

¹⁾ R. Stoermer und Fr. Bachér, B. 55, 1869 [1922]. ²⁾ B. 56, 676 [1922].

³⁾ B. 56, 818 [1923]. ⁴⁾ Albitzky, J. pr. [2] 67, 357 [1903].

auf Grund dieser Feststellungen für die genannten Polymerisationsvorgänge verwerten können. Wenn Hr. de Jong weiter behauptet, »ich habe mich seinen Strukturformeln angeschlossen«, so muß ich noch einmal betonen, daß davon keine Rede sein kann; ich und meine Mitarbeiter haben ganz unabhängig auf Grund von experimentellen Befunden die Konfigurations-Aufklärungen einer Reihe von Truxill- und Truxinsäuren erbracht, die zum Teil allerdings mit den auf Grund der de Jong'schen Spekulationen gegebenen zusammenfallen, aber jedenfalls erheblich darüber hinausgehen. Seine Arbeit⁵), in der ein Teil dieser Stereoformeln entwickelt wird, ist ja auch, wie schon mitgeteilt⁶), in Deutschland gar nicht bekannt geworden, so daß wir uns also ihnen gar nicht anschließen konnten.

Trotzdem sich Hr. de Jong nunmehr der Unterscheidung der fraglichen Säuren in Truxill- und Truxinsäuren angeschlossen hat, wird nach meiner Meinung sein Vorschlag einer nochmaligen Umnennung einzelner Säuren — die Neo-truxinsäure soll α -Truxinsäure, die von mir und Scholtz⁷) schon sehr eingehend untersuchte ζ -Truxinsäure nunmehr α -Truxinsäure genannt werden, während der von mir und meinen Schülern hierfür gebrauchte Name nunmehr einer andern noch unbekannten Säure zugelegt werden soll — kaum geeignet sein, die schon teilweise bestehende Verwirrung auf diesem verwickelten Gebiet zu verringern⁸). Ich werde die Namen der von mir und meinen Mitarbeitern neu aufgefundenen oder zuerst eingehend und sorgfältig untersuchten Säuren nicht mehr verlassen, da sie sich bei den hier schon abgeschlossenen oder noch im Gange befindlichen Arbeiten fest eingebürgert haben, insbesondere nicht den der ζ -Truxinsäure, deren Schmp. 239° nunmehr von de Jong von 230° auf 235° gestrigert worden ist, von der er aber sonst keine einzige wesentliche Eigenschaft mitgeteilt hat.

Die Gewinnung und Reindarstellung der für die vorliegende Arbeit nötigen Anilidsäuren mußte z. T. erst ausgearbeitet werden und bereitete nur bei der α -Truxillanilidsäure einige Schwierigkeiten, da von dem wenig bekannten, extramolekularen Anhydrid der α -Truxillsäure (Liebermann) ausgegangen werden mußte. Dabei erhält man zu gleichen Teilen α -Truxillanilidsäure, α -Truxillsäure und α -Truxillianilid, was vielleicht darauf schließen läßt, daß das α -Truxillsäure-anhydrid trimolekular ist. Leicht und fast quantitativ entsteht dagegen die γ -Anilidsäure durch Erwärmen des γ -Anhydrids mit der berechneten Menge Anilin und etwas Alkohol auf dem Wasserbade. Die gewonnenen Anilidsäuren zeigen gegenüber den nicht substituierten Truxillsäuren manche nicht unerheblichen Abweichungen im Verhalten. So ist die γ -Truxillsäure die einzige *cis*-Dicarbonsäure beider Reihen, die nicht unter Aufschäumen und Anhydridbildung schmilzt, während die γ -Truxillanilidsäure schon beim Erhitzen langsam Wasser abspaltet unter Bildung des γ -Phenylimids, das aus der Säure leicht durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid, ja schon beim Erwärmen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade entsteht, während die α -Anilidsäure naturgemäß bei dem letzteren Verfahren unverändert bleibt. Die bei der Darstellung der α -Anilidsäure allmählich abfallenden größeren

⁵ Koninkl. Akad. **26**, 548 [1917].

⁶ B. **55**, 1860 [1922].

⁷ B. **54**, 85 [1923].

⁸ Früher wäre sein Vorschlag vielleicht erörterbar gewesen, jetzt dürfte es zu spät sein.

Mengen des α -Dianilids legten den Gedanken nahe, durch Verseifung daraus α -Truxillsäure oder α -Anilidsäure wiederzugewinnen, aber selbst beim Verseifen mit alkohol. Kali unter Druck wurde nur ein kleiner Teil des Dianilids angegriffen und der verseifte Teil, der zwar nach der Analyse die Zusammensetzung einer Anilidsäure besaß, entsprach weder der α -Anilidsäure (Schmp. 235°) noch der γ -Anilidsäure (Schmp. 228°) noch etwa der ϵ -Anilidsäure (Schmp. 239°), sondern schmolz auch nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol immer bei ungefähr 203—205°, so daß die Annahme einer neuen Anilidsäure zunächst nicht von der Hand zu weisen war. Erst nach langwierigen Bemühungen stellte es sich heraus, daß hierin eine sehr schwer trennbare Mischform der α - und γ -Truxillanilidsäure vorlag, die nur durch sehr häufiges Fraktionieren, schließlich auch auf anderem Wege in ihre Komponenten trennbar war. Die gleiche Mischform entstand glatt beim Erhitzen der α -Anilidsäure mit alkohol. Kali auf 120°, so daß hier also eine bemerkenswert leichte Umlagerung der α -Form in die γ -Form durch Kali festgestellt war, die bei der zweibasischen Säure selbst unter diesen Bedingungen niemals eintritt. Umgekehrt entstand diese Mischform auch stets beim Verseifen des γ -Phenylanilids (Schmp. 194°) durch alkohol. Kali, so daß auf diesem Wege auch die γ -Form in die α -Form übergeht. Bei späteren Untersuchungen wurde auch in der Reihe der Truxinsäuren festgestellt, daß die stickstoffhaltigen Säurederivate öfter einer viel leichteren Umlagerung in stereoisomere Formen verfallen.

Der bei dieser Untersuchung zunächst leitende Gedanke, es bei der Säure 203° mit einer strukturisomeren Säure der Formel $\text{HOOC} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{14} \cdot \text{C}(:\text{N C}_6\text{H}_5) \cdot \text{OH}$ zu tun zu haben, hat sich also als irrtümlich herausgestellt.

Ahnliche Beobachtungen, wie die obige, sind übrigens schon vor Jahren von v. Auwers⁹⁾ gemacht worden, der fand, daß die maleinoide Campheranilidsäure durch Erhitzen mit Alkalien in die fumaroide Isocampheranilidsäure umgelagert wird, und daß bei der Aufspaltung des Campher-anils durch alkohol. Kali sich ebenfalls ein Gemisch der schwer trennbareren stereoisomeren Formen zu bilden scheint. Auch Kochen des *p*-Tolils der Methyl-äthyl-bernsteinsäure mit alkohol. Kali führt zu einem Gemisch der fumaroiden und maleinoiden Methyl-äthyl-bernstein-*p*-toluididsäure.

In Gegensatz zu den Truxillsäuren zeigen die Anilidsäuren dieser Reihe oft auch bemerkenswerte Abweichungen in den Eigenschaften der Salze; die Calciumsalze sind in Chlorcalcium-Lösung sehr schwer löslich, das Natriumsalz der γ -Anilidsäure in Sodalösung, so daß auf diesem Wege eine Trennung von den nicht substituierten Säuren möglich ist. Das Natriumsalz der ϵ -Anilidsäure bildet in nicht zu verd. Lösung beim Erkalten eine vollkommen durchsichtige, unbewegliche gelatinöse Masse, eine Eigenschaft, die keiner andern racemischen Säure der Truxill- und Truxinsäure-Reihe zukommt, wohl aber bei den optisch aktiven γ -Anilidsäuren wieder beobachtet wurde.

Die Spaltung der γ -Anilidsäure in ihre optischen Antipoden gelang mit Hilfe von Cinchonin in absol. alkohol. Lösung ohne jede Schwierigkeit, wenn Säure und Base im Verhältnis 1:1 angewendet wurden. Bemerkenswert erscheint, daß die optisch-aktiven Formen genau den gleichen Schmp. (228°) besitzen, wie die Racemform; eine Mischprobe der optisch-

⁹⁾ A. 309, 318, 344 [1899].

aktiven Säuren mit der racemischen schmilzt dagegen wesentlich tiefer. Vor kurzem hat Wedekind¹⁰⁾ eine analoge Beobachtung bei der Ketopinsäure gemacht. Gegen Basen wie starke Säuren verhalten sich die Antipodensäuren selbst in der Siedehitze sehr stabil, sie werden nicht racemisiert. Während, wie erwähnt, die Schmelzpunkte der optisch-aktiven γ -Anilidsäuren die gleichen sind, wie der der Racemform, zeigen die Derivate erhebliche Abweichungen, worüber die Tabelle im Versuchsteil Auskunft gibt. Die Schmelzpunkte der inaktiven und aktiven Äthylester (202° und 206°) liegen höher, als die der Methyl-ester (184° und 201°). Unterschiede zwischen der aktiven und inaktiven Form zeigten sich auch bei Salzen; so krystallisiert das Natriumsalz der racemischen Säure aus gesättigter heißer Sodalösung aus, während die Lösung der optisch-aktiven Säure in heißer Sodalösung beim Erkalten zu einer gallertartigen Masse erstarrt, wie oben erwähnt.

Behandelte man das linksdrehende γ -Anilidsäure-chlorid mit Anilin, so mußte das entstehende Dianilid, entsprechend der Theorie, identisch sein mit dem racemischen Dianilid; in der Tat wurde auch keine optische Aktivität mehr und keine Schmelzpunktänderung bei der Mischung mit dem *racem.* Dianilid beobachtet, woraus auch die Nichtspaltbarkeit der γ -Truxillsäure selbst folgt. Bei früheren direkten Versuchen in dieser Richtung konnte niemals eine Spaltung erzielt werden, ein Ergebnis, das bei seinem negativen Verlauf nicht beweisend war.

Erheblich größere Schwierigkeiten bereitete die Spaltung der α -Anilidsäure, die aber schließlich nach dem Vorgange von Riiber und Berner¹¹⁾ in Methylal als Lösungsmittel gelang, wenn Säure und Base im Verhältnis von 2:1 angewendet wurden. So fiel bei Verwendung von Strychnin die linksdrehende, bei Benutzung von Brucin die rechtsdrehende Form als schwerlösliches Salz aus. Schließlich gelang die Spaltung aber auch in 80-proz. Alkohol, wenn Säure und Strychnin im Verhältnis von 1:1 gewählt wurden, wobei ebenfalls die linksdrehende Säure erhalten wurde. Die Verhältnisse sind also dieselben, wie bei der Spaltung des Zimtsäure-dibromids, wobei durch Strychnin (Säure: Base = 1:1) die links-Form¹²⁾, durch Brucin (Säure: Base = 2:1) die rechts-Form¹³⁾ zur Ausscheidung gelangte. Die Schmelzpunkte der optisch-aktiven Formen der α -Truxillanilidsäure liegen hier tiefer (205°), als bei der racemischen Form (235°), dementsprechend sind die Löslichkeiten erheblich größer, die Schmelzpunkte der optisch-aktiven Ester (Methyl-: 177°, Äthyl-: 153°) liegen höher als die der inaktiven Derivate (173° und 151°), wie bei der γ -Anilidsäure.

Mit der Zunahme des Molekulargewichtes der Estergruppe vermindert sich in beiden Gruppen die Größe der spez. Drehung.

Besonders schwierig gestaltete sich die Gewinnung der α -Truxillanilidsäure, mit der die Spaltung ebenfalls durchgeführt werden sollte. Bei der Einwirkung von trocknem Ammoniak-Gas auf die Benzol-Lösung des α -Truxillsäure-anhydrids entstanden neben der gesuchten Säure wieder erhebliche Mengen von Diamid und α -Truxillsäure, und die Trennung der beiden Säuren gelang erst nach zahlreichen vergeblichen Versuchen auf Grund der Tatsache, daß das Ammoniumsalz der α -Truxillsäure in 96-proz. Alkohol bedeutend schwerer löslich ist, als das der Amidsäure.

¹⁰⁾ B. 56, 647 [1923]. ¹¹⁾ B. 54, 1958 [1921].

¹²⁾ Loth. Meyer jun., B. 25, 3121 [1892]. ¹³⁾ Hirsch, B. 27, 887 [1894].

Leider gelang dann aber die Spaltung nach den bei der Anilidsäure gewonnenen Erfahrungen nicht; sowohl bei Verwendung von Strychnin wie Brucin fiel stets das Salz der racemischen Amidsäure aus.

Bei der Verseifung des Diamids der α -Truxillsäure mit alkohol. Kali scheinen sich ähnliche Verhältnisse einzustellen, wie bei der des Dianilids; auch hier wurde eine Amidsäure gewonnen, die vermutlich auch eine Mischform der α - und γ -Amidsäure darstellt. Doch sollen darüber noch weitere Versuche angestellt werden.

Das zu der vorliegenden Untersuchung verwendete Truxillsäure-Material verdanke ich zum größten Teil wieder der großen Freigebigkeit der Firma E. Merck, Darmstadt, der auch an dieser Stelle wärmstens gedankt sei.

Beschreibung der Versuche.

α -Truxillanilidsäure, Schmp. 235°.

9 g α -Truxillsäure-chlorid, durch Kochen von α -Truxillsäure mit überschüssigem Thionylchlorid erhalten, werden mit 11 g fein gepulvertem und entwässertem α -Truxillsaurem Natrium in 100 ccm Benzol auf dem Wasserbade rückfließend so lange erhitzt, bis in der Lösung kein Chlor mehr nachzuweisen ist. Zu der siedenden Lösung des Anhydrids läßt man dann 5 g Anilin, gelöst in 25 ccm Benzol, langsam hinzufüllen und erhitzt danach noch $\frac{1}{2}$ Stde. Dann filtriert man das gesamte in Benzol unlösliche Reaktionsprodukt ab, erwärmt zur Entfernung des Dianilids kurze Zeit mit wäßrigem Ammoniak und fällt das Filtrat, zwecks Trennung von α -Truxill- und α -Truxillanilidsäure, mit einer sehr konz. Chlorcalcium-Lösung. Das ausgefallene Calciumsalz der letzteren Säure wird durch Salzsäure zerlegt, nochmals in Ammoniak gelöst und mit Chlorcalcium gefällt. Die daraus gewonnene, fast reine α -Truxillanilidsäure (vom Schmp. 230—231°) wird aus 70-proz. Alkohol umkristallisiert, wobei sie in glänzenden Nadeln vom Schmp. 235° erhalten wird (30—33% der Theorie); sie ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, löslich in Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

0.1776 g Sbst.: 6.2 ccm N (25°, 764 mm).

$C_{24}H_{21}O_3N$. Ber. N 3.87. Gef. N 3.89.

Das daneben erhaltene α -Truxill-dianilid läßt sich aus Eisessig unter Zusatz von wenig Wasser umkristallisieren, Schmp. 286°.

0.1581 g Sbst.: 8.7 ccm N (18°, 764 mm).

$C_{30}H_{26}O_2N_2$. Ber. N 6.27. Gef. N 6.35.

Der α -Truxillanilidsäure-methylester, durch Erwärmen mit Soda-Lösung und Dimethylsulfat gewonnen, krystallisiert aus reinem Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 173°; löslich in Aceton und Benzol, nicht in Ligroin. Der entsprechende Äthylester, dargestellt mittels Alkohol und Salzsäuregas, bildet, aus 80-proz. Alkohol umkristallisiert, ebenfalls feine Nadeln, Schmp. 151.5°. Löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, nicht in Ligroin.

Zur Gewinnung des α -Truxillanilidsäure-chlorids wurden 1 g der Anilidsäure mit 3 g Thionylchlorid und 10 ccm Benzol auf dem Wasserbade erhitzt, bis eben Lösung eingetreten war (ca. 1 Stde.), dann wurde sofort filtriert und die Lösung im Vakuum eingedunstet. Die etwas schmierige Masse wurde in 20 ccm Benzol heiß gelöst und langsam im Vakuum verdampft. Nach nochmaligem Umkristallisieren wurde das Chlorid fast weiß erhalten, Schmp. 168° unter Zersetzung; löslich in Benzol, Aceton, unlöslich in Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff. Durch Zugabe einiger Tropfen Anilin zu der Benzol-Lösung des Chlorids entstand sofort das obige Dianilid

vom Schmp. 285—286°, durch Einleiten von trocknem Ammoniak-Gas das *α*-Truxillanilidsäure-amid. Letzteres wurde rein erhalten durch Verdampfen der Benzol-Lösung und mehrfaches Umkristallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle, Schmp. 244°; es ist löslich in Aceton, Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin und Äther.

0.1596 g Sbst.: 10.7 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{24}H_{22}O_2N_2$. Ber. N 7.56. Gef. N 7.68.

Die Spaltung der *α*-Truxillanilidsäure in ihre optischen Antipoden gelang nach zahlreichen vergeblichen Versuchen auf folgendem Wege. 2 g der Säure vom Schmp. 235° wurden mit 0.9 g Strychnin (2:1) in 150 ccm Methylal bis zur Lösung gekocht, was nach ca. 2 Stdn. der Fall war. Nach Abdestillieren von 25 ccm des Lösungsmittels wurde die Lösung in einem mit einem Uhrglase löse bedeckten Kolben drei Tage sich selbst überlassen, wonach 1.3 g des Salzes der *l*-Säure auskristallisiert waren, das aus Methylal (50 ccm) umkristallisiert, zu Drusen vereinigte Nadeln vom Schmp. 162° (unter Zersetzung) bildet. Das reine Salz, mit Ammoniak in der Wärme zerlegt, liefert die *l*-*α*-Truxillanilidsäure, die nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol feine Nadeln vom Schmp. 205° bildet.

0.5002 g. in Aceton zu 10 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr bei 19° $\alpha = -1.151^{\circ}$.

$[\alpha]_D^{19} = -23.0^{\circ}$.

Löst man 1 g *racem.* *α*-Anilidsäure und 0.9 g Strychnin (1:1) unter Kochen in 50 ccm 80-proz. Alkohol und überläßt die Lösung langsam Verdunstung, so ist nach 4 Tagen ebenfalls das Salz der linksdrehenden Säure, etwa zur Hälfte, ausgefallen, woraus die reine Säure vom Schmp. 205° darstellbar ist.

Das nach beiden Verfahren aus den Mutterlaugen gewonnene Salz der Antipodensäure wurde mit Ammoniak zerlegt und das in überwiegender Menge die *d*-*α*-Anilidsäure enthaltende Säuregemisch zur Gewinnung der reinen *d*-Säure benutzt. 2 g dieses Säuregemisches wurden mit 0.7 g Brucin (2:1) und 50 ccm Methylal unter Erhitzen in Lösung gebracht, schon dabei aber begann sich das Brucinsalz teilweise auszuscheiden, das dann am nächsten Tage abgesogen und aus Methylal umkristallisiert wurde, Schmp. 159° (unter Zersetzung). Durch Zersetzung des Salzes mit Ammoniak. wurde daraus die *d*-*α*-Truxillanilidsäure gewonnen, die aus verd. Alkohol in feinen Nadeln vom Schm. 205° herauskam, aber optisch nicht ganz so rein war wie die *l*-Säure.

0.3338 g. in Aceton zu 10 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr bei 20° $\alpha = -0.738^{\circ}$.

$[\alpha]_D^{20} = +21.8^{\circ}$.

Beim Mischen gleicher Teile der *d*- und *l*-Form stieg der Schmelzpunkt auf den der *racemischen* Säure, 235°; der der letzteren sank durch Zusatz der *d*-Säure auf 224°. Die Antipodensäuren zeigen erheblich größere Löslichkeit als die Racemform.

Löslichkeitsbestimmung. Bei 20° lösen 100 g Eisessig 0.558 g der *racem.* *α*-Anilidsäure, dagegen 2.538 g der optisch aktiven Säure, so daß letztere rund 4.5-mal so löslich ist als erstere.

Gegen Racemisierungsmittel zeigen sich die drehenden Formen außerordentlich widerstandsfähig, sie können 1 Stde. lang (wahrscheinlich noch länger) selbst mit konz. Ammoniak oder konz. Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt werden, ohne daß der Schmelzpunkt sich irgendwie ändert, was zugleich auch zeigt, wie schwer die Anilidgruppe wieder abgespalten wird (vergl. unten).

Der Methyl- und Äthylester der optisch aktiven Säure wurde genau wie bei der Racemform dargestellt. Der *l*-Methylester schmilzt nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol bei 176°, feine Nadeln.

0.3348 g, in Aceton zu 10 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr bei 20° $\alpha = -0.75^{\circ}$.

$$[\alpha]_D^{20} = -22.4^{\circ}$$

Der *d*-Äthylester schmilzt bei 153°.

0.4478 g, in Aceton zu 10 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr bei 20° $\alpha = +0.84^{\circ}$.

$$[\alpha]_D^{20} = +18.75^{\circ}$$

Das *d*-*a*-Truxillanilidsäure-chlorid, dargestellt wie die Racemverbindung, schmolz nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol bei 135°, konnte aber von geringen gelblichen Beimengungen nicht völlig befreit werden, so daß für die spez. Drehung nur ein annähernd richtiger Wert gegeben werden kann.

0.3784 g, in Aceton zu 10 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr bei 20° $\alpha = +0.47^{\circ}$.

$$[\alpha]_D^{20} = +12.42^{\circ}$$

Eine kleine Menge dieses Chlorids, in Benzol gelöst und mit wenigen Tropfen Anilin versetzt, ergab racemisches *a*-Truxillanilid vom Schmp. 286°, wie die Mischprobe bewies. Wurde dagegen das optisch aktive Säurechlorid (aus *l*-Säure) in benzolischer Lösung mit Ammoniak behandelt (wie oben), so entsteht *l*-*a*-Truxillanilidsäure-amid, das nach mehrfachem Umkristallisieren aus Eisessig (+ Tierkohle) bei 233° schmilzt.

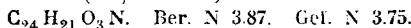
0.1354 g, in Aceton zu 10 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr bei 20° $\alpha = -0.39^{\circ}$.

$$[\alpha]_D^{20} = -28.8^{\circ}$$

Bei den Versuchen, die Anilidgruppen beim Dianilid oder bei der inaktiven *a*-Anilidsäure wieder abzuspalten, zeigte es sich, daß dies nur außerordentlich schwer möglich ist. Nur mit rauchender Salzsäure im Rohr gelingt es nach 3-stdg. Erhitzen auf 170°, wobei *a*-Truxillsäure entsteht. Erhitzt man das Dianilid (2 g) mit alkohol. Kali (20 ccm, enthaltend 8 g KOH) 4 Stdn. auf 120°, so werden nur 15% verseift, der Rest bleibt unverändert. Aus der alkalischen Lösung erhält man eine Säure, die nach mehrfachem Unikristallisieren aus 50-proz. Alkohol bei 203—205° schmilzt und identisch ist mit der Substanz, die unter gleichen Bedingungen und selbst bei 180° aus *a*-Truxillanilidsäure entsteht, ebenso auch teilweise beim Erhitzen dieser Säure mit Anilin auf 185° (neben Dianilid).

Die Analyse wies auf eine Anilidsäure hin:

0.0722 g Sbst.: 2.3 ccm N (15°, 768 mm)



Die Substanz, die, wie eingangs dargelegt, zunächst für ein Individuum angesehen wurde, erwies sich schließlich als eine Mischform von konstanter Zusammensetzung, die in Äther beträchtlich viel löslicher ist als die *a*-Anilidsäure und ein auch etwas leichter lösliches Calciumsalz gibt. Erhitzt man diese Säure (1 Tl.) mit der 6-fachen Menge Acetanhydrid und 1 Tl. Natriumacetat 4 Stdn. auf 200° im Ölbad, so geht sie nahezu vollständig in das unten beschriebene γ -Truxill-phenylimid vom Schmp. 194° über, das nun beim Verseifen mit alkohol. Kali leicht wieder dieselbe Substanz vom Schmp. ca. 203° liefert. Bei häufigerem Umkristallisieren aus anderen Lösungsmitteln als verd. Alkohol, z. B. aus Toluol und wenig Eisessig oder aus viel Benzol und wenig Alkohol, ging der Schmelzpunkt allmählich in die Höhe, ohne konstant zu werden. Erst als die Säure aus möglichst wenig reinem Alkohol umkristallisiert wurde, fielen Krystalle vom

Schmp. 235° aus, die nun mit α -Anilidsäure keine Depression gaben. Aus den späteren Anteilen konnte die darin vermutete γ -Anilidsäure indessen nicht rein erhalten werden. War die Vermutung richtig, dann lagen ähnliche Verhältnisse vor wie bei der Campheranilidsäure und Iso-campheranilidsäure, von denen die erstere durch Einwirkung von Acetylchlorid in das Campher-anil übergeht, letztere in der Kälte unverändert bleibt¹⁴⁾. In der Tat ergab die Mischsäure (1 g) bei 1-stdg. gelindem Erwärmen mit 6 g Acetylchlorid auf 60° einen soda-unlöslichen Anteil, der aus reinem γ -Truxill-phenylimid vom Schmp. 194° bestand, und einen in Soda löslichen Anteil, der sich als mit α -Truxillanilidsäure vom Schmp. 235° identisch erwies. Auch auf Grund der verschiedenen Esterifizierungs-Geschwindigkeiten bei *cis*- und *trans*-Säuren nach Sudborough¹⁵⁾ war vielleicht eine Trennung zu erwarten, eine Vermutung, die durch den Versuch bestätigt wurde.

1 g der Mischsäure wurde in 30 ccm absol. Alkohol gelöst und mit Salzsäure-Gas gesättigt. Hierauf wurde sofort in Wasser gegossen und die ausfallende Substanz mit heißer Sodalösung behandelt. Aus dem soda-unlöslichen Anteil konnte durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol der α -Truxillanilidsäure-äthylester vom Schmp. 151° isoliert werden, während die aus dem Soda-Auszug erhaltene Säure fast reine γ -Truxillanilidsäure (vom Schmp. 227°) darstellte, die bei der Mischprobe keine Depression zeigte, während die Mischung mit α -Anilidsäure bei 206° schmolz. Die α -Säure ist also als *trans*-Form leichter veresterbar, als die die *cis*-Form darstellende γ -Anilidsäure.

α -Truxillamidsäure, Schmp. 261°.

In die wie oben dargestellte benzolische Lösung von α -Truxillsäure-anhydrid wurde $\frac{1}{2}$ Stde. trocknes Ammoniak-Gas eingeleitet und die Lösung danach noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Das in Benzol unlösliche Reaktionsprodukt wurde abfiltriert und mit wäßrigem Ammoniak versetzt, wobei das α -Truxilldiamid vom Schmp. 267° zurückbleibt. Das aus der Lösung ausgefällte Säuregemisch von α -Truxill- und α -Truxillamidsäure wurde nach dem Trocknen in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst und mit trocknem Ammoniak-Gas behandelt, wobei nahezu restlos das Ammoniumsalz der α -Truxillsäure ausfällt, während das der Amidsäure gelöst bleibt. Nach 5-stdg. Stehen wurde abgesogen und die alkohol. Lösung verdampft; die daraus gewonnene rohe α -Amidsäure wurde mehrmals dem gleichen Trennungsverfahren unterworfen und die Säure dann durch 3--4-maliges Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt. Man erhält sie in feinen, weißen Nadeln vom Schmp. 261° (15 % der Theorie); sie ist löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton und Essigester, unlöslich in Benzol, Äther, Ligroin. Die Alkali- und Erdalkalisalze der Säure sind in Wasser leicht löslich, unlöslich ist das Cu-, Mn-, Ni- und Pb-Salz.

0.2344 g Sbst.: 9.2 ccm N (19°, 764 mm).

$C_{18}H_{17}O_3N$. Ber. N 4.74. Gef. N 4.51.

Bei den Versuchen, die Säure aus der α -Truxilläthylestersäure + Ammoniak in der Wärme zu gewinnen, trat Verseifung zur α -Truxillsäure ein; in der Kälte blieb die Estersäure unverändert.

Alle Versuche, die Amidsäure in ihre optischen Antipoden zu zerlegen, sind bisher leider gescheitert.

¹⁴⁾ v. Auwers, A. 309, 314 [1899].

¹⁵⁾ Soc. 73, 81 [1898], 95, 975 [1909].

Die Spaltungsversuche mit Strychnin und Brucin in Methylat führten nicht zum Ziel, weil die Komponenten sich nicht lösten. In Alkohol trat in beiden Fällen (Säure:Base = 2:1) wohl Lösung und Krystallbildung ein, die aus dem Salz in Freiheit gesetzte Säure war aber die racemische vom Schmp. 261°. Das Gleiche war der Fall, wenn das Verhältnis wie 1:1 gewählt wurde.

Das obige α -Truxillidamid ist gegen Verseifungsmittel recht widerstandsfähig, mehrtägiges Stehen mit alkohol. Kali ist ohne Einwirkung. Erst 3-stdg. Erhitzen damit im Autoklaven auf 120° verseift das Diamid zum größten Teil zu einer bei ca. 216° schmelzenden Amidsäure, die vermutlich sich ebenso wie die analog erhaltene Anilidsäure als ein Gemisch von α - und γ -Truxillamidsäure erweisen wird, worüber die endgültige Entscheidung noch aussteht. Bei höherer Temperatur (170°) besteht das Verseifungsprodukt aus fast reiner α -Truxillsäure.

Anhangsweise sei mitgeteilt, daß auch das ϵ -Truxilldianilid¹⁶⁾ hohe Widerstandsfähigkeit gegen alkohol. Kali zeigt; bei 4-stdg. Erhitzen damit auf 125° war der größte Teil unverändertes Dianilid vom Schmp. 285°, der alkali-lösliche Teil bestand aus der ebenfalls schon beschriebenen ϵ -Truxillanilidsäure vom Schmp. 239°. Hierbei tritt also keine Umlagerung ein.

Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die erhaltenen Derivate der racemischen und aktiven α -Anilidsäure-Derivate. Sämtliche Drehungen wurden in reinem Aceton bestimmt, und zwar, wo nichts anderes angegeben, bei 20°.

	Schmp.	Spez. Drehung $[\alpha]_D$
<i>d,l</i> - α -Truxillanilidsäure	235°	—
» » -chlorid	168° (unt. Zers.)	—
» » -methylester	178°	—
» » -äthylester	151.5°	—
» » -amid	244°	—
<i>l</i> - α -Truxillanilidsäure	205°	-23.0° (bei 190°)
» » -methylester	177°	-22.4°
» » -amid	233°	-28.8°
<i>d</i> - α -Truxillanilidsäure	205°	$+21.8^\circ$
» » -chlorid	135°	$+12.42^\circ$ (?)
» » -äthylester	158°	$+18.75^\circ$

γ -Truxillanilidsäure, Schmp. 228°.

Diese schon von Liebermann¹⁷⁾ dargestellte Säure ist von diesem Autor nicht rein erhalten worden, da er ihren Schmp. zu 220° angibt.

Dies kann verschiedene Ursachen haben. Einmal geht sie bei zu langsamem Erhitzen schon z. T. in ihr Anhydrid über, das bei 194° schmilzt, andererseits wird sie bei zu langem und zu hohem Erhitzen mit dem Anilin zu einem kleinen Teil in α -Truxillanilidsäure umgelagert (s. o.). Man verfährt daher zu ihrer Reindarstellung folgendermaßen:

Man erhitzt 6 g γ -Truxillsäure-anhydrid mit 2 g Anilin und 10 ccm Alkohol 15 Min. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade und behandelt das feste, weiße Reaktionsprodukt mit heißer Sodalösung, wobei Spuren von γ -Dianilid ungelöst bleiben. Man füllt die Lösung mit Salzsäure, wäscht aus, löst in möglichst wenig Ammoniak und füllt mit konz. Chlorcalcium-Lösung. Der Niederschlag wird mit der gleichen Lösung ausgewaschen und

¹⁶⁾ Stoermer und Emmel, B. 53, 502 [1920].

¹⁷⁾ B. 26, 838 [1893].

dann mit Salzsäure zersetzt, die gewonnene γ -Anilidsäure ist so gut wie rein.

Die Trennung kann auch mit Hilfe von konz. Sodalösung bewirkt werden, worin γ -Truxillanilidsaures Natrium sehr schwer, γ -Truxillsaures Salz leicht löslich ist.

Die gewonnene Säure bildet nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol kleine, verfilzte Nadeln vom Schmp. 228°, leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Eisessig und Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Ausbeute fast quantitativ.

0.2997 g Sbst.: 10.35 ccm N (23°, 765 mm).

$C_{24}H_{21}O_3N$. Ber. N 3.77. Gef. N 3.81.

Die Derivate der γ -Truxillanilidsäure wurden im wesentlichen gerade so dargestellt, wie die der α -Anilidsäure entsprechenden. Die Ester geben beim Verseifen keine γ -Anilidsäure, sondern die mehrfach erwähnte Mischsäure vom Schmp. 203°–205°, also unter teilweiser Umlagerung zur α -Anilidsäure.

γ -Truxillanilidsäure-methylester, aus Dimethylsulfat und Soda; aus verd. Alkohol feine, weiße Nadeln vom Schmp. 184.5°. Spielfend löslich in Aceton, Benzol, Äther, Eisessig, löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Ligroin.

0.3124 g Sbst.: 10.1 ccm N (17°, 761 mm).

$C_{25}H_{23}O_3N$. Ber. N 3.62. Gef. N 3.73.

γ -Truxillanilidsäure-äthylester, mit Alkohol und Salzsäure oder Soda und Diäthylsulfat dargestellt. Aus verd. Alkohol feine Nadeln vom Schmp. 202°. Löslichkeiten wie beim Methylester.

0.3521 g Sbst.: 10.8 ccm N (16°, 763 mm).

$C_{26}H_{25}O_3N$. Ber. N 3.5. Gef. N 3.57.

γ -Truxillanilidsäure-n-propylester, dargestellt mit Salzsäure und n-Propylalkohol. Aus verd. Alkohol weiße Nadelchen vom Schmp. 172°. Löslichkeiten wie bei den andern Estern.

Von Wichtigkeit für die weiteren Umsetzungen waren die Chloride der inaktiven und weiterhin der aktiven γ -Truxillanilidsäuren; sie ließen sich nicht mittels Phosphorpentachlorids, wohl aber durch Thionylchlorid¹⁸⁾ darstellen. Die Darstellung war zunächst genau die gleiche, wie für das α -Anilidsäure-chlorid angegeben; der nach dem Verdunsten des Benzols und überschüssigen Thionylchlorids bleibende gelbliche Niederschlag wurde mit 25 ccm Benzol aufgenommen, 1/2 Stde. mit Tierkohle gekocht, filtriert und die Lösung im Vakuum fast zur Trockne verdampft. Der dicke Krystallbrei wurde auf einer Tonplatte im Exsiccator getrocknet, wonach das Chlorid in dicken, weißen Nadeln hinterblieb. Das Chlorid der γ -Truxillanilidsäure ist löslich in Benzol, leicht in Aceton und Chloroform, unlöslich in Petroläther, Schmp. 156°. Erhitzt man das Chlorid mit Alkohol und fügt dann Wasser bis zur Trübung hinzu, so krystallisiert beim Erkalten der obige Äthylester vom Schmp. 202° aus (Mischprobe).

γ -Truxillanilidsäure-amid: Leitet man in die Benzol-Lösung trocknes Ammoniak-Gas, dampft ein und behandelt den Rückstand mit Sodalösung, so hinterbleibt das Amid, das, aus verd. Eisessig umkristallisiert, lange weiße Nadeln vom Schmp. 255° bildet. Löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und Petroläther.

Das γ -Truxillsäure-dianilid hat schon Liebermann¹⁹⁾ dargestellt, aber ebenfalls nicht rein erhalten. Bei der Darstellung aus dem An-

¹⁸⁾ Ein großer Überschuß hiervon bildet auch bereits das unten beschriebene Phenylimid.

¹⁹⁾ B. 26, 838 [1893].

hydrid und Anilin nach diesem Autor entsteht es immer nur in Spuren, aber der Schmp. (255°) weicht erheblich von dem des reinen Dianilids (267—268°) ab. Der Grund ist offenbar derselbe, der auch bei seiner γ -Anilidsäure nicht zu einem reinen Präparat führte: bei der hohen Temperatur findet offenbar zu einem kleinen Teil Umlagerung der γ -Form in die α -Form statt, so daß das Dianilid ein Gemisch von α - und γ -Dianilid darstellt. Bequem und rein erhält man es nur aus γ -Truxillsäure-chlorid oder γ -Truxillanilidsäure-chlorid, wenn man diese Chloride in Benzol-Lösung mit Anilin behandelt und nach erfolgter Umsetzung das in verd. Essigsäure unlösliche Produkt aus Eisessig und etwas Wasser umkristallisiert. Weiße, verfilzte Nadeln, löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, schwer in Benzol und Chloroform, nicht in Petroläther, Schmp. 267.5°.

0.3126 g Sbst.: 15.7 ccm N (11°, 767 mm).

$C_{30}H_{26}O_2N_2$. Ber. N 6.27, Gef. N 6.01.

γ -Truxillsäure-phenylimid, $C_{16}H_{14}\begin{matrix} < \\ CO \\ CO \end{matrix}N.C_6H_5$, Schmp. 194°.

Das γ -Truxillsäure-phenylimid oder -anil kann auf verschiedene Weise dargestellt werden. Am bequemsten erhält man es, wenn man γ -Truxillanilidsäure (2 Tln.) mit wasserfreiem Natriumacetat (2 Tln.) und Essigsäure-anhydrid (14 Tln.) 1½ Stdn. im Ölbad auf 200° erhitzt, nach Verjagen des überschüssigen Anhydrids das Produkt mit Sodalösung auskocht und das zurückbleibende Anil aus Eisessig und wenig Wasser oder aus reinem Alkohol umkristallisiert, woraus es in prachtvollen, glitzernden Blättchen vom Schmp. 194° herauskommt. Ausbeute 95% d. Th. Weniger glatt entsteht es nach dem gleichen Verfahren aus der α -Truxillanilidsäure. Die daneben entstandene soda-lösliche Säure ist die oben erwähnte Mischsäure vom Schmp. ca. 203°. Das Phenylimid bildet sich ferner schon durch Erhitzen der γ -Anilidsäure für sich auf 240°, durch Erwärmen der γ -Anilidsäure mit Acetylchlorid oder überschüssigem Thionylchlorid auf dem Wasserbade, wobei in den beiden letzten Fällen der soda-lösliche Anteil aus unveränderter γ -Anilidsäure besteht.

0.1936 g Sbst.: 0.5802 g CO_2 , 0.0910 g H_2O . — 0.1976 g Sbst.: 7.2 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{24}H_{19}O_2N$. Ber. C 81.55, H 5.42, N 3.96.

Gef. » 81.76, » 5.26, » 4.16.

Das Phenylimid ist löslich in Alkohol, Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff, leicht in Chloroform, Aceton und Äther, nicht in Ligroin. Es wird durch wäßriges Kali so gut wie gar nicht angegriffen, beim Erwärmen mit alkohol. Kali aber sehr leicht verseift, doch erhält man niemals daraus reine γ -Truxillanilidsäure, sondern immer nur die oben bei der α -Säure beschriebene Mischform von α - und γ -Anilidsäure vom Schmp. ca. 203—205°. Bei 5-stdg. Erhitzen mit 30-proz. Essigsäure auf 140—150° wird es zu etwa 1/3 zur γ -Anilidsäure (Schmp. 228°) aufgespalten.

Spaltung der γ -Truxillanilidsäure.

Nach verschiedenen vergleichlichen Versuchen wurde gefunden, daß die Spaltung der γ -Anilidsäure durch Cinchonin überraschend leicht gelingt, wenn Säure und Base (1:1) in absolutem Alkohol zur Lösung gebracht werden. 5 g der Säure werden in 150 ccm absol. Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 4 g Cinchonin, ebenfalls in 150 ccm absol. Alkohol gelöst, kurze Zeit erhitzt. Schon dabei beginnt die Ausscheidung des ungemein schwer löslichen Salzes der d -Säure, das am andern Tage die Gefäßwan-

dungen mit dichten Drusen überzogen hat (4.4 g). Es wird mit Alkohol ausgekocht und ist dann rein (das Salz der Antipodensäure ist außerordentlich leicht löslich). Aus viel Alkohol oder Aceton umkristallisiert, bildet es feine Nadeln vom Schmp. 247° unter Zersetzung. Man zerlegt das Cinchoninsalz durch längeres Kochen mit Ammoniak und gewinnt aus der ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure die *d*-γ-Truxillanilidsäure, die, aus verd. Alkohol oder besser noch aus Äther + Ligroin umkristallisiert, feine, watteartig zusammengeballte Nadeln vom Schmp. 228° bildet. Die Säure, die denselben Schmp. hat wie die Racemform, ist in Lösungsmitteln sehr viel leichter löslich als diese, so vor allem in Aceton und Alkohol, gut löslich ist sie auch in Äther und Chloroform, merklich in heißem Wasser, wenig in Eisessig, nicht in Benzol und Ligroin. Die Mischprobe mit der Racemform schmolz bei 215°.

0.3145 g. in Aceton zu 10 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr bei 21° $\alpha = +1.54^{\circ}$.

$$[\alpha]_D^{21} = +48.73^{\circ}$$

Aus der Mutterlauge des *d*-Säuresalzes gewann man den optischen Antipoden, indem man sie mit noch etwas Cinchonin aufkochte, dann stark einengte und einige Tage stehen ließ, filtrierte, und dies Verfahren noch einige Male wiederholte, bis keine Abscheidung mehr erfolgte. Eine Krystallisation des Salzes der *l*-Säure war erst bei völligem Verdunsten des Lösungsmittels zu beobachten; es wurde nach Behandeln mit Tierkohle in Alkohol als fast weiße, krystalline Masse erhalten, die bei 112° unter Aufschäumen schmolz. Die *l*-Säure bildete nach dem Umkristallisieren aus Äther + Ligroin feine Nadeln vom Schmp. 228°. Gleiche Teile der *d*- und *l*-Form schmolzen ebenfalls bei 228°, dagegen schmolz die Mischprobe der *l*-Säure mit der Racemform bei 217—219°.

Charakteristisch ist das Natriumsalz der optisch aktiven γ-Truxillanilidsäure. Löst man sie in heißer, gesättigter Sodalösung, so krystallisiert das Salz nicht wie bei der Racemform aus, sondern gesteht beim Erkalten zu einer durchsichtigen, gallertartigen Masse. Auch das Kaliumsalz gelatiniert in ähnlicher Weise.

Löslichkeitsbestimmung: 100 g Eisessig lösten von der Racemform bei 17° 0.6278 g, von der optisch aktiven Form 1.1811 g. Die Löslichkeiten verhalten sich demnach wie 1:1.88.

0.4176 g. in Aceton zu 10 ccm gelöst, zeigten bei 23° im 1-dm-Rohr $\alpha = -2.22^{\circ}$.

$$[\alpha]_D^{23} = -49.54^{\circ}$$

Gegen Umlagerungsmittel ist die optisch aktive Säure recht widerstandsfähig. Durch längeres Kochen mit konz. Ammoniak oder konz. Salzsäure tritt durchaus keine Veränderung im Schmelzpunkt ein. Der *l*-γ-Truxillanilidsäure-methylester, dargestellt wie der racemische Ester, bildet aus Methylalkohol umkristallisiert, glänzende, wollige Nadeln vom Schmp. 202°. *d*- und *l*-Ester, zu gleichen Teilen gemischt, zeigen den Schmp. 184° des racemischen Esters.

0.5006 g. in Aceton zu 10 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr bei 18° $\alpha = -4.93^{\circ}$.

$$[\alpha]_D^{18} = -38.55^{\circ}$$

Der *d*-γ-Truxillanilidsäure-äthylester, aus Alkohol und Salzsäure dargestellt, bildet nach dem Umkristallisieren aus Aceton + Ligroin glänzende, watteartige Nadeln vom Schmp. 206°.

0.2461 g, in Aceton zu 10 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr bei 18° $\alpha = +0.62^{\circ}$.

$$[\alpha]_D^{18} = +25.19^{\circ}$$

Das *l*- γ -Truxillanilidsäure-chlorid (Darst. s. o.) bildet schneeweisse, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 164° (unt. Zers.).

0.2728 g, in Aceton zu 10 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr bei 19° $\alpha = -0.26^{\circ}$.

$$[\alpha]_D^{19} = -9.53^{\circ}$$

Das Chlorid, in Benzol gelöst und mit Anilin versetzt, lieferte das racemische γ -Dianilid vom Schmp. 267.5° , wie durch die Mischprobe und die fehlende Drehung bewiesen wurde.

Behandelt man das *d*-Chlorid in Benzol mit Ammoniak, wie oben angegeben, so erhält man das *d*- γ -Truxillanilidsäure-amid, das aus Eisessig und Wasser umkristallisiert, Nadeln vom Schmp. 253° bildet.

0.1556 g, in Aceton zu 10 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr bei 19° $\alpha = +0.554^{\circ}$.

$$[\alpha]_D^{19} = +35.6^{\circ}$$

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Eigenschaften der optisch inaktiven und aktiven γ -Anilidsäuren und ihrer Derivate zusammengestellt.

	Schmp.	Spez. Drehung $[\alpha]_D$
<i>d,l</i> - γ -Truxillanilidsäure	228 ⁰	—
» » -chlorid	156 ⁰ (unt. Zers.)	—
» » -methylester	184 ⁰	—
» » -äthylester	202 ⁰	—
» » -amid	255 ⁰	—
<i>d</i> - γ -Truxillanilidsäure	228 ⁰	+ 48.73 ⁰ (bei 21 ⁰)
» » -äthylester	206 ⁰	+ 25.19 ⁰ (bei 18 ⁰)
» » -amid	253 ⁰	+ 35.6 ⁰ (bei 19 ⁰)
<i>l</i> - γ -Truxillanilidsäure	228 ⁰	- 49.54 ⁰ (bei 23 ⁰)
» » -methylester	202 ⁰	- 38.55 ⁰ (bei 18 ⁰)
» » -chlorid	164 ⁰	- 9.53 ⁰ (bei 19 ⁰)
γ -Truxillsäure-dianilid	267.5 ⁰	—

Rostock, im April 1923.

**256. Alfred Stock, Paul Stiebeler und Friedrich Zeidler:
Siliciumwasserstoffe, XVI.: Die höheren Siliciumhydride.**

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 17. Mai 1923.)

Vor längerer Zeit zeigten wir¹⁾, daß sich bei der Zersetzung des aus Siliciumdioxyd und Magnesium dargestellten »Magnesiumsilicides« mit Säure eine ganze Reihe von Siliciumwasserstoffen bildet: SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 , Si_4H_{10} und noch einige weniger flüchtige Hydride. Von den letzten stand uns damals zu wenig zur Verfügung, als daß wir sie näher untersuchen konnten. Wir vermuteten, daß es sich um die nächsten beiden Homologen, Si_5H_{12} und Si_6H_{14} , handelte.

Warum und wie bei der genannten Reaktion so viele Hydride entstehen, ist noch ebenso wenig geklärt wie der Charakter des Ausgangsmaterials, des »Magnesiumsilicides«, das ja diesen Namen eigentlich nicht verdient.

¹⁾ Stock und Somieski, B. 49, 111 [1916].