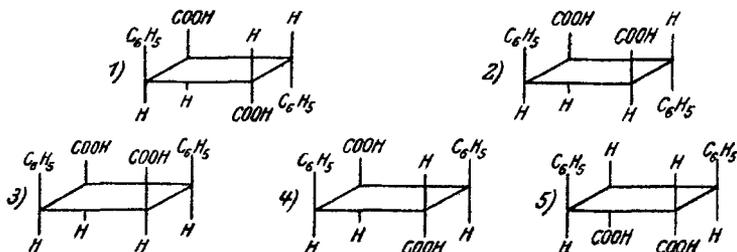


### 3. B. Stoermer und F. Bachér: Zur Stereoisomerie der Truxillsäuren und über die Auffindung der letzten Säure dieser Gruppe (VIII.)<sup>1)</sup>

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

(Eingegangen am 29. Oktober 1923.)

Nachdem in der letzten Abhandlung<sup>2)</sup> über diesen Gegenstand die Konfiguration der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Truxillsäure (1 und 2) einwandfrei aufgeklärt war, blieb noch die Ermittlung des stereochemischen Baues der übrigen drei theoretisch möglichen Säuren dieser Gruppe übrig, die uns, nach Auffindung der letzten noch fehlenden Säure, nunmehr geglückt ist. Wie ein Blick auf die Stereoformeln 1—5 lehrt, befinden sich unter diesen letzteren (3—5)



zwei *cis*-Dicarbonsäuren und eine *trans*-Säure. Die durch die jüngste Veröffentlichung von Stobbe und Zschoch<sup>3)</sup> bekannt gewordene 4. Truxillsäure ist sicher eine *cis*-Form, da sie beim Schmelzen in das zur gleichen Säure wieder aufspaltbare Anhydrid übergeht, und das Gleiche gilt auch für die schon länger bekannte  $\epsilon$ -Truxillsäure, wenn auch für diese ein monomolekulares Anhydrid nicht darstellbar war. Aus den indes schon entwickelten Gründen<sup>4)</sup> und der Entdeckung eines sicher monomolekularen, krystallinischen Imids dieser Säure durch Hrn. R. Schmidt hier, das leicht wieder zu  $\epsilon$ -Säure verseifbar ist, folgt diese Tatsache mit aller Sicherheit. Die letzte, noch fehlende Säure der Truxill-Gruppe muß daher eine *trans*-Dicarbonsäure sein und der Formel 4 entsprechen.

Wir haben die von Stobbe und Zschoch aufgefundene und von ihnen  $\eta$ -Truxillsäure genannte Verbindung gemäß einem an Koll. Stobbe gemachten Vorschlage wegen der Stellung der vier schweren Gruppen auf einer Seite der Cyclobutan-Ebene mit dem vielleicht charakteristischeren Namen *peri*-Truxillsäure belegt<sup>5)</sup>. Über die Gründe der Zuerteilung der Formel 3 an diese Säure vergl. weiter unten.

Da die Ausbeute an der von Stobbe und Zschoch entdeckten Säure, die sie uns gütigst zur weiteren Untersuchung überlassen haben, bei der trocknen Destillation der  $\alpha$ -Truxillsäure sehr zu wünschen übrig läßt, so trachteten wir zunächst danach, eine ergiebiger Methode zu ihrer Gewinnung aufzufinden, was uns aber, trotz mannigfacher Variation der Versuche, nur in beschränktem Maße gelungen ist, indem zwar

<sup>1)</sup> Das Material zur Ausführung obiger Untersuchung verdanken wir auch diesmal wieder der gewohnten Freigebigkeit der Firma E. Merck in Darmstadt, der wir auch an dieser Stelle wärmstens danken.

<sup>2)</sup> B. 56, 1683 [1923].

<sup>3)</sup> B. 56, 676 [1923].

<sup>4)</sup> B. 55, 1870 [1922].

<sup>5)</sup> Die Gründe für die Vermeidung der vielen griechischen Buchstaben in der Reihe der Truxill- und Truxinsäuren sind bereits B. 55, 1871 [1922] eingehend dargelegt.

das Auftreten von durch Depolymerisation entstandener Zimtsäure stark herabgesetzt, die Ausbeute an dem neuen Anhydrid jedoch über 12%, bezogen auf die angewandte Menge  $\alpha$ -Säure, nicht gesteigert werden konnte.

Das Auftreten von  $\gamma$ -Truxillsäure-anhydrid bei der Destillation von  $\alpha$ -Truxillsäure nach Stobbe ließ uns vermuten, daß das *peri*-( $\eta$ -)Anhydrid erst durch Umlagerung dieses  $\gamma$ -Anhydrids gebildet würde. Die Versuche bestätigten diese Annahme und wiesen uns zugleich den besten Weg zur Darstellung des gewünschten Anhydrids, da beim längeren Erhitzen des  $\gamma$ -Anhydrids auf 300° im Hochvakuum nur sehr wenig Zimtsäure gebildet wird und auch die Bildung von ätherlöslichen, nicht krystallisierenden braunen Nebenprodukten stark herabgesetzt wird. Versuche, das *peri*-Anhydrid durch Erhitzen unter erhöhtem Druck zu gewinnen, hatten keinen Erfolg; auffällig war das Auftreten von etwas *peri*-Anhydrid beim Erhitzen von  $\alpha$ -Truxillsäure mit Acetanhydrid, Natriumacetat und Phosphorpentachlorid.

Die *peri*-Säure erhielten wir durch Verseifung des Anhydrids mit alkoholischem Kali bei gelinder Erwärmung; sie schmilzt, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 266° unter starkem Aufschäumen, während Stobbe und Zschoch 280° angeben. Dieser höhere Schmelzpunkt konnte von uns niemals beobachtet werden, obwohl wir die Säure unzählige Male dargestellt und den Schmelzpunkt ihres Anhydrids (285°) stets mit den Angaben des Entdeckers übereinstimmend gefunden haben. Bei dem Schmp. 266° wird stets Anhydrid gebildet, und dieser Vorgang verläuft bei 5-maligem Schmelzen und Erstarrenlassen, was augenblicklich vor sich geht, quantitativ. Bei den Versuchen, die *peri*-Säure in ein Truxon überzuführen, und zwar nach der von Stoermer und Foerster<sup>6)</sup> am vorteilhaftesten gefundenen Methode mit Hilfe des zugehörigen Säurechlorids und Aluminiumchlorid, machten wir die überraschende Bemerkung, daß sich dabei, abgesehen von *peri*-Anhydrid, das sich, wie sich im Verlaufe der Arbeit immer wieder zeigte, mit großer Leichtigkeit aus der Säure zurückbildet, in dem Reaktionsgemisch eine Säure fand, die trotz des fast mit der  $\alpha$ -Säure gleichen Schmelzpunkts (285°,  $\alpha$ -Säure: 286°) mit dieser sicher nicht identisch war. Wir haben diese neue und letzte Säure der Truxill-Gruppe also schon erhalten, ehe wir an die eigentlichen Versuche zur Umlagerung der *peri*-Säure herangingen, und schreiben ihre Bildung der bei der Reaktion auftretenden Salzsäure zu; sie erhielt, da sie gewissermaßen durch Epimerisation entstanden ist, den Namen *epi*-Truxillsäure. Auch durch Erhitzen der *peri*-Säure mit Salzsäure im Rohr auf 180° konnte die neue Säure (neben *peri*-Anhydrid) leicht erhalten werden, noch leichter und bequemer aber und in fast quantitativer Ausbeute durch einfaches Kochen der *peri*-Säure mit überschüssiger 10-proz. Natronlauge. Der letztere Umstand läßt uns vermuten, daß Stobbe und Zschoch diese Säure bereits in nicht ganz reiner Form in Händen hatten, da sie zur Verseifung ihres  $\eta$ -Anhydrids Barytlauge benutzten und somit ihr Anhydrid ziemlich lange erhitzen mußten. So könnte der zu hoch gefundene Schmelzpunkt ihrer Säure erklärt werden.

Daß die *epi*-Säure sicher von der  $\alpha$ -Säure verschieden ist, zeigen die Eigenschaften ihrer Derivate und der Misch-Schmelzpunkt mit  $\alpha$ -Säure, der

<sup>6)</sup> B. 52, 1259 [1919].

um ca. 16° tiefer liegt. Ihr Schmelzpunkt selbst zeigt Unregelmäßigkeiten, je nachdem man sie schnell oder langsam erhitzt, und beim Abkühlen erstarrt die Schmelze nur langsam, was in uns den Verdacht einer Umlagerung erweckte. In der Tat gelang es, durch öfteres Schmelzen und Erstarrenlassen und nachträgliches Erhitzen auf 240° während 20 Min., die *epi*-Säure in die altbekannte  $\epsilon$ -Säure überzuführen<sup>7)</sup>.

Die Verschiedenheit der *peri*- und *epi*-Säure voneinander und von den übrigen Truxillsäuren zeigt sich besonders auch in den Schmelzpunkten und Eigenschaften der Ester. Die Methylester beider Säuren wurden, im Hinblick auf die große Empfindlichkeit der *peri*-Säure gegen Alkali, mittels Diazo-methans dargestellt; sie erwiesen sich als verschieden. Eine Zusammenstellung der Schmelzpunkte der 5 Säuren und ihrer Methylester zeigt, daß deren Höhe bei den Estern keineswegs mit denen der freien Säuren immer in richtiger Übereinstimmung steht:

	$\alpha$ -	$\gamma$ -	<i>peri</i> -	<i>epi</i> -	$\epsilon$ -
Schmp. der Säure . . . .	286°	228°	266°	285°	192°.
„ des Methylesters . . .	174° <sup>8)</sup>	127° <sup>8)</sup>	104,5°	111,5°	64° <sup>9)</sup> .

Bei dem Versuch, die Ester der *peri*- und *epi*-Säure mit alkohol. Kali zu verseifen, zeigte es sich, daß aus dem *peri*-Säure-ester unter Umlagerung stets *epi*-Säure oder deren Halbester, selbst in der Kälte gewonnen wurde, eine Erscheinung, die in Übereinstimmung steht mit den in der Truxill- und Truxinsäure-Chemie öfter beobachteten Tatsachen, daß die Derivate der Säuren viel leichter umlagerbar sind als diese selbst. Der Halbester der *peri*-Säure konnte daher nur durch Einwirkung von Methylalkohol auf ihr Anhydrid bei 200° erhalten werden. Die Ester beider Säuren lassen sich auch mittels Soda und Dimethylsulfat darstellen, doch muß aus den angeführten Gründen längeres Erwärmen bei der Darstellung des *peri*-Esters vermieden werden. Von besonderem Interesse war die Esterbildung mittels Salzsäure und Methylalkohol; wir erwarteten, daß sie bei der *epi*-Säure zum Ziel führen, bei der *peri*-Säure, in Analogie mit der bekannten Nichtesterifizierbarkeit der Hexahydro-mellitsäure<sup>10)</sup>, ausbleiben würde. Beides ist der Fall; doch ist das Ausbleiben der Esterbildung bei der letzteren Säure anscheinend auf andere Ursachen zurückzuführen, da statt der unveresterten freien Säure glatt deren Anhydrid erhalten wurde. Die Victor-Meyersche Ester-Regel ist also nicht ohne weiteres auf alle cyclischen hydrierten Carbonsäuren übertragbar, bei denen alle schweren Gruppen auf einer Seite der Ringebene liegen.

Beim Erhitzen der *epi*-Säure mit Acetanhydrid wird nicht das *peri*-Anhydrid zurückgebildet, sondern es entsteht  $\epsilon$ -Truxillsäure, ein Verhalten, das mit der allein übrig bleibenden Formel einer *trans*-Dicarbonsäure (4) übereinstimmt. Der Versuch, durch Erhitzen des Ammoniumsalzes

<sup>7)</sup> Stobbes Mitarbeiter Zschoch glaubte, wie er gelegentlich privatim dem einen von uns mitteilte, die  $\eta$ -Säure in  $\epsilon$ -Säure umgelagert zu haben. Wie die obigen Angaben zeigen, kommt diese Eigenschaft sicher nicht der  $\eta$ -, sondern nur der *epi*-Säure zu, und Zschoch hat daher nur das reine  $\eta$ - oder *peri*-Anhydrid in Händen gehabt, nicht aber, wie die Angaben über die Schmelzpunkte zeigen, auch die reine zugehörige Säure, sondern diese jedenfalls durch *epi*-Säure verunreinigt.

<sup>8)</sup> Liebermann, B. 22, 127 [1889].

<sup>9)</sup> Stoermer und Emmel, B. 53, 503 [1920].

<sup>10)</sup> van Loon, B. 28, 1270 [1895].

der Säure ein Imid darzustellen, scheiterte an der großen Zersetzlichkeit dieses Salzes, das schon beim Abdunsten des Lösungsmittels wieder Ammoniak entläßt. Es ist also bisher kein Weg gefunden, um aus der *epi*-Säure wieder zur *peri*-Säure zurückzugelangen. Im übrigen aber läßt sich aus allen Angaben ersehen, daß man nacheinander, von der  $\alpha$ -Säure ausgehend,  $\gamma$ -, *peri*-, *epi*- und  $\varepsilon$ -Truxillsäure durch Umlagerung gewinnen kann (1  $\rightarrow$  5).

Weiterhin wurden zur näheren Charakterisierung der beiden letzten Säuren deren Anilide und Halbanilide dargestellt. Der eigenartig unscharfe Schmelzpunkt der *epi*-Truxillanilidsäure läßt die Vermutung nahelegend erscheinen, daß hier noch ein Gemisch der beiden möglichen Anilidsäuren vorliegt. Die *epi*-Säure ist die einzige der fünf Isomeren, bei der zwei Anilidsäuren theoretisch vorzuzusehen sind. Bemerkenswert ist, daß beim Erhitzen mit Anilin auch Umlagerungen auftreten, ähnlich wie es früher im Verhalten gegen Pyridin beobachtet wurde, denn die beim Erhitzen beider Säuren mit Anilin nebenher gewonnenen Dianilide erwiesen sich als identisch mit dem schon bekannten  $\varepsilon$ -Truxillsäure dianilid<sup>9)</sup>. Die *peri*-Anilidsäure war hierbei der Umlagerung noch nicht verfallen, wie sich durch genauen Vergleich mit  $\varepsilon$ -Truxillanilidsäure ergab.

Wie die  $\varepsilon$ -Truxillsäure die beständigste aller Säuren dieser Gruppe ist und auch bei höherer Temperatur weder durch Säuren noch Alkalien mehr verändert wird, ist die *peri*-Säure umgekehrt die unbeständigste der Truxillsäure-Reihe, da sie sowohl durch Salzsäure wie durch Natronlauge umgelagert werden kann. Alle übrigen Säuren sind zum mindesten gegen kochende 10-proz. Natronlauge völlig stabil und werden daraus beim Ansäuern unverändert wiedergewonnen. Nur die Anhydrid-Bildung rettet die *peri*-Säure vor der Umlagerung, die einzige Eigenschaft, die zugleich ihre Entdeckung und Darstellung ermöglichte, da das Anhydrid ja sogar unter gewöhnlichem Druck destillierbar ist. Demgegenüber ist die *epi*-Säure als *trans*-Dicarbonsäure wieder durch große Beständigkeit ausgezeichnet, und die einzige Umlagerung, die beobachtet werden konnte, führt, wie erwähnt, zur  $\varepsilon$ -Truxillsäure. Sie steht daher, wie auch ein Blick auf die Formeln 3—5 zeigt, genau in der Mitte zwischen *peri*- und  $\varepsilon$ -Säure. Der Schluß ist nicht abzuweisen, daß die *peri*-Säure eine unbegünstigte Anordnung der vier an dem Cyclobutan-Ring haftenden schweren Gruppen enthält, wie sie die Formel 3 wiedergibt, und die die Veranlassung ist, daß eine dieser Gruppen so leicht zum Ausweichen nach der anderen Seite der Ringebene gedrängt wird. Daß diese ein Carboxyl und nicht ein Phenyl ist, ergibt sich daraus, daß nicht  $\gamma$ -Truxillsäure (2) gebildet wird, deren Formel feststeht, sondern die neue, bisher unbekannte *epi*-Säure.

Eine auffällige Erscheinung bei allem ist sicher die Bildung der *peri*-Säure beim Erhitzen der  $\alpha$ -Säure oder des  $\gamma$ -Anhydrids, und nur die hier eintretende oder schon vorhandene Anhydridring-Bildung, bei der zwischen den Carboxylen Raum geschaffen wird, scheint dann die Wanderung der letzten Gruppe auf dieselbe Seite zu den drei übrigen zu ermöglichen. Nebenher wird, wie wir beobachteten, auch immer eine kleine Menge  $\varepsilon$ -Säure gebildet. Die hohe Stabilität der überhaupt nicht wieder umlagerbaren  $\varepsilon$ -Säure (5), die, obwohl eine *cis*-Dicarbonsäure, tatsächlich von der

<sup>9)</sup> Stoermer und Emmel, B. 53, 503 [1920].

Bildung eines monomolekularen Anhydrids ausgeschlossen zu sein scheint, dürfte auf die gleichmäßige, abwechselnde Verteilung der vier schweren Gruppen auf die beiden Seiten der Cyclobutan-Ringebene zurückzuführen sein.

Wir glauben, in den angeführten und auf die einzelnen Säuren verteilten Konfigurationsformeln einen durchaus befriedigenden Ausdruck für das gesamte Verhalten aller nunmehr bekannten fünf Truxillsäuren gefunden zu haben.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung des *peri*-( $\eta$ -)Truxillsäure-anhydrids.

Die von Stobbe und Zschoch angegebene Methode zur Gewinnung des *peri*-Anhydrids haben wir folgendermaßen abgeändert. 10 g  $\gamma$ -Anhydrid wurden  $\frac{1}{2}$  Stde. im Vakuum von etwa 3 mm Druck im Metallbad auf ca. 300—330° erhitzt. Wir bedienen uns dazu eines möglichst langhalsigen Kolbens, um das Abdestillieren von unverändertem  $\gamma$ -Anhydrid, das bei dem angegebenen Druck bei 285° unzersetzt siedet, möglichst zu vermeiden. In die Vorlage destilliert so nur sehr wenig Zimtsäure, die sich trotz der Verwendung des Anhydrids durch weitergehende Zersetzung immer bildet. Die gepulverte Schmelze wurde, ähnlich wie bei Stobbe und Zschoch (l. c.) mit Sodalösung und Äther durchgeschüttelt, wobei ein Teil, bestehend aus  $\gamma$ - und *peri*-Anhydrid, ungelöst bleibt. Zur Trennung beider wurde das Gemisch in viel Eisessig gelöst, 1 Stde. unter Zusatz von Tierkohle gekocht, heiß filtriert und zur Krystallisation erkalten gelassen. Hierbei fällt fast das gesamte *peri*-Anhydrid in glänzenden, platten Tafeln (1 g, Schmp. 285°) aus. Aus dem Filtrat krystallisiert nach dem Abdampfen von überschüssigem Eisessig nochmals etwa 0.2 g *peri*-Anhydrid aus. Durch das Kochen mit Eisessig wird das  $\gamma$ -Anhydrid so gut wie vollständig in  $\gamma$ -Truxillsäure übergeführt, die die Krystallisation des *peri*-Anhydrids fast gar nicht behindert<sup>11)</sup>. Man fällt dann das Filtrat mit Wasser, digeriert den Niederschlag mit Sodalösung, worin fast alles, bis auf wenig  $\gamma$ -Anhydrid löslich ist, und erhält aus dieser durch Fällen mit Salzsäure reine  $\gamma$ -Säure vom Schmp. 228°.

Aus dem ätherischen Auszug der Schmelze läßt sich durch Einengen eine weitere Menge  $\gamma$ -Anhydrid wiedergewinnen; die Sodalösung enthält ein Gemisch von zimtsaurem und  $\epsilon$ -truxillsaurem Natrium, das nur schwierig trennbar ist. Die Trennung gelang, wenn auch nicht vollständig und nur soweit, wie es zur Erkennung der Einzelbestandteile erforderlich war, durch vorsichtige, fraktionierte Fällung der Benzol-Lösung der freien Säuren mit Petroläther. Dabei fällt zuerst  $\epsilon$ -Truxillsäure (Schmp. 190°, durch Mischprobe und Methylester identifiziert), dann das Säuregemisch, schließlich konnte aus der Mutterlauge reine Zimtsäure gewonnen werden. Ob die  $\epsilon$ -Säure, die nur in geringer Menge isoliert wurde, auf dem Wege über die *peri*-Säure entstanden ist, konnte noch nicht festgestellt werden. Wahrscheinlich ist es nicht.

Zur rascheren Isolierung des *peri*-Anhydrids aus der Schmelze kann man diese auch sogleich in Eisessig lösen, wie oben 5 Stdn. mit Tierkohle kochen und die heiß filtrierte Lösung zur Krystallisation bringen. Das Anhydrid fällt in genügender Reinheit (Schmp. 280—282°) aus, eine wei-

<sup>11)</sup> Eine ähnliche leichte Verseifung des  $\gamma$ -Anhydrids ist schon von Stoermer und Emmel, B. 53, 504 [1920], bei der Einwirkung von konz. Salpetersäure auf das Anhydrid beobachtet worden, wobei Dinitro- $\gamma$ -truxillsäure entstand.

tere Menge nach dem Einengen der Lösung. In der Mutterlauge finden sich dann meist nur noch soda-lösliche Bestandteile, selten noch wenig *peri*-Anhydrid. Die von Stobbe und Zschoch angegebenen Eigenschaften des letzteren können wir durchaus bestätigen; es krystallisiert am besten und reinsten aus heißem Eisessig in großen, glänzenden, flachen Tafeln vom Schmp. 285°. Stark beeinträchtigt wird seine Krystallisationsfähigkeit sowohl aus Eisessig wie aus Alkohol durch die Anwesenheit größerer Mengen des  $\gamma$ -Anhydrids, weshalb eine fraktionierte Krystallisation trotz der Verschiedenheiten der Schmelzpunkte nicht durchführbar und vorherige Verseifung des  $\gamma$ -Anhydrids zur Säure, wie oben angegeben, erforderlich ist.

Verseifung des *peri*-Anhydrids: Das feingepulverte Anhydrid wird mit überschüssiger alkohol. Kalilauge übergossen und gelinde erwärmt, bis eben Lösung eingetreten ist. Nach  $\frac{1}{4}$  Stde. verdünnt man mit Wasser und fällt die klare Lösung mit Salzsäure. Die *peri*-Truxillsäure schmilzt, aus Benzol-Eisessig umkrystallisiert, unter starkem Aufschäumen bei 266°; sie ist löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Durch 5-maliges abwechselndes Schmelzen und Erstarrenlassen geht sie vollständig wieder in das Anhydrid über. Erhitzt man die Säure 7 Stdn. auf 150—170°, so bilden sich nur Spuren des Anhydrids, die übrige Säure bleibt, im Gegensatz zu den Angaben von Stobbe und Zschoch, unverändert.

6.413 mg Sbst.: 17.298 mg CO<sub>2</sub>, 3.177 mg 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. C 72.56, H 5.54.

Ester der *peri*-Truxillsäure: Wird die fein gepulverte Säure in Äther aufgeschlämmt und mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan versetzt, so geht sie unter Verschwinden der Gelbfärbung in Lösung, und der nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende Methyl-ester schmilzt, aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 104—105°. Denselben Ester erhält man auch beim Behandeln der stark soda-alkalischen Lösung der Säure mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbade, doch ist längeres Kochen wegen der Umlagerung zur *epi*-Säure unter allen Umständen zu vermeiden. Der sich langsam ölig ausscheidende Ester erstarrt beim Abkühlen zu farblosen Krystallen vom Schmp. 104—105°.

Leitet man in die alkohol. Lösung der Säure Salzsäuregas bis zur Sättigung ein, so fällt beim Einengen der Lösung das *peri*-Anhydrid aus. Eine Esterbildung konnte dabei nicht beobachtet werden.

Der Halbestere der *peri*-Säure, der durch partielle Verseifung des Doppelesters nicht zugänglich ist, wurde durch 7-stdg. Erhitzen von 0.6 g *peri*-Anhydrid mit 12 ccm Methylalkohol auf 180—200° erhalten. Während ein großer Teil des Anhydrids unverändert zurückbleibt, läßt sich aus dem soda-löslichen Anteil die Methyl-estersäure durch Krystallisation aus verd. Methylalkohol erhalten, Schmp. 192°. Beim Methylieren mit Diazomethan gibt sie den obigen Doppel-ester vom Schmp. 104° zurück (Mischprobe), aber bei nicht vorsichtiger Methylierung mittels heißer Sodalösung und Dimethylsulfat entsteht unter Umlagerung der Ester der *epi*-Truxillsäure vom Schmp. 111°.

Läßt man den *peri*-Truxillsäure-dimethylester mit alkohol. Kali  $\frac{1}{2}$ —1 Stde. stehen, so bleibt die Lösung auf Zusatz von Wasser klar. Beim Ansäuern fällt eine bei 200° schmelzende Säure, die nach-Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmp. 204.5° zeigte. Sie erwies sich als mit der unten beschriebenen *epi*-Truxillmethylestersäure identisch. Die Um-

lagerung der *peri*-Säure vollzieht sich hier also schon mit auffallender Leichtigkeit und bei niedriger Temperatur. Verseift man den Ester dagegen durch 2-stdg. Erwärmen mit wäßrigem Kali, so erhält man ein Gemisch von *epi*- und  $\epsilon$ -Säure, die durch mehrfache fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol getrennt wurden.

Amidsäure: 0.5 g *peri*-Anhydrid wurden mit 10 ccm konz. wäßrigem Ammoniak 7 Stdn. auf 110° erhitzt, wonach beim Erkalten in geringer Menge ein feiner Niederschlag ausfiel, der abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat fällt Salzsäure eine Amidsäure aus, die, aus Eisessig + Benzol umkrystallisiert, in kleinen, viereckigen Tafeln, aus Essigester in kleinen Nadelchen herauskommt und bei 264° unter Zersetzung schmilzt. Es konnte noch nicht festgestellt werden, ob diese Säure der *peri*- oder der *epi*-Truxillsäure zugehört.

4.985 mg Sbst.: 0.211 ccm N (21°, 767 mm).

$C_{18}H_{17}O_3N$ . Ber. N 4.75. Gef. N 4.06.

Der geringe, in Soda unlösliche Anteil ist das entsprechende *peri*-Imid; es krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 237°.

3.828 mg Sbst.: 0.167 ccm N (21°, 760 mm).

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

Die *peri*-Truxillanilidsäure entsteht bei vorsichtigem Erhitzen von *peri*-Anhydrid (0.4 g) mit Anilin (0.14 g) bis zum beginnenden Schmelzen während einiger Minuten. Nach dem Erstarren wird die Schmelze mit Sodalösung ausgekocht, wobei ein Dianilid zurückbleibt, das aus Eisessig in feinen, wolligen Nadeln vom Schmp. 283° krystallisiert. Dieser Körper hat sich als identisch mit  $\epsilon$ -Truxillsäure-dianilid (Schmp. 284°) herausgestellt, da er mit diesem keine Depression gibt.

Die aus der Sodalösung ausgefällte Anilidsäure schmilzt nach mehrfachem Umkrystallisieren aus reinem Alkohol, worin sie im Gegensatz zu ihren Isomeren recht schwer löslich ist, bei 247° unter Aufschäumen und verrät sich dadurch als Derivat der *peri*-Säure. Sie ist verschieden von der  $\epsilon$ -Truxillanilidsäure (Schmp. 238—239°), die eine starke Depression mit ihr gibt und sich durch die besondere Eigenschaft auszeichnet, mit Sodalösung eine gallertartige, durchscheinende Masse zu liefern, was hier nicht eintritt. Neben ihr entsteht wohl auch die unten beschriebene *epi*-Truxillanilidsäure, da in der alkohol. Mutterlauge sich noch niedriger schmelzende Säuren befinden. Der mit Hilfe von Diazo-methan hergestellte *peri*-Truxillanilidsäure-methylester hat den Schmp. 131°, während der zum Vergleich ebenso gewonnene  $\epsilon$ -Anilidsäure-methylester bei 159° schmilzt.

6.774 mg Sbst. (*peri*-Anilidsäure): 0.226 ccm N (22°, 767.5 mm).

$C_{24}H_{21}O_3N$ . Ber. N 3.78. Gef. N 3.91.

Das aus der *peri*-Säure zu erwartende Truxon haben wir bisher noch nicht erhalten können; bei den Versuchen zu seiner Herstellung wird meist das sich so leicht bildende Anhydrid gewonnen. Die Versuche hierüber werden fortgesetzt.

#### *epi*-Truxillsäure.

Erhitzt man die *peri*-Truxillsäure (1.5 g)  $1\frac{3}{4}$  Stdn. mit konz. Salzsäure im Rohr auf 175—180°, so erleidet sie neben der Anhydrid-Bildung teilweise Umlagerung zu der neuen *epi*-Truxillsäure. Der Rohrinhalt wird filtriert und mit Sodalösung behandelt, wobei *peri*-Anhydrid (0.7 g) zurückbleibt; aus der Sodalösung fällt beim Ansäuern die neue Säure, die aus verd. Alkohol umkrystallisiert wird. Bequemer erhält man sie, wenn man die *peri*-Säure  $1\frac{3}{4}$  Stdn. mit überschüssiger 10-proz. Natronlauge erhitzt;

die nach dem Erkalten mit Salzsäure ausgefällte Säure (Schmp. 280°) gibt mit  $\alpha$ -Säure eine Depression von 16°.

7.033 mg Subst.: 18.670 mg CO<sub>2</sub>, 3.627 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 72.9, H 5.4. Gef. C 72.4, H 5.7.

Die *epi*-Truxillsäure ist aus mäßig verd. Alkohol gut krystallisierbar, weniger aus Benzol-Eisessig; in Äther und Benzol ist sie so gut wie unlöslich. Sie schmilzt rein bei 285—287°, doch lagert sie sich dabei in  $\epsilon$ -Truxillsäure um.

Erhitzt man sie bis auf den Schmelzpunkt, so erstarrt sie nur schwer wieder und schmilzt bei erneutem Erhitzen bereits bei 240°. Dann sinkt der Schmelzpunkt nach jedem Schmelzen um etwa 10°. Nach 4-maligem Schmelzen wurde noch 20 Min. auf 230—240° erhitzt; nunmehr erstarrte die Masse krystallin. Sie wurde mit wenig Benzol ausgezogen, woraus dann  $\epsilon$ -Säure vom Schmp. 189° ausfiel, die aus Methylalkohol umgelöst, bei 191° schmolz und mit  $\epsilon$ -Säure anderer Herkunft keine Depression gab. Überdies war sie äther-löslich und vollkommen löslich in Soda.

Ester der *epi*-Truxillsäure: Die Veresterung der *epi*-Säure gelingt nach allen Methoden gleich leicht und führt sowohl mit Diazo-methan, wie mit Dimethylalkohol und Soda oder Salzsäure und Methylalkohol zum gleichen Methyl ester vom Schmp. 111—112°. Beim Verestern nach Victor Meyer bildet sich der Ester nur teilweise, daneben entstand ein Gemisch von Estersäuren (Schmp. 134—136° unscharf), das bisher nicht näher untersucht wurde. Die Mischprobe des reinen *epi*-Esters mit *peri*-Ester ergibt eine Depression bis auf ca. 85°.

Behandelt man den *epi*-Ester kurze Zeit in der Kälte mit alkohol. Kali, so tritt Verseifung bis zum Halbester ein, der, aus Methylalkohol umkrystallisiert, den Schmp. 204.5° zeigt. Diese anscheinend durchaus einheitliche Estersäure gibt beim Methylieren mit Soda und Dimethylsulfat denselben Ester vom Schmp. 111—112° zurück, so daß also keine Umlagerung eingetreten ist. Kocht man ihn aber mit wäßrigem Kali, so tritt vollständige Verseifung zur *epi*-Säure ein und gleichzeitig wird etwas  $\epsilon$ -Säure gebildet.

Umlagerung zur  $\epsilon$ -Säure: Erhitzt man *epi*-Säure (0.5 g) im Rohr mit Essigsäure-anhydrid (6 ccm)  $\frac{23}{4}$  Stdn. auf 160°, so löst sich das in Wasser gegossene und abgesogene Reaktionsprodukt vollkommen in 10-proz. Sodalösung. Die daraus gefällte Säure ist in Äther löslich, und mit Hilfe von Methylalkohol gelingt die fraktionierte Trennung in *epi*- und  $\epsilon$ -Säure, die mit Äther nicht zu erreichen ist.

Aus Methylalkohol krystallisiert die letztere Säure in feinen Nadeln, die erstere in derberen Drusen; filtriert man beide ab und übergießt den Niederschlag auf dem Filter vorsichtig mit wenig Methylalkohol, so werden die feinen Nadeln augenblicklich gelöst, die Krystalle der *epi*-Säure nur langsam. Durch mehrfache Wiederholung gelingt eine vollständige Trennung.

*epi*-Truxillsäure und Anilin: 0.6 g *epi*-Säure wurden mit 0.2 g Anilin innig verrieben und im Ölbad 1 Stde. auf 210°, danach noch 2 Stdn. auf ca. 190° erhitzt. Die weiche Masse wurde dabei mit der Zeit starrer. Beim Auskochen des Reaktionsgemisches mit Sodalösung blieb ein Teil ungelöst, der aus heißem Eisessig umkrystallisierbar war und den Schmp. 286° zeigte. Dieses Dianilid stellte sich als identisch mit dem schon bekannten  $\epsilon$ -Truxilldianilid (Schmp. 284°) heraus, da es mit diesem keine Schmelzpunktniedrigung ergab. Das aus der Sodalösung gefällte Säuregemisch schmolz bei 250—270° und enthielt neben unveränderter *epi*-Säure an-

scheinend beide theoretisch möglichen Anilidsäuren, vielleicht neben  $\epsilon$ -Truxillanilidsäure.

Zur Trennung löst man in Ammoniak und fällt die Anilidsäuren mit konz. Chlorcalcium-Lösung, während *epi*-Säure selbst aus dem Filtrat beim Ansäuern wieder ausfällt (Schmp. 283°).

Die Fällung wird in heißem Wasser gelöst, mit Salzsäure zersetzt und die gewonnene Anilidsäure aus verd. Alkohol umkristallisiert. Die feinen Nadeln zeigen den sehr unscharfen Schmp. 224—232°. Eine weitere Trennung ist uns bisher trotz Wiederholung des Verfahrens nicht gelungen.

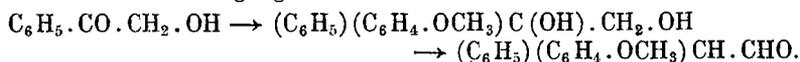
Rostock, im Oktober 1923.

#### 4. R. Stoermer und Fr. Frick: *o*-Methoxy-diphenylacetaldehyd und seine Umwandlungen.

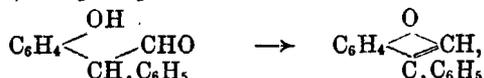
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Rostock.]

(Eingegangen am 29. Oktober 1923.)

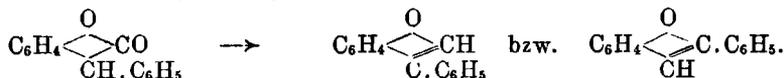
Für eine später auszuführende Synthese war der *o*-Methoxy- bzw. *o*-Oxy-diphenylacetaldehyd erforderlich, der nach dem Verfahren des einen von uns<sup>1)</sup> mit Hilfe von Benzoyl-carbinol und Magnesium-*o*-bromanisol leicht zugänglich war:



Falls sich der genannte Aldehyd leicht entalkylieren ließ, so war die Möglichkeit gegeben, auf diesem Wege zu einer neuen Synthese des 2-Phenyl-cumarons<sup>2)</sup> zu gelangen:



und wir haben daher den Aldehyd zunächst in dieser Richtung untersucht und in ihm eine nach verschiedenen Richtungen hin sehr reaktionsfähige Substanz kennen gelernt. Bei den Versuchen, den Methoxy-aldehyd mittels Eisessig-Bromwasserstoff<sup>3)</sup> zu entalkylieren und so vielleicht gleichzeitig den Ringschluß herbeizuführen, machten wir die überraschende Beobachtung, daß dabei nicht das erwartete 2-Phenyl-cumaron entstand, sondern das 1-Phenyl-cumaron, dessen Bau nach der Synthese und der Aufspaltung zum *o*-Oxy-dibenzyl feststeht<sup>4)</sup>. Solche Phenyl-Wanderungen bei der Synthese von im Furan-Ring phenylierten Cumaronen sind früher mehrfach beobachtet worden<sup>5)</sup>, nämlich bei der Einwirkung von (reduzierend wirkendem) Phosphortribromid auf *o*-Oxy-diphenyleisigsäure-lactone, wo sie allerdings nur bei Temperaturen oberhalb 200° (im geschlossenen Rohr) beobachtet wurden, während bei tieferer Temperatur sich die normalerweise zu erwartenden 2- (bzw. 1-) Phenyl-cumarone bildeten:



1) B. 39, 2288 [1906].

2) Stoermer und Kippe, B. 36, 3992 [1903]. Bezifferung nach B. 34, 1148 [1901] und M. M. Richter.

3) Stoermer, B. 41, 321 [1908].

4) Stoermer, B. 36, 3979 [1903].

5) Stoermer, B. 36, 3986 [1903], 44, 1853 [1911].