

#### 416. Friedrich Schenck: Über die Spaltung einiger Estersäuren der $\gamma$ -Truxillsäure in die optischen Komponenten<sup>1), 2)</sup>.

[Aus d. Organisch. Abteilung d. Chem. Instituts d. Universität Rostock.]

(Eingegangen am 27. September 1930.)

Die Spaltung in die optischen Komponenten hatte bei den Halbestern der  $\alpha$ -Truxill-<sup>3)</sup> und  $\beta$ -Truxinsäure<sup>4)</sup> nicht glücken wollen. Fretwurst<sup>5)</sup> zeigte nun, daß die  $\gamma$ -Truxillamidsäure sich leicht durch Morphin spalten läßt. Es sollte versucht werden, ob auch bei den Estersäuren der  $\gamma$ -Truxillsäure eine Spaltung erreichbar wäre.

Gewinnung der optisch-aktiven Estersäuren aus den aktiven Amidsäuren.

Um sicher zu den optisch-aktiven Estersäuren zu gelangen, wurden folgende, zum Teil schon durch Fretwurst bekannte Ester der optisch-aktiven Amidsäure hergestellt:

(+) $\gamma$ -Truxill- <i>l</i> -amidsäure- <i>d</i> -methylester	Schmp. 153/154°
(-) $\gamma$ -Truxill- <i>d</i> -amidsäure- <i>l</i> -methylester	Schmp. 153/154°
(-) $\gamma$ -Truxill- <i>d</i> -amidsäure- <i>l</i> -äthylester	Schmp. 168/169°
(-) $\gamma$ -Truxill- <i>d</i> -amidsäure- <i>l-n</i> -propylester	Schmp. 159/160°
(+) $\gamma$ -Truxill- <i>l</i> -amidsäure- <i>d-n</i> -butylester	Schmp. 141.5/143° <sup>6)</sup>

Mittels  $N_2O_5$  in Eisessig wurden die Amidsäure-ester zu folgenden optisch-aktiven Estersäuren verseift:

(+) <i>d</i> - $\gamma$ -Truxill-methylestersäure	Schmp. 145.5/147°	$[\alpha]_D^{18} = +6.48^\circ$
(-) <i>l</i> - $\gamma$ -Truxill-methylestersäure	Schmp. 145.5/147°	$[\alpha]_D$ nicht bestimmt
(-) <i>l</i> - $\gamma$ -Truxill-äthylestersäure	Schmp. 142.5/143°	$[\alpha]_D$ nicht bestimmt
(-) <i>l</i> - $\gamma$ -Truxill- <i>n</i> -propylestersäure	Schmp. 148/149°	$[\alpha]_D^{21} = -21.35^\circ$
(+) <i>d</i> - $\gamma$ -Truxill- <i>n</i> -butylestersäure	Schmp. 151/152°	$[\alpha]_D^{21} = +26.14^\circ$

(Die Drehungen wurden in Aceton bestimmt).

Als Bezugssubstanzen sind die optisch-aktiven Amidsäuren von Fretwurst gewählt. Der Linksform entspricht der negative, der Rechtsform der positive Drehungssinn. Wird eine solche Säure verestert, so wird z. B. der Ester der *d*-Amidsäure in bezug auf die Estergruppe eine *l*-Form sein — also *d*-Amidsäure-*l*-methylester; denn würde man die Säureamid-Gruppe verseifen und die bleibende Estergruppe durch  $-NH_2$  ersetzen, so müßte man zur *l*-Amidsäure gelangen. Es sind auch dahingehende Versuche an gestellt worden, doch gelang es nicht, die Estergruppe durch die Amino-Gruppe zu ersetzen.

Obige Tabelle zeigt, daß bei den Estersäuren der  $\gamma$ -Truxillsäure die Rechtsform positiv, die Linksform negativ dreht, gerade so wie bei den Amidsäuren. Der Drehungssinn der *l*-Methyl- und *l*-Äthylestersäure wurde aus den Misch-Schmelzpunkten mit den optisch-aktiven Methyl- und Äthylestersäuren, die durch Spaltung erhalten waren (s. S. 2707), geschlossen.

<sup>1)</sup> vergl. Fr. Schenck, Dissertation, Rostock 1926, Teile IA und IIA.

<sup>2)</sup> Hrn. Prof. Dr. Stoermer sei herzlichst für die mir bei der Verfertigung der Arbeit erwiesenen Anregungen und Unterstützungen gedankt.

<sup>3)</sup> Bartels, Dissertation, Rostock 1924.

<sup>4)</sup> Stoermer, Lachmann, B. 59, 643 [1926].

<sup>5)</sup> Stoermer, Fretwurst, B. 58, 2719 [1925].

<sup>6)</sup> War etwas verunreinigt durch  $\gamma$ -Truxillsäure-di-*n*-butylester.

Beachtet man die Drehungen der optisch-aktiven Amidsäure-ester, so kann man die von Fretwurst festgestellte Umkehr der Drehung durch die Veresterung wieder beobachten. (—)-*l*-Amidsäure gibt (+)-*l*-Amidsäure-*d*-ester. Auch ist ein Ansteigen der Größe der Drehung festzustellen. Die Differenzen werden von einem Gliede zum nächst höheren immer kleiner<sup>7)</sup>.

- (+)- $\gamma$ -Truxill-*l*-amidsäure-*d*-methylester  $[\alpha]_D^{25} = +8.55^\circ$  in Alkohol,  
 (—)- $\gamma$ -Truxill-*d*-amidsäure-*l*-äthylester  $[\alpha]_D^{25} = -12.78^\circ$  in Aceton,  
 (—)- $\gamma$ -Truxill-*d*-amidsäure-*l*-*n*-propylester  $[\alpha]_D^{25} = -17.70^\circ$  in Aceton,  
 (+)- $\gamma$ -Truxill-*l*-amidsäure-*d*-*n*-butylester  $[\alpha]_D^{25} = +18.33^\circ$  in Aceton<sup>8)</sup>.

#### Gewinnung der *d*, *l*-Estersäuren.

Um zu den *d*, *l*- $\gamma$ -Truxillestersäuren zu gelangen, wurde das  $\gamma$ -Truxill-säure-anhydrid mit überschüssigem Alkohol und etwas Soda (ca.  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) gekocht. Der Zusatz von Soda bewirkte nur eine raschere Umsetzung, was besonders bei dem niedrig siedenden Methanol zu bemerken war. Mit dem Siedepunkt des Alkohols stieg auch die Umsetzungs-Geschwindigkeit schnell an.

Es wurden folgende *d*, *l*-Estersäuren dargestellt:

1. *d*, *l*- $\gamma$ -Truxill-methylestersäure Schmp. 183.5/184<sup>0</sup>,
2. *d*, *l*- $\gamma$ -Truxill-äthylestersäure Schmp. 173/174.5<sup>0</sup>,
3. *d*, *l*- $\gamma$ -Truxill-*n*-propylestersäure Schmp. 170/171<sup>0</sup>,
4. *d*, *l*- $\gamma$ -Truxill-*n*-butylestersäure Schmp. 142/143<sup>0</sup>.

Ferner wurde noch der  $\gamma$ -Truxill-di-*n*-butylester (Schmp. 85—86<sup>0</sup>) durch Verestern mit Butylalkohol und Schwefelsäure aus der  $\gamma$ -Truxillsäure erhalten.

#### Spaltung der *d*, *l*-Estersäuren in die optischen Komponenten.

Um ein geeignetes Alkaloid für die Spaltung der inaktiven Estersäuren auszuwählen, wurden heißgesättigte alkohol. Lösungen der *d*- $\gamma$ -Truxill-methylestersäure und der *l*- $\gamma$ -Truxill-methylestersäure mit heißgesättigten alkohol. Morphin-Lösungen (1 Mol. auf 1 Mol.) vereinigt. Die aktiven Estersäuren waren über die aktiven Amidsäuren erhalten. Nur bei der *l*-Form krystallisierte das Morphinsalz aus, während das Salz der *d*-Form erst durch vorsichtiges Eindunsten zur Krystallisation zu bringen war. Es war also sofort ein brauchbares Alkaloid gefunden, mit dem sich auch die Äthyl-, *n*-Propyl- und *n*-Butylestersäuren spalten ließen.

Um auch den Antipoden zu erhalten, wurde die Spaltung mit Brucin versucht, und es gelang bei den drei ersten Säuren, den Antipoden als schwerlösliches Salz abzuscheiden, während bei der Butylestersäure die Spaltung mit Brucin nicht durchzuführen war. Die folgende Tabelle diene als Übersicht.

<sup>7)</sup> vergl. auch Graham-Ottos Chemie Bd. 1, III, S. 776—779; M. A. Pictet, Arch. phys. nat. [3] 7, 82 [1882]; Frankland u. Mac Gregor, Journ. chem. Soc. London 63, 1415, 1430 [1893]; 69, 104 [1896]; Walden, Ztschr. physikal. Chem. 17, 245 [1895]; Anschütz u. Reitter, Ztschr. physikal. Chem. 16, 493 [1895]; Purdie u. Williamson, Journ. chem. Soc. London 69, 818 [1896].

<sup>8)</sup> Die Drehung dürfte noch größer sein, da das Präparat etwas  $\gamma$ -Truxill-di-*n*-butylester enthielt.

	Schmp. der <i>d, l</i> -Form	Misch-Schmp. der Säuren aus Brucin- und Morphinsalz (der <i>d</i> - und <i>l</i> -Form)	Schmp. der <i>d</i> - oder <i>l</i> -Form	Drehung der als Morphinsalz schwerlös. Säure	Drehung der als Brucinsalz schwerlös. Säure
Methyl- ester- säure	183.5/184°	178—183°	145.5-147°	nicht gemessen ( <i>l</i> -Form)	$[\alpha]_D^{20} = +4.37^{\circ 9)}$ ( <i>d</i> -Form)
Äthyl- ester- säure	173/174.5°	170—172°	142.5-143°	$[\alpha]_D^{19} = -16.48^{\circ}$ ( <i>l</i> -Form)	$[\alpha]_D^{19.5} = +19.14^{\circ}$ ( <i>d</i> -Form)
<i>n</i> -Propyl- ester- säure	170/171°	170—171°	148-149°	nicht gemessen ( <i>d</i> -Form)	$[\alpha]_D^{19.5} = -22.46^{\circ}$ ( <i>l</i> -Form)
<i>n</i> -Butyl- ester- säure	142/143°	—	151-152°	$[\alpha]_D^{18.5} = -25.70^{\circ}$ ( <i>l</i> -Form)	nicht durch Brucin gespalten ( <i>d, l</i> -Säure)

Vergleicht man die Vorzeichen der Drehungsrichtung dieser durch Spaltung erhaltenen Estersäuren mit den Vorzeichen der Drehung der Estersäuren, die über die optisch-aktiven Amidsäuren erhalten sind (s. S. 2706), so erkennt man, daß das Morphin mit der (—)-*l*-Methyl-, der (—)-*l*-Äthyl-, der (—)-*l-n*-Butyl- und der (+)-*d-n*-Propylestersäure, Brucin dagegen mit den Antipoden das schwer lösliche Salz bildet. Nur bei der *n*-Butylestersäure gelang die Spaltung durch Brucin nicht. Daß die Antipoden erhalten sind, geht auch aus dem Misch-Schmelzpunkten der mit Morphin und Brucin erhaltenen Säuren hervor.

Der Betrag der Drehung wächst mit zunehmendem Molekulargewicht des angewandten Alkohols. Die Zunahme ist jedoch nicht stetig (s. S. 2707 und Anmerk. 7). Die Schmelzpunkte der inaktiven Estersäuren fallen mit zunehmendem Molekulargewicht. *d, l*-Äthylestersäure und *d, l-n*-Propylestersäure haben fast den gleichen Schmelzpunkt. Sie geben auch zu etwa gleichen Teilen gemischt auffallenderweise keine Schmelzpunkts-Depression. Die Schmelzpunkte der aktiven Estersäuren steigen dagegen mit zunehmendem Molekulargewicht. Nur die Methylestersäure macht eine Ausnahme.

### Beschreibung der Versuche.

#### Die Halbester der $\gamma$ -Truxillsäure.

##### a) *d, l*- $\gamma$ -Truxillestersäuren.

Die *d, l*-Estersäuren der  $\gamma$ -Truxillsäure werden durch Kochen von  $\gamma$ -Truxillsäure-anhydrid mit dem entsprechenden Alkohol unter Zugabe von etwas Soda (0.2 g auf 1 g Truxillsäure-anhydrid, d. i. etwa  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf 1 Mol. Anhydrid) gewonnen. Sobald die Entwicklung von Kohlendioxyd aufgehört hat, ist die Reaktion beendet. Man gießt in etwas Soda-Lösung und filtriert von geringen Verunreinigungen ab. Durch Ansäuern wird die freie Estersäure erhalten. (Bei der Darstellung der *d, l-n*-Butylestersäure wurde der Butylalkohol durch etwas Benzol verdünnt.)

<sup>9)</sup> Wurde bei der Spaltung trotz wiederholter Herstellung kleiner gefunden als bei der Darstellung über die optisch-aktive Amidsäure.

1. *d, l*- $\gamma$ -Truxill-methylestersäure (Schmp. 183.5—184°).

Die Umsetzung des  $\gamma$ -Truxillsäure-anhydrids ist in etwa 1 Stde. beendet. Ohne Zusatz von Soda erfordert die Reaktion mehrere Stunden. Aus Alkohol und Wasser krystallisiert, hat die Säure den Schmp. 183.5—184°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und in heißem Benzol, löslich in Äther, Eisessig und in kaltem Benzol, unlöslich bzw. schwer löslich in: Petroläther, Ligroin und Wasser.

In alkohol. Lösung mit  $\frac{1}{10}$ -n. KOH und Phenol-phthalein titriert.

0.3750 g Sbst.: 12.00 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH. Ber. 12.09 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

Kochen mit verd. wäßriger Kalilauge verseift die Estersäure zur  $\gamma$ -Truxillsäure (Schmp. 228°).

2. *d, l*- $\gamma$ -Truxill-äthylestersäure (Schmp. 173—174.5°).

Ohne Zusatz von Soda ist die Umsetzung auch nach etwa  $2\frac{1}{4}$  Stdn. beendet. Zur Reinigung wird aus Alkohol und Wasser krystallisiert.

3. *d, l*- $\gamma$ -Truxill-*n*-propylestersäure (Schmp. 170—171°).

Die Reaktion ist nach etwa  $\frac{1}{4}$  Stde. beendet. Auch ohne Zusatz von Soda geht die Umsetzung verhältnismäßig schnell vonstatten. Zur Reinigung wird aus Alkohol und Wasser oder aus Eisessig und Wasser krystallisiert. Die *d, l*-Propylestersäure ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in heißem Alkohol. Sie gibt, mit der *d, l*- $\gamma$ -Truxill-äthylestersäure gemischt, keine Schmelzpunkts-Depression.

4. *d, l*- $\gamma$ -Truxill-*n*-butylestersäure (Schmp. 142—143°).

Die Umsetzung des  $\gamma$ -Truxillsäure-anhydrides ist trotz des Zusatzes von Benzol nach  $\frac{1}{4}$  Stde. beendet. Gegen Ende der Reaktion scheidet sich das Natriumsalz der Estersäure aus. In Wasser gegossen, geht es zunächst in Lösung und fällt bald als Hydrat aus. (Schmp. des Hydrates 62—63°.) Durch Trocknen im Vakuum-Exsiccator bei ca. 35° steigt der Schmelzpunkt bald auf über 200°. Das Ammoniumsalz der Butylestersäure ist leicht löslich im Wasser.

Die durch Zerlegung des Natriumsalzes mit Salzsäure in wäßrig-alkohol. Lösung gewonnene Estersäure wird aus Benzol krystallisiert. Durch Zusatz von Ligroin wird eine weitere Menge aus der Mutterlauge ausgeschieden. Die Säure hält hartnäckig Lösungsmittel zurück und muß im Vakuum-Exsiccator getrocknet werden, um einen scharfen Schmelzpunkt zu geben.

b) Die Ester der optisch-aktiven  $\gamma$ -Truxillamidsäure und die optisch-aktiven Estersäuren der  $\gamma$ -Truxillsäure.

1. Der (—)- $\gamma$ -Truxill-*d*-amidsäure-*l*-methylester (Schmp. 153 bis 154°) wird genau so wie der (+)- $\gamma$ -Truxill-*l*-amidsäure-*d*-methylester von Fretwurst hergestellt, nur daß die *d*-Amidsäure verwendet wird. Die optische Drehung wurde nicht bestimmt, da ja die *d*-Amidsäure durch die Herstellung leicht durch etwas *l*-Amidsäure verunreinigt sein kann.

2. Der (—)- $\gamma$ -Truxill-*d*-amidsäure-*l*-äthylester (Schmp. 168°) wurde aus der *d*-Amidsäure durch Kochen mit Alkohol und etwas Schwefelsäure erhalten. Die Drehung wurde nicht bestimmt, da sie schon von Fretwurst gemessen ist.

3. Der (—)- $\gamma$ -Truxill-*d*-amidsäure-*l*-*n*-propylester (Schmp. 159 bis 160°) wird aus der *d*-Amidsäure, *n*-Propylalkohol und Zusatz von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure durch 10-stdg. Kochen erhalten. Die *d*-Amidsäure ist schwer löslich in Propylalkohol und geht erst mit fortschreitender Veresterung in Lösung. Die Lösung des Esters wird mit Soda-lösung durchgeschüttelt und der sich ölig abscheidende Ester durch Kratzen mit dem Glasstabe zur Krystallisation gebracht. Aus Alkohol und Wasser scheiden sich beim Umkrystallisieren schöne, glänzende Blättchen ab. Sehr leicht in Aceton, leicht in Eisessig löslich.

0.9536 g, in Aceton zu 10 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr:  $\alpha_D^{20} = -1.687^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = -17.70^\circ$ .

4. (+)- $\gamma$ -Truxill-*l*-amidsäure-*d*-*n*-butylester (Schmp. 141.5 bis 143°), war mit etwas  $\gamma$ -Truxillsäure-di-*n*-butylester verunreinigt. Die Darstellung ist genau so wie beim Propylester.

0.4624 g, in Aceton zu 10 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr:  $\alpha_D^{20} = +0.847^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +18.33^\circ$ .

5. Der  $\gamma$ -Truxill-di-*n*-butylester (Schmp. 85–86°), durch Verestern der  $\gamma$ -Truxillsäure mit Butylalkohol und Schwefelsäure gewonnen, wird aus Alkohol und Wasser in glänzenden Nadeln erhalten.

6. (—)-*l*- $\gamma$ -Truxill-methylestersäure (Schmp. 145.5–147°) wird hergestellt: a) aus dem (—)- $\gamma$ -Truxill-*d*-amidsäure-*l*-methylester. Zu diesem Zweck wird der Amidsäure-ester in Eisessig gelöst und bis zur starken Grünfärbung  $N_2O_3$  eingeleitet. Die Verseifung der Amidsäure-Gruppe wird durch die Stickstoff-Entwicklung angezeigt. Zum Vertreiben des überschüssigen  $N_2O_3$  wird aufgeköcht. Die durch Wasser ausgefällte Säure krystallisiert man aus Alkohol und Wasser um und erhält wollig verfilzte Nadeln. Um diese gänzlich vom Lösungsmittel zu befreien, müssen sie bei ca. 35–40° im Exsiccator getrocknet werden. Die optische Drehung wurde nicht bestimmt, da die *d*-Amidsäure, von der ja ausgegangen war, leicht durch *l*-Amidsäure verunreinigt sein konnte. Ein Misch-Schmelzpunkt mit *d*- $\gamma$ -Truxill-methylestersäure liegt bei 178–183° — ein Zeichen, daß tatsächlich beide optischen Komponenten vorlagen. 0.788 g *l*-Estersäure geben mit 0.7715 g Morphin (1 Mol. auf 1 Mol.) ein in Alkohol schwer lösliches Salz.

b) aus der *d*, *l*- $\gamma$ -Truxill-methylestersäure durch Spaltung mit Morphin: 3.484 g Morphin werden mit 3.564 g *d*, *l*-Methylestersäure zusammen in 60 ccm Alkohol heiß gelöst. Beim Erkalten scheiden sich 3.3 g *l*- $\gamma$ -truxill-methylestersäures Morphin aus. Durch Ammoniak zerlegt man das Salz. Man filtriert das Morphin ab und fällt die Estersäure durch Salzsäure. Umkrystallisiert und wie oben getrocknet, zeigt sie den richtigen Schmelzpunkt. Ein Misch-Schmelzpunkt mit (+)-*d*- $\gamma$ -Truxill-methylestersäure liegt bei 178–183°.

7. (+)-*d*- $\gamma$ -Truxill-methylestersäure (Schmp. 145.5–147°) wird hergestellt: a) aus dem (+)- $\gamma$ -Truxill-*l*-amidsäure-*d*-methylester durch Verseifen mit  $N_2O_3$  in Eisessig wie die *l*-Estersäure unter Nr. 6a.

0.547 g, in Aceton zu 10 ccm gelöst, ergaben im 1-dm-Rohr:  $\alpha_D^{18} = +0.354^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{18} = +6.48^\circ$ .

b) aus der *d*, *l*- $\gamma$ -Truxill-methylestersäure durch Spaltung mit Brucin: 4.15 g Brucin werden zusammen mit 2.762 g *d*, *l*-Estersäure in

30 ccm heißem Alkohol gelöst. Es fällt das Brucinsalz der (+)- $d$ - $\gamma$ -Truxillmethylestersäure aus. Das Salz wird 2-mal mit je 20 ccm Alkohol ausgekocht und die freie Säure wie oben gewonnen. Diese, nochmals mit Brucin gefällt und wieder isoliert, zeigt eine kleinere Drehung als die über die  $l$ -Amidsäure erhaltene Estersäure.

0.2921 g, in Aceton zu 10 ccm gelöst, gaben im 1-dm-Rohr:  $\alpha_D^{20} = +0.128^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +4.37^\circ$ .

8. (–)- $l$ - $\gamma$ -Truxill-äthylestersäure (Schmp. 142.5–143°) wird gewonnen: a) durch Verseifung des  $\gamma$ -Truxill- $d$ -amidsäure- $l$ -äthylesters durch  $N_2O_3$  in Eisessig. Sie wird mit Wasser gefällt und aus Alkohol und Wasser krystallisiert. Nach dem Trocknen im Exsiccator bei mäßiger Wärme ist der Schmelzpunkt bei ca. 141°. Ein Misch-Schmelzpunkt mit rechtsdrehender Äthylestersäure liegt bei 173°, ein Zeichen, daß die linksdrehende Form, der Antipode, erhalten ist.

b) aus der  $d$ ,  $l$ - $\gamma$ -Truxill-äthylestersäure durch Spaltung mit Morphin: 2.6025 g Morphin und 2.764 g  $d$ ,  $l$ -Estersäure löst man zusammen in 40 ccm heißem Alkohol. Es fallen beim Erkalten Nadeln aus, die sich zu Büscheln vereinigen. Diese werden 2-mal aus je 20 ccm Alkohol krystallisiert. Man zerlegt das so erhaltene Salz wie oben und führt die gewonnene  $l$ -Äthylestersäure zur besseren Reinigung nochmals ins Morphinsalz über. Nach dem Zerlegen, Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser und nach dem Trocknen wird die Drehung bestimmt.

0.1806 g, in Aceton zu 10 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr:  $\alpha_D^{19} = -0.298^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{19} = -16.48^\circ$ .

Der Schmelzpunkt liegt bei 142.5–143°.

9. (+)- $d$ - $\gamma$ -Truxill-äthylestersäure (Schmp. 142.5–143°): Die bei der Spaltung mit Morphin in Lösung gebliebene Säure ist naturgemäß stark mit  $d$ -Estersäure angereichert. Diese Säure gibt mit Brucin ein in Alkohol schwer lösliches Salz, während die reine  $l$ -Estersäure kein schwer lösliches Brucinsalz liefert. 0.9324 g dieser unreinen  $d$ -Äthylestersäure werden mit 1.3405 g Brucin in 25 ccm Alkohol heiß gelöst. Das beim Abkühlen ausgefallene Salz wird aus Alkohol umkrystallisiert und wie üblich zerlegt.

0.2610 g, in Aceton zu 10 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr:  $\alpha_D^{25} = +0.499^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{25} = +19.14^\circ$ .

Auch die  $d$ ,  $l$ -Äthylestersäure läßt sich durch Brucin spalten. Eine Mischprobe von  $d$ - und  $l$ -Form schmilzt bei 170–172°.

10. Die (–)- $l$ - $\gamma$ -Truxill- $n$ -propylestersäure (Schmp. 148–149°) wird hergestellt: a) aus (–)- $\gamma$ -Truxill- $d$ -amidsäure- $l$ - $n$ -propylester durch  $N_2O_3$  in Eisessig genau so wie die  $l$ -Methylestersäure. Sie wird aus Alkohol und Wasser oder aus Eisessig und Wasser krystallisiert.

0.7776 g, in Aceton zu 10 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr:  $\alpha_D^{21} = -1.66^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{21} = -21.35^\circ$ .

Der Misch-Schmelzpunkt mit der durch Spaltung mittels Morphins erhaltenen (+)-Propylestersäure liegt bei 168–170°.

b) aus  $d$ ,  $l$ - $\gamma$ -Truxill- $n$ -propylestersäure durch Spaltung mit Brucin. 1.860 g Brucin und 1.595 g  $d$ ,  $l$ -Propylestersäure werden in 20 ccm

Alkohol heiß gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich das Salz der *l*-Säure aus. Es wird 2-mal aus je 8 ccm Alkohol umkrystallisiert und dann zerlegt.

0.4728 g, in Aceton zu 10 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr:  $\alpha_D^{19.5} = -1.062^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{19.5} = -22.45^\circ$ .

Bei einer zweiten Probe wurde in guter Übereinstimmung gefunden: 0.7254 g, in Aceton zu 10 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr:  $\alpha_D^{19.5} = -1.63^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{19.5} = -22.47^\circ$ .

11. (+)-*d*- $\gamma$ -Truxill-*n*-propylestersäure (Schmp. 148–149°) wird aus der *d*, *l*- $\gamma$ -Truxill-*n*-propylestersäure durch Spaltung mit Morphin gewonnen. 1.822 g Propylestersäure und 1.640 g Morphin werden in 25 ccm heißem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich das Salz der *d*-Säure aus. Es wird 2-mal aus etwas Alkohol krystallisiert und dann zerlegt. Die erhaltene Säure gibt mit der (–)-*l*- $\gamma$ -Truxill-*n*-propylestersäure, die durch Spaltung mit Brucin erhalten ist, den Misch-Schmelzpunkt von 170–171°. Die optische Drehung wurde nicht bestimmt.

12. (–)-*l*- $\gamma$ -Truxill-*n*-butylestersäure (Schmp. 151–152°) wird durch Spaltung der *d*, *l*-Säure mit Morphin erhalten. 1.55 g Morphin und 1.777 g *d*, *l*-Butylestersäure werden in 30 ccm heißem Alkohol gelöst. Erst nach mehreren Stunden gelingt es, aus der kalten Lösung durch Kratzen mit dem Glasstabe Krystalle zu erzielen. Sie werden unter Zugabe von etwas Morphin aus einigen Kubikzentimetern Alkohol umkrystallisiert. Nach der Zerlegung wird die freie Säure aus Benzol und Petroläther krystallisiert. Auch aus Äther scheidet sie schöne Krystalle ab. Aus Wasser und Alkohol erhält man feine Nadeln, die, auf einer Tonplatte abgepreßt, noch Lösungsmittel zurückhalten. Erst beim Trocknen im Exsiccator bei ca. 35° werden sie frei vom Lösungsmittel und zeigen den richtigen Schmelzpunkt.

0.1504 g, in Aceton zu 10 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr:  $\alpha_D^{18.5} = -0.387^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{18.5} = -25.70^\circ$ .

13. (+)-*d*- $\gamma$ -Truxill-*n*-butylestersäure (Schmp. 151–152°) wurde aus dem (+)- $\gamma$ -Truxill-*l*-amidsäure-*d*-butylester durch  $N_2O_3$  in Eisessig erhalten. Das gewonnene Produkt war nicht ganz löslich in Soda-Lösung, da der unter Nr. 4 aufgeführte Amidsäure-butylester durch etwas Dibutylester verunreinigt war. Die aus der Soda-Lösung gefällte Säure war rein.

0.3130 g, in Aceton zu 10 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr:  $\alpha_D^{21} = +0.818^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{21} = +26.14^\circ$ .

Die Spaltung der *d*, *l*- $\gamma$ -Truxill-*n*-butylestersäure durch Brucin gelang nicht, da das Salz der *d*, *l*-Form abgeschieden wurde.

Zusammenfassung: 1. Die Darstellung der Estersäuren aus Alkohol und  $\gamma$ -Truxillsäure-anhydrid wird durch Zugabe von trockner Soda beschleunigt. 2. Es werden die optischen Antipoden der  $\gamma$ -Truxill-estersäuren hergestellt: a) Aus den optisch-aktiven Amidsäure-estern durch Einwirkung von  $N_2O_3$  auf die  $NH_2$ -Gruppe, b) Aus den *d*, *l*-Estersäuren durch Spaltung mit Morphin und Brucin. 3. Bei der Spaltung mit Morphin werden die *l*-Methyl-, *l*-Äthyl-, *d*-*n*-Propyl und *l*-*n*-Butylestersäuren als schwer lösliche Salze abgeschieden. Brucin fällt dagegen die Antipoden. Die Butylestersäure wird durch Brucin nicht gespalten. 4. Die *l*-Formen der Amid- und der Estersäuren der  $\gamma$ -Truxillsäure lenken das polarisierte Licht in negativem, die *d*-Formen in positivem Drehungssinn ab.