

die entsprechend der Auwersschen Regel den höheren Schmp. 308—310° aufweisen.

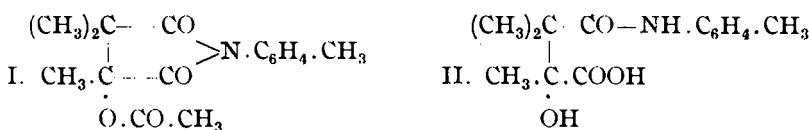
Aus den Mutterlaugen der sauren Tartrate sind Krystallisate zu erhalten, deren spez. Drehungen von +12.5° bis auf +3.5° abfallen. Aus dem Tartrat-Gemisch läßt sich in bekannter Weise die freie Amino-säure isolieren. Ihr Schmp. liegt bei 289.5°, ihre spez. Drehung bei —2°. Damit ist erwiesen, daß sich in den Mutterlaugen die angereicherte *cis*-*l*-[*p*-Amino-cyclohexyl]-essigsäure befindet. Ihre Reindarstellung läßt sich voraussichtlich mit Hilfe der *l*-Weinsäure erreichen.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

#### 48. K. v. Auwers und O. Umgemach: Über einen Fall leichter Zerreißung der Kohlenstoffkette eines Bernsteinsäure-Derivates.

(Eingegangen am 12. Januar 1934.)

Vor annähernd 40 Jahren beschrieben Auwers und Frhr. v. Campenhausen<sup>1)</sup> einen Körper von der Formel I, der bei 131° schmolz und durch Acetylierung des *p*-Tolils der Oxy-trimethyl-bernsteinsäure erhalten wurde. Erwärmte man die Verbindung mit alkohol. Lauge, so ent-



stand eine bei 157° schmelzende Säure, in der man nach einer Stickstoff-Bestimmung ein Mono-*p*-toluidid der Oxy-trimethyl-bernsteinsäure vermutete. Durch Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt gewann man jedoch das acetylierte *p*-Tolil (Schmp. 131°) zurück; danach mußte der Körper vom Schmp. 157° die Acetylgruppe noch enthalten. Diese schien auffallend fest gebunden zu sein, denn die Tolilsäure blieb auch bei längerer Einwirkung von Natronlauge unverändert.

Dagegen beobachtete Komppa<sup>2)</sup>, der zur selben Zeit mit Bergroth<sup>3)</sup> die Oxy-trimethyl-bernsteinsäure untersuchte, daß die fragliche Substanz vom Schmp. 157° bei höherer Temperatur in das bei 187° schmelzende *p*-Tolil der nicht-acetylierten Stamm-Säure übergeht. Die Nachprüfung ergab die Richtigkeit dieser Angabe; gleichzeitig wurde jedoch festgestellt, daß beim Kochen des acetylierten Tolils mit stärkerer Lauge neben der Säure (Schmp. 157°) eine indifferente, bei 108° schmelzende Verbindung entsteht, deren Natur wegen Mangels an Material damals nicht festgestellt werden konnte.

Als wir für andere Zwecke Oxy-trimethyl-bernsteinsäure brauchten, benutzten wir die Gelegenheit, um die besprochenen Unklarheiten zu beseitigen und vor allem die Struktur des Körpers vom Schmp. 108° zu ermitteln.

Was zunächst die Konstitution der verschiedenen Toluidin-Derivate und ihre Beziehungen zueinander betrifft, so gilt folgendes: Die bei 157°

<sup>1)</sup> B. 29, 1543 [1896].

<sup>2)</sup> Ebenda, S. 1548.

<sup>3)</sup> B. 29, 1620 [1896].

schmelzende *p*-Tolilsäure ist acetyl-frei, denn sie kann auch aus dem *p*-Tolil der Stamm-Säure gewonnen werden und verwandelt sich bei höherer Temperatur in dieses zurück. Diese Umwandlung findet z. T. schon beim Umkristallisieren der Substanz aus Schwerbenzin vom Sdp. 120–130° statt. Bei der Aufspaltung des acetylierten Tolils wird also gleichzeitig der Essigsäure-Rest abgespalten. Die Ursache der früheren irrtümlichen Angaben läßt sich nicht mehr aufklären.

Die Acetylgruppe haftet somit keineswegs besonders fest; sie ist im Gegenteil sehr locker gebunden, denn auch wenn man unter Eis-Kühlung nur 1 Mol. Ätzkali auf das acetylierte Tolil (Schmp. 131°) einwirken läßt, erhält man — neben unverändertem Ausgangsmaterial — die acetyl-freie Tolilsäure und das zugehörige Tolil. Auch durch überschüssiges *p*-Toluidin wird schon bei 15–20° in verd. benzolischer Lösung aus dem acetylierten Anhydrid der Essigsäure-Rest abgespalten, denn es entsteht, wie bereits früher festgestellt wurde, die *p*-Tolilsäure vom Schmp. 157°. Bringt man aber Anhydrid und Toluidin in äquimolekularen Mengen vorsichtig zusammen, dann wird nur der Ring aufgespaltet, und man gewinnt das *O*-Acetat jener Tolilsäure, das bei 145–146° schmilzt. Durch Lauge wird es leicht zur Säure (Schmp. 157°) verseift; durch Erhitzen auf höhere Temperatur wird es in das acetylierte Tolil zurückverwandelt.

Der oben erwähnte Körper vom Schmp. 108° erwies sich durch Analysen und Vergleich mit synthetisch hergestellten Präparaten als das *p*-Toluidid der Isobuttersäure. Die Substanz wurde zuerst durch Kochen des acetylierten Tolils mit 20-proz. Natronlauge und später auf dem gleichen Wege aus der Tolilsäure vom Schmp. 157° erhalten. Neuerdings fanden wir, daß sie sich auch aus dem *p*-Tolil (Schmp. 187°) gewinnen läßt; auch genügt es, die verschiedenen Verbindungen mit 10-proz. alkohol. Lauge auf dem Wasserbade zu erwärmen. Allerdings sind dann die Ausbeuten geringer.

Aus der Entstehung des genannten Isobuttersäure-Derivates ergibt sich, daß die *p*-Tolilsäure der Formel II entspricht. Dies war nach den Beobachtungen von Davis<sup>4)</sup> zu erwarten, denn dieser Forscher hat festgestellt, daß das Anilid der Isobuttersäure wesentlich schwerer verseift wird als die Anilide der niederen Fettsäuren mit unverzweigter Kette.

Ob diese überraschend leichte Sprengbarkeit der Kohlenstoff-Kette durch die Anhäufung von Substituenten oder durch das Hydroxyl oder durch ein Zusammenwirken beider Faktoren bedingt ist, bleibt noch zu untersuchen.

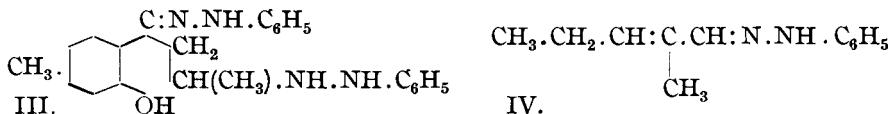
An Beispielen ähnlich unerwarteter Spaltungen fehlt es nicht. Vor allem sei daran erinnert, daß der  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-adipinsäure-diäthylester unter dem Einfluß gewisser Basen in Brenztraubensäure-ester und den Ester eines zweifach am Stickstoff substituierten Amino-propionsäure-esters zerfällt<sup>5)</sup>. Ferner ist mehrfach beobachtet worden, daß unter Umständen ein Teil der Seitenkette eines Benzol-Derivates abreißt. So erhält man beim Kochen einer alkoholisch-essigsauren Lösung des Körpers III neben anderen Produkten das Phenyl-hydrazon des *o*-Aceto-*p*-kresols<sup>6)</sup>, und  $\alpha$ -halogenierte aliphatisch-aromatische

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London 95, 1401 [1909].

<sup>5)</sup> v. Braun, Leistner u. Münch, B. 59, 1950 [1926].

<sup>6)</sup> Auwers u. E. Lämmerhirt, B. 54, 1002 [1921].

Ketone mit und ohne kernständiges Hydroxyl werden durch Kochen mit Pyridin zu den betreffenden aromatischen Carbonsäuren abgebaut<sup>7)</sup>. Erwähnt sei noch, daß das Phenyl-hydrazon des  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-acroleins (IV) beim Stehen an der Luft in *symm.* Formyl-phenyl-hydrazin übergeht<sup>8)</sup>. Eine befriedigende Erklärung dieser Vorgänge steht in den meisten Fällen noch aus.



Dem Marburger Universitäts-Bund sagen wir für die gewährte Unterstützung unseren besten Dank.

### Beschreibung der Versuche.

*p*-Tolil und Lauge. a) Reinstes Tolil, das bei 187—188° schmolz — frühere Angabe: 185° —, wurde mit 20-proz. wäßriger Natronlauge kurz aufgekocht. Beim Erkalten schieden sich dünne Blättchen und Nadeln aus, die bei 102—106° schmolzen. Ein Gemisch mit reinem Isobuttersäure-*p*-toluidid vom Schmp. 108—109° schmolz bei 104—107°.

b) Eine andere Probe des Tolils erwärmte man  $\frac{1}{2}$  Stde. mit 10-proz. absol.-alkohol. Kalilauge auf dem Wasserbade, dampfte alsdann etwas ein und verdünnte mit Wasser. Die ausfallenden Krystalle schmolzen roh bei 101—104°, einmal aus Ligroin umkristallisiert bei 105—106°, und hielten die Mischprobe mit Isobuttersäure-toluidid aus. Aus dem Filtrat fällte Salzsäure eine Substanz vom Schmp. 144—145° aus. Einmaliges Umkristallisieren aus verd. Alkohol brachte den Schmelzpunkt dieser *p*-Tolilsäure auf 155—156°; frühere Angabe: 156—157°.

0.0493 g Sbst.: 2.3 ccm N (18°, 749 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$ . Ber. N 5.3. Gef. N 5.4, 5.2°).

Nahm man das Schmelzpunkts-Röhrchen aus dem Bade heraus, so erstarrte die Schmelze sofort; bei erneutem Erhitzen wurde der Schmelzpunkt bei 187—188° gefunden, d. h. es lag nunmehr reines *p*-Tolil vor.

Acetyliertes *p*-Tolil und Lauge. a) Nach dem Aufkochen des Acetyl-tolils, dessen Schmelzpunkt, wie früher, bei 131° gefunden wurde, mit 20-proz. Natronlauge schied sich reines Isobuttersäure-toluidid vom Schmp. 108° ab. — b) Nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen des Acetyl-tolils mit 10-proz. absol.-alkohol. Kalilauge wurde wie oben aufgearbeitet. Der alkali-unlösliche Rückstand schmolz roh bei 106—107°, nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bei 108°, war also das bekannte *p*-Toluidid. Die aus dem Filtrat gewonnene rohe *p*-Tolilsäure schmolz bei 147—148°; nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol wurde der Schmelzpunkt bei 155—156° gefunden. — c) Zu einer Lösung von 0.1124 g Acetyl-tolil in absol. Methylalkohol ließ man unter Eis-Kühlung die äquimol. Menge methylalkohol. Kalilauge tropfen, dunstete dann ein und verrieb den Rückstand gründlich mit Soda-Lösung. Zurück blieb ein Produkt, das zwischen 128° und 183° schmolz.

<sup>7)</sup> Auwers u. E. Lämmerhirt, B. 58, 433 [1920].

<sup>8)</sup> Auwers u. Kreuder, B. 58, 1979 [1925].

<sup>9)</sup> Frühere Analyse.

Man kochte darauf mit Ligroin aus. Der nunmehrige Rückstand schmolz bei 187—188° und erwies sich auch durch die Mischprobe als reines *p*-Tolil. Ein Teil des acetylierten Tolils war also ohne Aufspaltung des Ringes verseift worden. Das Filtrat hinterließ nach dem Eindunsten unverändertes Ausgangsmaterial. Die Sodalösung säuerte man unter Eis-Kühlung mit Salzsäure an. Der Niederschlag schmolz bei 151—153° und gab mit reiner *p*-Tolilsäure keine Depression. Acetylierte Tolilsäure war somit nicht entstanden.

*Acetyliertes p-Tolil und p-Toluidin:* Zu einer Lösung von 0.1366 g Acetyl-tolil in Benzol gab man unter Eis-Kühlung eine gleichfalls benzolische Lösung von 0.0767 g *p*-Toluidin — etwas mehr als 1 Mol. — und ließ dann bei 15—20° stehen. Die ausgeschiedene, farblose Substanz ließ sich aus Benzol oder verd. Methylalkohol umkristallisieren und schmolz konstant bei 145—146°. Leicht löslich in Aceton, mäßig in Methyl- und Äthylalkohol, sowie Äther, schwer in Benzol.

0.0359 g Sbst.: 1.4 ccm N (16°, 755.5 mm).

$C_{16}H_{21}O_5N$ . Ber. N 4.6. Gef. N 4.6.

Nach der Analyse war die Substanz das *O*-Acetat der *p*-Tolilsäure. Dementsprechend erstarrte eine Schmelze, die durch 5 Min. langes Erhitzen der Säure auf 160° erhalten worden war, beim Impfen mit dem acetylierten Tolil (Schmp. 131°). Kurzes Erwärmen mit alkohol. Lauge verwandelte die Säure in die acetyl-freie *p*-Tolilsäure vom Schmp. 156°, was in der üblichen Weise festgestellt wurde.

*Isobuttersäure-p-toluidid:* Ein Präparat, das durch Spaltung des Acetyl-*p*-tolils gewonnen worden war, wurde mehrfach analysiert.

4.175 mg Sbst.: 11.435 mg  $CO_2$ , 3.110 mg  $H_2O$ . — 0.0374 g Sbst.: 2.65 ccm N (19°, 750 mm). — 0.0454 g Sbst.: 3.15 ccm N (13.5°, 738 mm).

$C_{11}H_{15}ON$ . Ber. C 74.6, H 8.5, N 7.9. Gef. C 74.7, H 8.3, N 8.2, 8.0.

Zum Vergleich stellte man Präparate durch Erhitzen von Isobuttersäure mit *p*-Toluidin dar, wobei man den Gemischen kleine Mengen von Chlorzink, Phosphor-pentoxyd oder -pentachlorid beifügte. Die so gewonnenen Proben schmolzen bei 108—109°, 108—108.5° und 108.5—109.5°. Bischoff<sup>10)</sup> gibt 109° als Schmelzpunkt an. Mischungen mit dem Spaltprodukt vom Schmp. 108—108.5° zeigten keine Depression.

Marburg, Chemisches Institut.

<sup>10)</sup> A. 279, 173 [1894].