

214. R. Stoermer und P. Klockmann: Zur Kenntnis der ζ -Truxinsäure (IX.).

[Aus d. Organ. Abteil. d. Chem. Instituts zu Rostock.]

(Eingegangen am 20. April 1925.)

Durch die Untersuchung von R. Stoermer und F. Scholtz¹⁾ ist die Konfiguration der ζ -Truxinsäure (I) einwandfrei dadurch erbracht, daß sie sich in optisch aktive Antipoden spalten ließ, eine Eigenschaft, die unter den sechs möglichen Truxinsäure-Formeln nur einer einzigen *cis*-Dicarbonsäure zukommt. Ein Blick auf diese sechs Formeln²⁾ zeigt auch, daß sie die einzige *cis*-Säure unter diesen verschiedenen Isomeren ist, die die Entstehung zweier verschiedenen Halbestere, Halbamide, Halbanilide usw. zuläßt, weil die vier auf einer Seite der Ringebene befindlichen Gruppen (H, COOH, COOH, C₆H₅) zueinander unsymmetrisch stehen (II und III). Durch die genannte Arbeit war nur eine Estersäure, eine Amid- und eine Anilidsäure bekannt geworden, und wir haben, um die Beweislast für die Richtigkeit der angenommenen Formel einem prinzipiell anderen Verfahren zuzuschieben, versucht, auch die noch fehlenden Ester-, Amid- und Anilidsäuren zu gewinnen. Denn durch die Feststellung, daß diese letztgenannten Verbindungen existieren, mußte der Beweis als erbracht angesehen werden, daß von den drei *cis*-Dicarbonsäuren der Truxinsäure-Reihe eine diese theoretische Voraussetzung erfüllt, und diese Säure mußte dann dem Formelbild I entsprechen. Von den beiden übrigen *cis*-Säuren kann keine, von den drei *trans*-Dicarbonsäuren nur eine (die Neo-truxinsäure) strukturisomere Halbestere usw. liefern. Über die *cis*-Stellung der beiden Carboxyle bei der ζ -Truxinsäure kann ein Zweifel nicht bestehen. Der Beweis für die Existenz und Darstellbarkeit der genannten Hallderivate ist uns, allerdings erst nach Überwindung beträchtlicher Schwierigkeiten, gelungen, und es ist somit auf einem anderen Wege die Richtigkeit der Stereoformel der ζ -Truxinsäure noch einmal erwiesen.

Die Methylestersäure war von Stoermer und Scholtz als Nebenprodukt bei der Esterifizierung mit Methylalkohol und Salzsäure erhalten worden. Wir fanden, daß die gleiche Verbindung vom Schmp. 198⁰³⁾ auch beim Kochen des ζ -Truxinsäure-anhydrids mit Methylalkohol leicht entsteht, aber durch keine andere Esterifizierungsmethode, und auch nicht durch partielle Verseifung des zugehörigen Dimethylesters, weil hierbei Umlagerungen nicht zu vermeiden sind. Die Verbindung wurde als ζ -Truxin-*a*-methylestersäure bezeichnet, im Gegensatz zu der später erst zu erwähnenden *b*-Methylestersäure, die auf keinem der üblichen Wege erhältlich ist, welche direkt zu einem Ester oder einer Estersäure führen.

Die Angaben über die ζ -Truxin-anilidsäure (I. c.) sind in einigen Punkten zu berichtigen. Die aus ζ -Anhydrid und Anilin erhaltene Anilidsäure schmilzt in völlig reinem Zustande nicht bei 209⁰, sondern bei 214⁰, und die bei der Aufspaltung des ζ -Truxinsäure-phenylimids mit alkoholischem Kali gewonnene Anilidsäure ist ein Gemisch zweier verschiedener Verbindungen, nämlich der δ -Truxin-anilidsäure vom Schmp. 225⁰ und einer

¹⁾ R. Stoermer und F. Scholtz, B. 54, 87 [1921].

²⁾ B. 54, 86 [1921].

³⁾ Der Schmelzpunkt ist B. 54, 91 [1921] infolge eines Druckfehlers zu 168⁰ angegeben.

weiteren Anilidsäure vom Schmp. 237^o, deren Misch-Schmelzpunkt ungefähr bei 209^o liegt. Die Trennung beider Säuren gelingt ziemlich leicht, da die höchstschmelzende Anilidsäure in Lösungsmitteln im Gegensatz zur δ -Anilidsäure sehr schwer löslich ist und überdies ein sehr schwer lösliches Natriumsalz bildet. Es zeigte sich, daß die Säure vom Schmp. 237^o bei längerer Einwirkung von alkoholischem Kali quantitativ in δ -Truxin-anilidsäure umgelagert wird, letztere hierbei aber ganz unverändert bleibt, so daß also kein Gleichgewicht zwischen beiden Säuren besteht.

Ähnlich leichte Umlagerungen bei stickstoffhaltigen Derivaten stereoisomerer Dicarbonsäuren sind schon öfter beobachtet worden, so bei der α -Truxill-anilidsäure, die durch alkoholisches Kali zum Teil in γ -Truxill-anilidsäure übergeht⁴⁾ und bei der α -Truxill-amidsäure⁵⁾, ferner schon früher bei den Campher-anilidsäuren⁶⁾. Es lag daher nahe, da die ζ -Truxinsäure bei der Kalischmelze in δ -Truxinsäure übergeht, anzunehmen, daß die Säure vom Schmp. 237^o noch ein wahrer Abkömmling der ζ -Säure sei, was, ebenso wie für die Säure vom Schmp. 214^o, mit Hilfe der weiter unten zu besprechenden Nitroso-anilidsäuren und durch ihre Verseifung zu ζ -Säure bewiesen wurde. Entsprechend der obigen Bezeichnungweise bei den Estersäuren und der später ermittelten Konstitution wurde die aus dem Anhydrid erhaltene Säure vom Schmp. 214^o als ζ -Truxin-a-anilidsäure, die aus dem Phenylimid gewonnene isomere Säure vom Schmp. 237^o als ζ -Truxin-b-anilidsäure bezeichnet. Daß aus Anhydriden zweibasischer Säuren einerseits, und durch Aufspaltung der zugehörigen Phenylimide andererseits isomere Derivate erhalten werden können, hat schon v. Auwers⁷⁾ bei unsymmetrisch substituierten Bernsteinsäuren beobachtet; doch verlaufen diese Reaktionen meist nicht eindeutig, da bei der Aufspaltung der Phenylimide meist die Isomeren nebeneinander auftreten. Im Falle der ζ -Truxinsäure wird dagegen, auch bei den nachher zu besprechenden Amidsäuren, jedesmal nur ein einziges Derivat und nicht ein Gemisch von Strukturisomeren erhalten, wenn man von der etwaigen Umlagerung zu Derivaten der δ -Säure absieht.

Die beiden ζ -Anilidsäuren unterscheiden sich charakteristisch; die a-Anilidsäure liefert im Gegensatz zur b-Säure ein sehr leicht lösliches Natriumsalz und wird durch kaltes alkoholisches Kali nicht in δ -Anilidsäure umgelagert. Auch die Löslichkeit beider Säuren ist sehr verschieden. Durch längeres Kochen mit Eisessig werden beide in das ζ -Truxinsäure-phenylimid übergeführt, so daß die Neigung zur Anhydrid-Bildung also gegenüber der freien Säure noch mehr vergrößert ist.

Die bisher wenig untersuchte δ -Truxin-anilidsäure⁸⁾ kann bequemer als nach der früheren Methode durch Verschmelzen von δ -Truxinsäure (neben dem Dianilid) erhalten werden. Sie bleibt beim Kochen mit Eisessig unverändert, geht aber durch Erhitzen mit Natriumacetat und Acetanhydrid in das ζ -Phenylimid über.

Durch Veresterung der b-Anilidsäure (Schmp. 237^o) mit Methylalkohol und Salzsäure, Diazo-methan oder Dimethylsulfat und Alkali entsteht ohne Änderung der Konfiguration der ζ -Truxin-b-anilidsäure-a-methylester

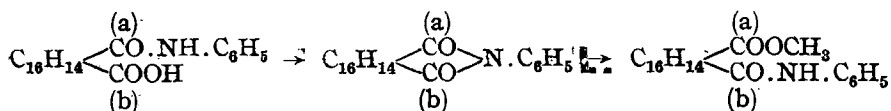
⁴⁾ Stoermer und Wegner, B. 56, 1685 [1923].

⁵⁾ F. Fretwurst, Zur Kenntnis der γ -Truxillsäure, Dissertation, Rostock 1923.

⁶⁾ v. Auwers, A. 309, 318, 344 [1899]. ⁷⁾ v. Auwers, A. 309, 316 [1899].

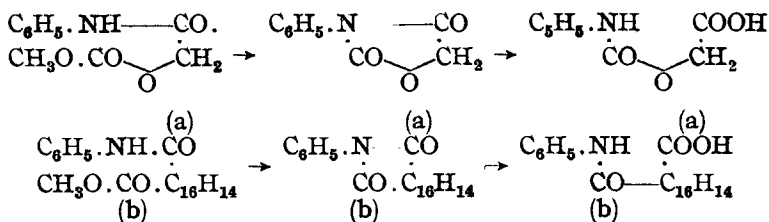
⁸⁾ R. Stoermer und Bachér, B. 55, 1881 [1922].

vom Schmp. 244⁰. Unterwirft man die *a*-Anilidsäure der Veresterung mit Diazo-methan oder Dimethylsulfat, so erhält man den ζ -Truxin-*a*-anilidsäure-*b*-methylester vom Schmp. 234⁰; verwendet man aber Methylalkohol und Salzsäure, so ist der Verlauf überraschend. Man gewinnt ein Ester-Gemisch, aus dem niemals der zugehörige Ester, sondern stets nur der erstgenannte struktur-isomere *b*-Anilidsäure-*a*-methylester (Schmp. 244⁰) isoliert werden kann. Dies ist nicht anders erklärbar, als daß intermediär die Bildung von ζ -Phenylimid stattgefunden hat, welch letzteres dann durch Methylalkohol zum *b*-Anilidsäure-ester aufgespalten wurde:

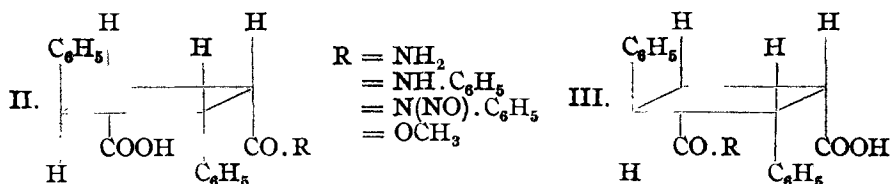


In der Tat liefert das Phenylimid beim Erhitzen mit methylalkoholischer Salzsäure den gleichen Ester.

Ähnliche Überraschungen erlebten wir bei der Verseifung der beiden Anilidsäure-ester mit alkoholischem Kali. Man erhält, gleichgültig ob man vom *b*-Anilidsäure-*a*-methylester oder vom *a*-Anilidsäure-*b*-methylester ausgeht, ein Gemisch, welches neben δ -Truxin-anilidsäure nur ζ -Truxin-*b*-anilidsäure (Schmp. 237⁰) enthält. Auch hier muß angenommen werden, daß durch die kondensierende Wirkung des alkoholischen Kalis zuerst das Phenylimid gebildet wird, das dann in der bereits erwähnten Weise gespalten wird. Das Phenylimid dabei zu fassen, gelang nicht; doch ist in einem ähnlichen Falle, nämlich beim Carbomethoxy-glykolsäure-anilid, intermediär ebenfalls Ringbildung angenommen worden. Emil und Hermann Fischer⁹⁾ erhielten beim Behandeln der genannten Substanz mit wäßrigem Kali das Phenyl-urethan der Glykolsäure, wobei die Zwischenbildung von Phenyl-diketo-tetrahydro-oxazol vorausgesetzt wird. Eine Gegenüberstellung beider Reaktionen zeigt den gleichartigen Verlauf:



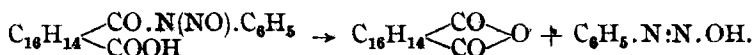
Das geschilderte Verhalten der Anilidsäuren und ihrer Ester kann seinen Grund nur darin haben, daß die den Anilidrest tragende Carboxylgruppe in beiden Säuren verschiedenartig gebunden ist, wie es die folgenden Formeln zur Anschauung bringen:



⁹⁾ E. und H. Fischer, B. 47, 768 [1914].

Gelänge es, die Ester der Anilidsäuren nur in bezug auf die Anilidgruppe zu verseifen, so könnten auf diesem Wege beide ζ -Halbester erhalten werden, von denen ja, wie erwähnt, nur einer direkt zugänglich ist. Schon Fretwurst¹⁰⁾ hat in seiner Dissertation die Einwirkung der salpetrigen Säure auf γ -Truxill-anilidsäure untersucht und festgestellt, daß die leicht gewinnbare γ -Truxill-nitroso-anilidsäure durch kalte Kalilauge ohne Änderung der Konfiguration unter Abspaltung von Diazobenzol glatt zur γ -Truxill-säure verseift werden kann, und der gleiche Vorgang konnte von dem einen von uns auch bei der α -Truxill-nitroso-anilidsäure ohne Umlagerung leicht herbeigeführt werden. Diese fast elegant verlaufende Reaktion gestattet also die glatte Verseifung eines Säure-anilids, die in der Reihe der Truxill- und Truxinsäuren durch alkoholisches Kali sonst nur sehr schwer und niemals ohne Umlagerung vor sich geht¹¹⁾. Die Spaltung von Nitroso-aniliden durch Alkalien ist zwar schon bekannt¹²⁾, und es ist die Abspaltung der Nitroso-anilid-Gruppe in Form von normalem Diazotat dabei festgestellt worden, aber es ist, soviel wir sehen, noch niemals darauf Wert gelegt worden, ob auch bei komplizierteren Säure-Derivaten die Säure dabei ohne Veränderung wiedergewonnen werden kann. Und gerade diese Seite der Reaktion kommt für die vorliegenden Anilidsäuren und ihre Ester vorteilhaft zur Geltung.

Die Nitrosoverbindung der ζ -Truxin-**b**-anilidsäure kann in Eisessig nur durch einen kleinen Kunstgriff (siehe Versuchsteil) gewonnen werden; die erhaltene gelbe Verbindung ist sehr beständig und spaltet beim trocknen Erhitzen salpetrige Säure ab, hauptsächlich unter Bildung von ζ -Phenylimid. Zersetzt man sie durch kalte Kalilauge, so erhält man fast reine ζ -Truxinsäure (Schmp. 238° statt 239°). Die ζ -Truxin-**a**-anilidsäure läßt sich sehr leicht direkt in die Nitrosoverbindung überführen, die aber höchst unbeständig ist und schon nach 20–25 Min. sich zersetzt und zerfließt. Sie liefert durch Alkalien oder beim Erwärmen mit Wasser unter Abspaltung von Diazohydrat reine ζ -Säure. Nitrosiert man den **a**-Anilidsäure-**b**-methyl-ester, so ist dieser dagegen beständig und zersetzt sich auch nicht beim Kochen mit Wasser. Vermutlich entsteht aus der Nitroso-anilidsäure neben Diazohydrat intermediär ζ -Säure-anhydrid, während der Nitroso-ester letzteres wohl kaum entstehen lassen kann:



Um aus den Nitrosoverbindungen beider Anilidsäure-ester den Anilidrest abzuspalten, eignet sich starke Kalilauge nicht, da sie die Estergruppen teilweise mit angreift, wohl aber gelingt dies mit heißer Sodalösung sehr gut. Auf diesem Wege ist es in der Tat möglich, zu den beiden Methyl-estersäuren zu gelangen, und zwar erhält man aus dem **b**-Anilidsäure-methylester die obige ζ -Truxin-**a**-methylestersäure vom Schmp. 198° und aus dem **a**-Anilidsäure-methylester die bisher nicht erhältliche unbekannte **b**-Methyl-estersäure vom Schmp. 201°. Beide Substanzen sind sicher verschieden; denn bei der Mischprobe sank der Schmelzpunkt auf ca. 170°. Behandelt man die letztere Estersäure mit Thionylchlorid, so liefert das Chlorid dieses Halbesters mit

¹⁰⁾ Dissertation, Rostock 1923: Zur Kenntnis der γ -Truxillsäure.

¹¹⁾ vergl. Stoermer und Weguer, B. 56, 1685 [1923].

¹²⁾ Bamberger, B. 27, 914 [1894]; Hantzsch und Wechsler, A. 325, 229

Anilin glatt den soda-unlöslichen **a**-Anilidsäure-**b**-methylester (Schmp. 234⁰) zurück, so daß also bei diesen Vorgängen keine Verseifung der Estergruppe eingetreten war. Die gleiche Reaktion ist auch mit der **a**-Methylestersäure durchgeführt worden und lieferte den ζ -Truxin-**b**-anilidsäure-**a**-methylester (Schmp. 244⁰) zurück.

Behandelt man die aus beiden Estersäuren erhältlichen Esterchloride mit Ammoniak, so entstehen die isomeren Amid-ester, und zwar der ζ -Truxin-**a**-amidsäure-**b**-methylester vom Schmp. 212⁰ und der ζ -Truxin-**b**-amidsäure-**a**-methylester vom Schmp. 195⁰. Letzterer konnte auch gewonnen werden aus der schon bekannten ζ -Truxin-amidsäure¹³⁾ durch Verestern mit Diazomethan oder mit Hilfe des Silbersalzes und Jodmethyl, dagegen merkwürdigerweise nicht mit Methylalkohol und Salzsäure oder Dimethylsulfat und Soda. Diese Amidsäure (Schmp. 222⁰) war seinerzeit erhalten worden durch vorsichtige Verseifung des ζ -Truxinimids mit alkoholischer Kalilauge. Die noch fehlende isomere Amidsäure gewannen wir nun, ebenso wie die **a**-Anilidsäure, aus dem ζ -Anhydrid durch trocknes Ammoniakgas in Benzol-Lösung. Diese als ζ -Truxin-**a**-amidsäure zu bezeichnende Verbindung (Schmp. 204⁰) wird schon durch Kochen mit 50-proz. Essigsäure sehr schnell zur ζ -Säure verseift, während die isomere Verbindung sehr viel langsamer und wahrscheinlich nicht quantitativ auf diesem Wege in ζ -Truxinsäure übergeführt wird. Beide Amidsäuren liefern, in Eisessig gelöst, mit salpetriger Säure ganz glatt ζ -Säure¹⁴⁾. Im Gegensatz zur **b**-Amidsäure war die zuletzt erhaltene **a**-Amidsäure durch Dimethylsulfat und Soda veresterbar, und zwar zu demselben Amidester (Schmp. 212⁰), der aus dem **b**-Methyl-esterchlorid mit Ammoniak entstanden war. Leitet man in die Eisessig-Lösung dieser beiden Ester salpetrige Säure, so entstehen recht glatt beide Halbestere der ζ -Truxinsäure; und zwar in einfacherer Weise als aus den entsprechenden Anilidsäureestern. Aus dem **b**-Amidsäure-ester entsteht die auch direkt leicht zugängliche **a**-Methyl-estersäure (Schmp. 198⁰), während aus dem **a**-Amidsäure-ester die isomere **b**-Estersäure (Schmp. 201⁰) erhalten wird.

Die Gewinnung der isomeren Amidsäuren entspricht, wie man sieht, ganz der der entsprechenden isomeren Campher- und Hemipin-amidsäuren¹⁵⁾.

Beim Vergleich der verschiedenen Paare von Halbamiden und Halb-aniliden ergibt sich folgendes Bild. Zunächst ist zu bemerken, daß alle diese Stoffe unter Aufschäumen schmelzen, was charakteristisch ist für alle *cis*-Dicarbonsäure-Derivate der Truxin-Reihe, während die *trans*-Formen, z. B. die noch zu erwähnende δ -Amid- und -Anilidsäure diese Eigenschaft nicht zeigen. Alle **a**-Derivate (II), auch die der Halbestere, zeigen tieferen Schmelzpunkt als die **b**-Derivate (III):

	Schmp.		Schmp.
ζ - a -Truxin-estersäure	198 ⁰	ζ - b -Truxin-estersäure	201 ⁰
ζ - a -Truxin-amidsäure	204 ⁰	ζ - b -Truxin-amidsäure	225,5 ⁰ ₁
ζ - a -Truxin-anilidsäure	214 ⁰	ζ - b -Truxin-anilidsäure	237 ⁰ ₁

Die **a**-Amid- und -Anilidsäuren sind in vielen Lösungsmitteln äußerst leicht löslich, die **b**-Derivate schwer- oder unlöslich, die Natrium- und Am-

¹³⁾ R. Stoermer und F. Scholtz, B. 54, 93 [1921].

¹⁴⁾ Das Verfahren ist für viele unlösliche Amidsäuren dem üblichen mittels Schwefelsäure und salpetriger Säure vorzuziehen.

Stoermer.

¹⁵⁾ Hoogewerff und van Dorp, R. 14, 252 [1895].

moniumsalze der beiden **a**-Säuren sind in Soda bzw. Ammoniak recht leicht löslich, die der **b**-Säuren darin schwer- oder fast unlöslich. Die **b**-Anilidsäure wurde durch alkoholisches Kali leicht zur δ -Truxin-anilidsäure umgelagert, die **a**-Anilidsäure blieb bei gleicher Behandlung unverändert. Bei den Amidsäuren zeigte sich Ähnliches; gegen kaltes 10-proz. alkoholisches Kali sind beide recht beständig, aber bei nur 5 Min. langem Kochen damit wird die **b**-Amidsäure in die bei 189° schmelzende δ -Truxin-amidsäure umgelagert, während die **a**-Säure hierbei unverändert bleibt. Daß diese Säure vom Schmp. 189° der δ -Reihe angehört, ergab sich aus ihrer glatten Verseifbarkeit zur δ -Truxinsäure in Eisessig mittels salpetriger Säure bzw. aus ihrer Darstellung durch halbseitige Verseifung des δ -Truxin-diamids mit alkoholischem Kali¹⁶⁾.

Vergleicht man die Schmelzpunkte der Amid- und Anilidsäuremethylester:

	Schmp.		Schmp.
a -Amidsäure-methylester	212°	b -Amidsäure-methylester	195°
a -Anilidsäure-methylester	234°	b -Anilidsäure-methylester	244°

so fällt auf, daß nur der **b**-Amidsäure-methylester normal tiefer schmilzt als die zugehörige Säure; alle anderen Ester haben einen höheren Schmelzpunkt, eine Anomalie, die sonst im Gebiete der Truxill- und Truxinsäuren bisher nicht beobachtet wurde, z. B. aber bei der β -Hemipin-amidsäure (Schmp. 142°) und ihrem Methylester (Schmp. 173—174°) auch angetroffen wird¹⁷⁾.

Auffällig war, wie schon erwähnt, der Übergang der **a**-Anilidsäure in den **b**-Anilidsäure-methylester beim Verestern der Säure mit Salzsäure und Methylalkohol, ein Vorgang, der durch intermediäre Phenylimid-Bildung erklärt wurde. Ähnlich, aber doch graduell verschieden, lagen die Verhältnisse auch bei der **a**-Amidsäure unter Anwendung des gleichen Verfahrens. Hier wurde ein Gemisch erhalten, das aus **a**-Amidsäure-**b**-methylester, aber auch schon aus (freier) **b**-Amidsäure bestand. Daß letztere Säure nicht verestert wurde, wird verständlich auf Grund der oben angeführten Beobachtung, daß reine **b**-Amidsäure durch das Esterifizierungsmittel überhaupt nicht angegriffen wird. Um aber die scheinbare Wanderung der Amidgruppe zu erklären, bleibt nichts anderes übrig, als auch hier intermediär Imid-Bildung anzunehmen, die aber jedenfalls bedeutend langsamer vor sich geht als im Vergleichsfalle die Phenylimid-Bildung. Daher können sich noch erheblichere Mengen des **a**-Amidsäure-esters bilden, während der **a**-Anilidsäure-ester nicht isoliert werden konnte.

Die Konstitution der isomeren Ester-, Amid- und Anilidsäuren.

Aus den bisherigen Angaben ist ersichtlich, daß die Isomerie aller Halbestere, Halbamide usw. der ζ -Truxinsäure nur dadurch zustande kommen kann, daß die Carboxylgruppen, die die Substituenten tragen, unsymmetrisch stehen zu dem auf derselben Seite der Ringebene liegenden Phenyl (Formel I), und daß alle mit **a** bzw. **b** bezeichneten Derivate den Substituenten unter sich an gleicher Stelle tragen. Kurz zusammengedrängt ist dieser Beweis

¹⁶⁾ Alle Truxinsäuren gehen durch Kali schließlich in die hiergegen äußerst beständige δ -Truxinsäure über, so daß auf diesem Wege niemals eine Rückumlagerung in eine der anderen Truxinsäuren stattfindet.

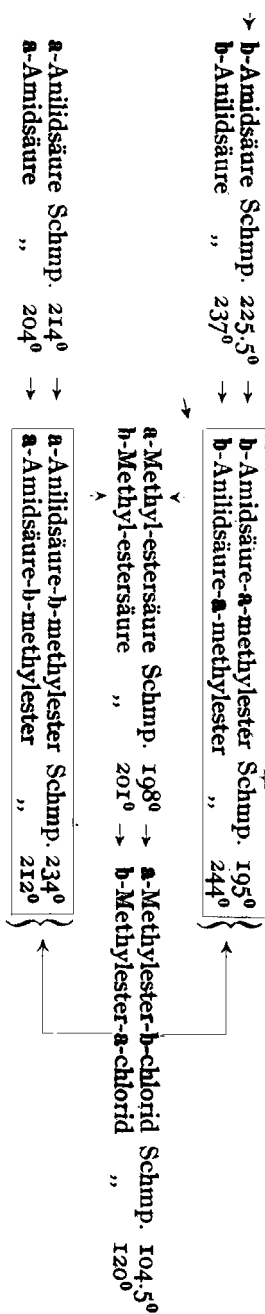
¹⁷⁾ van der Meulen, R. 15, 323 [1896].

aus nebenstehender Übersicht aller **a**- und **b**-Derivate zu entnehmen, die zugleich die gegenseitigen Beziehungen und Umwandlungen erkennen läßt.

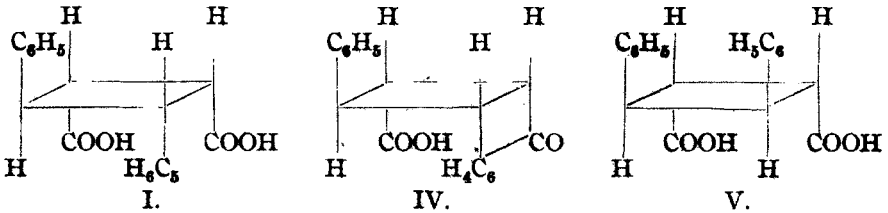
Es handelt sich nun um die Entscheidung der Frage, ob die mit **a** bezeichneten Halbderivate, in denen also $R = NH_2, NH.C_6H_5, N(NO).C_6H_5$ oder OCH_3 ist, der Formel II oder III entsprechen. Wir haben die Lösung dieses Problems durch folgende Versuche und Überlegungen herbeigeführt.

Bisher ist keine der Truxinsäuren durch intramolekulare Wasser-Abspaltung in ein dem Truxon (aus α -Truxillsäure) entsprechendes Derivat überführbar gewesen¹⁸⁾, das in diesem Falle als Truxinon zu bezeichnen gewesen wäre. Unterwirft man das Chlorid der ζ -Truxinsäure, entsprechend dem verbesserten Verfahren der Truxon-Darstellung¹⁸⁾, der Einwirkung von Aluminiumchlorid, so entsteht auch hier kein Truxinon, wie es nach der Formel der Säure I auch zu erwarten ist. Wohl aber ist in dem mit Soda behandelten Reaktionsgemisch eine von der ζ -Säure verschiedene, um 1 Mol. Wasser ärmere gesättigte Säure vorhanden, die sich als einbasisch titrieren und durch Oxim-Bildung als Ketonensäure charakterisieren läßt. Ihr muß daher Formel IV zuerteilt werden, und ihre Entstehung ist jedenfalls so zu deuten, daß die dem Phenyl benachbarte Säurechlorid-Gruppe mit diesem unter Salzsäure-Austritt reagiert hat. Wir haben diese Säure kurz als ζ -Halbtruxinonsäure (Schmp. 158°) bezeichnet; leider konnte sie durch die Kalischmelze nicht wieder in ζ - oder δ -Truxinsäure zurückverwandelt werden, sondern sie zersetzte sich dabei weitgehend unter Bildung ungesättigter Säuren.

Für die Entscheidung der vorliegenden Frage konnte die Halbtruxinonsäure von Bedeutung werden, wenn man die **a**- oder **b**-Carboxylgruppe der ζ -Säure veresterte, das andere freie Carboxyl in $COCl$ verwandelte und die beiden Esterchloride der Friedel-Craftsschen Reaktion unterwarf: Es durfte dann nur die dem Phenyl benachbarte Säurechlorid-Gruppe mit ersterem unter Säure-Austritt reagieren. Unsere Erwartungen wurden vollkommen erfüllt; aus dem ζ -**b**-Methylester-**a**-chlorid konnte der Methylester der Halbtruxinonsäure (Schmp. 88°) isoliert werden, der auch durch Verestern der gleichen Säure mit Methylalkohol und Salzsäure zu erhalten war, während aus dem ζ -**a**-Methylester-**b**-chlorid kein einheitlicher Körper, jedenfalls nicht der genannte Ester entstand. Somit ist die mit

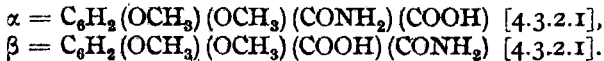


¹⁸⁾ vergl. Stoermer und Förster, B. 52, 1264ff. [1919].



a bezeichnete Carboxylgruppe dem Phenyl direkt benachbart, das **b**-Carboxyl zu ihm in Diagonalstellung befindlich, und es kommt den **a**-Halbestern, Halbamiden usw. die Formel II, den **b**-Derivaten die Formel III zu.

In einer gewissen Analogie zur Bildung der ζ -Truxin-**a**- und -**b**-amidsäuren steht die der beiden strukturisomeren Hemipin-amidsäuren, die als α - und β -Amidsäuren bezeichnet werden¹⁹⁾:



Aus dem Hemipinsäure-anhydrid entsteht durch Ammoniak die α -Amidsäure, aus dem Hemipinsäure-imid durch verdünnte Natronlauge die β -Verbindung, d. h. also, wie beim ζ -Truxinsäure-anhydrid, die Amidsäure, welche die Gruppe $-\text{CO.NH}_2$ zwischen zwei benachbarten Substituenten enthält, und im anderen Falle, wie beim ζ -Truxinsäure-imid, die Säure, bei der das freie Carboxyl zwischen diesen Substituenten liegt. Aber es erscheint unsicher, ob man sich auf eine solche, mehr äußerliche Analogie verlassen darf.

Mit etwas größerer Wahrscheinlichkeit könnte für die Konstitutionsaufklärung das Verhalten der isomeren ζ -Truxin-nitrosoanilidsäuren herangezogen werden (II und III, $\text{R} = \text{N}(\text{NO})\text{C}_6\text{H}_5$). Die bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen beständige **b**-Nitroso-anilidsäure spaltete erst beim Erhitzen salpetrige Säure ab unter Bildung von ζ -Phenylimid, die bei niedriger Temperatur höchst zersetzliche **a**-Nitroso-anilidsäure zerfiel dabei unter Abgabe von Diazobenzolhydrat. Die gleichzeitig im hiesigen Institut von Hrn. Lachmann untersuchte β -Truxin-nitrosoanilid-säure (entsprechend V) ist bei gewöhnlicher Temperatur durchaus beständig, und das Gleiche zeigte sich auch bei der von uns dargestellten δ -Truxin-nitrosoanilid-säure. Für beide Säuren kommen Formeln in Frage²⁰⁾, bei denen keines der Carboxyle zwischen zwei Substituenten steht, bzw. jedes einzelne mindestens neben einem Wasserstoffatom, während bei der ζ -Säure eines anders gebunden ist als bei der β - und δ -Säure. Es liegt nahe, anzunehmen, daß in dieser „unbequemen“ Stellung, also in der Einzwängung der Nitroso-anilid-Gruppe zwischen Carboxyl und Phenyl, die Ursache des besonderen Verhaltens der **a**-Nitroso-anilidsäure zu suchen ist. Wenn dann, um Raum zu schaffen, ein möglichst großes Komplex abgespalten werden muß, so wird man wohl diese Neigung in erster Linie bei der Gruppe suchen, die auf beiden Seiten von schweren Radikalen flankiert ist. So könnte man verstehen, daß die **a**-Nitroso-anilid-Gruppe bei Zimmertemperatur Diazobenzolhydrat, die **b**-Nitroso-anilid-Gruppe nur salpetrige Säure, und zwar erst in der Wärme, abgibt. Wir verhehlen uns indessen nicht, daß eine solche Argumentation, so überzeugend

¹⁹⁾ Hoogewerff und van Dorp, R. 14, 252 [1895].

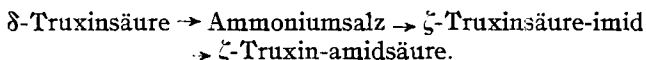
²⁰⁾ vergl. Stoermer und Bachér, B. 55, 1860 [1922].

sie vielleicht auch erscheinen mag, erst beim Vorliegen eines größeren Untersuchungsmaterials wirkliche Beweiskraft gewinnen kann.

Es ist bereits eingangs mitgeteilt, daß bei der Veresterung der ζ -Säure, sowohl mit Methylalkohol und Salzsäure wie aus dem Anhydrid und Methylalkohol, nur die **a**-Estersäure entsteht, ein Vorgang, der mit der Victor-Meyerschen Esterregel nicht in Einklang steht, nach welcher man die **b**-Estersäure erwarten sollte. Indessen liegen die Verhältnisse bei zwei-basischen substituierten Säuren, bei denen ein Carboxyl zwischen zwei anderen Gruppen liegt, doch öfter anders. Wegscheider²¹⁾ hat festgestellt, daß bei der Darstellung der Estersäure aus dem Anhydrid der *o*-Nitro-phthalsäure mit Alkohol die stärker saure, d. h. die mittelständige Carboxylgruppe verestert wird, während mit Methylalkohol und Salzsäure die andere Estersäure erhalten wird. Ähnlich verhält sich nach demselben Autor²²⁾ die Hemipinsäure, bei der aus dem Anhydrid die α -Estersäure, mit Alkohol und wenig Schwefelsäure die β -Estersäure entsteht (vergl. die obigen Formeln der Hemipinamidsäuren). Wird aber in letzterem Falle die Veresterung unter Anwendung von viel Schwefelsäure vorgenommen, so bildet sich auch vorwiegend die α -Estersäure. Hier ist es Wegscheider gelungen, nachzuweisen, daß intermediär das Anhydrid der Hemipinsäure entsteht, bei dem dann die Entstehung der α -Estersäure verständlich wird. Zieht man in Betracht, daß die ζ -Truxinsäure sehr stark zur Anhydrid-Bildung neigt, so kann man annehmen, daß auch bei Anwendung von wenig Mineralsäure das intermediär gebildete Anhydrid die Bildung von **a**-Estersäure veranlaßt hat. Die Bildung eines Anhydrids bei dem geschilderten Verfahren konnte allerdings wegen der großen Reaktionsfähigkeit gegenüber Alkoholen²³⁾ nicht mehr nachgewiesen werden, aber daß solche Anhydride auf diesem Gebiete auftreten, ist z. B. bei der *peri*-Truxillsäure gezeigt worden²⁴⁾, die mit Alkohol und Salzsäure überhaupt nur Anhydrid und keinen Ester bildet. Man wird aus dem Verhalten der ζ -Truxinsäure bei den geschilderten Esterifizierungsmethoden den Schluß ziehen dürfen, daß die **a**-Carboxylgruppe die stärker saure ist, oder falls dies durch Leitfähigkeits-Bestimmungen an den Estersäuren zu erweisen ist, umgekehrt darin einen weiteren Beweis für den Bau der verschiedenen Halbderivate erblicken können.

Beschreibung der Versuche²⁵⁾.

Die für alle folgenden Versuche nötige ζ -Truxinsäure wurde nicht nach dem früheren Verfahren von Stoermer und Scholtz (l. c.) dargestellt, sondern auf dem etwas weiteren, aber die Säure reiner und in besserer Ausbeute liefernden Wege, der durch folgendes Schema gekennzeichnet ist²⁶⁾:



²¹⁾ Wegscheider, M. 21, 789, 794, 808 [1900].

²²⁾ Wegscheider, M. 18, 629ff. [1897].

²³⁾ Stoermer und Scholtz, B. 54, 92 [1921].

²⁴⁾ Stoermer und Bachér, B. 57, 20 [1924].

²⁵⁾ Das zu den umfangreichen Versuchen notwendige Material verdanken wir der Firma E. Merck, Darmstadt, die in gewohnter Freigebigkeit uns wiederholt große Mengen des Gemisches der Roh-Truxill- und -Truxinsäuren zur Verfügung stellte, wofür auch hier verbindlichst gedankt sei.

Stoermer.

²⁶⁾ vergl. hierzu Stoermer und Scholtz, B. 54, 93 [1921].

Die Verseifung der Amidsäure erfolgte dann durch Lösen in Eisessig, Einleiten von salpetriger Säure und Ausfällen der ζ -Truxinsäure nach einigen Stunden durch Wasser (Schmp. 239°).

δ -Truxin-anilidsäure (Schmp. 225°).

Die für die Gewinnung des ζ -Phenyl-imids notwendige δ -Anilidsäure wurde einfacher als früher²⁷⁾ durch bloßes Erhitzen der δ -Säure (10 g) mit etwas überschüssigem Anilin im Ölbad auf 160–170° während 25 Min. dargestellt. Man kocht dann die Schmelze mit Soda aus, filtriert vom Dianilid (3 g) ab, und krystallisiert die mit Salzsäure ausgefällte Anilidsäure aus Alkohol um, bis sie den richtigen Schmp. 225° zeigt (5 g). Die sehr beständige Säure bleibt selbst bei mehrtägigem Stehen mit 40-proz. alkoholischer Kalilauge unverändert. Erhitzt man sie (6 g) mit Natriumacetat (12 g) und Acetanhydrid (18 g) 4 Stdn. im Ölbad auf 150°, zieht die Schmelze mit Wasser und Sodalösung aus, so hinterbleibt ζ -Truxinsäure-phenylimid (Schmp. 180–181°) (3 g), das aus Alkohol umkrystallisiert wird und mit dem früher gewonnenen Anil²⁸⁾ identisch ist.

Die ζ -Truxin-anilidsäuren (II und III, R = NH.C₆H₅).

Zwecks Aufspaltung des eben erwähnten Phenyl-imids werden 1.5 g davon mit 20 ccm kaltem 40-proz. alkoholischem Kali übergossen. Nach ½ Stde. wird die Lösung in Wasser gegossen, filtriert und angesäuert; die Trennung des ausfallenden Säure-Gemisches, bestehend aus ζ -b-Anilidsäure und wenig δ -Truxin-anilidsäure, gelingt leicht durch Auskochen mit Alkohol, der nur wenig der b-Anilidsäure löst, oder durch Behandeln mit Sodalösung, wobei neben dem leicht löslichen Natriumsalz der δ -Anilidsäure das sehr schwer lösliche Salz der ζ -b-Anilidsäure in Form von langen, weißen, dicht verfilzten Nadeln gebildet wird. Die letztere Säure schmilzt, aus Epichlorhydrin umkrystallisiert, unter starkem Aufschäumen bei 237°. Ausbeute 1 g. Nach langem Kochen löst sie sich auch in Eisessig, woraus aber beim Abkühlen nur das Phenylimid wieder erhalten wird. In den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

23.221 mg Sbst.: 0.79 ccm N (17°, 752 mm). — C₂₄H₂₁O₃N. Ber. N 3.78. Gef. N 3.68.

Läßt man das Phenylimid oder die b-Anilidsäure 24 Stdn. mit 40-proz. alkoholischem Kali stehen, so ist nach dem Ansäuern nur noch δ -Anilidsäure zu isolieren.

Die isomere ζ -Truxin-a-anilidsäure wird gewonnen, wenn man 4 g ζ -Säure-anhydrid mit der gleichen Menge Anilin auf dem Wasserbade erwärmt, einige Tropfen Alkohol hinzusetzt und nach ½ Stde. das Gemisch mit verd. Salzsäure behandelt. Man nimmt sodann mit Soda auf, fällt wieder mit Salzsäure und krystallisiert zweimal aus verd. Alkohol. Kleine, weiße Nadeln vom Schmp. 214°, leicht löslich in Alkohol, Aceton oder Eisessig, sowie in Sodalösung, woraus das Na-Salz nur durch feste Soda ölig gefällt wird. Kochen mit Eisessig führt nach 2 Stdn. völlig in das ζ -Phenylimid (Schmp. 180.5°) über. Bei 4-tägigem Stehen mit 40-proz. alkoholischem Kali bleibt die a-Anilidsäure völlig unverändert, bei 5-stdg. Kochen wird sie verseift und völlig zu δ -Truxinsäure (Schmp. 172°, Mischprobe) umgelagert.

10.374 mg Sbst.: 0.35 ccm N (17°, 752 mm). — C₂₈H₂₁O₃N. Ber. N 3.78. Gef. N 3.85.

²⁷⁾ B. 55, 1881 [1922].

²⁸⁾ B. 54, 92 [1921].

Die Ester der isomeren Anilidsäuren.

Der Methyléster der ζ -Truxin-**b**-anilidsäure wird am einfachsten erhalten, indem man die Säure mit Methylalkohol übergießt und Salzsäuregas einleitet, bis alles in Lösung gegangen ist. Am nächsten Morgen ist der Ester zum Teil auskrystallisiert, der Rest fällt mit Wasser aus. Nach dem Auskochen mit Sodalösung wird er aus Eisessig oder Aceton umkrystallisiert. Schmp. 244°. Ausbeute fast quantitativ, mäßig löslich in Methylalkohol, sehr schwer in Benzol.

Derselbe Ester entsteht durch Einwirkung von Diazo-methan auf eine Lösung der Säure in Methylalkohol oder — weniger bequem, wegen der Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes der Säure — mit Soda und Dimethylsulfat. Von einer Analyse wurde abgesehen, da die zu erwartenden Zahlen von denen der Säure nicht genügend abwichen.

Der isomere ζ -Truxin-**a**-anilidsäure-**b**-methylester läßt sich nur mittels Diazo-methans oder Dimethylsulfats und Soda darstellen. Aus Eisessig oder Aceton umkrystallisiert, bildet er lange, feine Nadeln vom Schmp. 234°, schwer löslich in Methylalkohol, sehr schwer in Äther, nicht in Benzol. Verestert man die **a**-Anilidsäure mit Methylalkohol und Salzsäure, so entsteht ein Gemisch, aus dem sich, bei fraktionierter Krystallisation aus Eisessig nur der **b**-Anilidsäure-**a**-methylester (Schmp. 244°) isolieren läßt. Derselbe Ester bildet sich auch beim 2-stdg. Kochen des Phenyl-imids mit gesättigter methylalkoholischer Salzsäure.

Die Verseifung beider Ester durch ein- bis mehrstündiges Stehenlassen mit kalter 40-proz. alkoholischer Kalilauge führt in jedem Falle zu einem Gemisch von **b**-Anilidsäure und δ -Truxin-anilidsäure. **a**-Anilidsäure konnte nicht mehr beobachtet werden.

Nitrosoverbindungen der Anilidsäuren.

Man löst 0.5 g **a**-Anilidsäure in Eisessig, leitet unter Kühlung gasförmige salpetrige Säure bis zur Grünfärbung ein und fällt nach einigen Minuten die **a**-Nitroso-anilidsäure als gelbe amorphe Substanz aus. Nach dem Abpressen auf Ton beginnt sie nach 20—25 Min. sich unter Braunfärbung zu zersetzen und zu zerfließen. Verreibt man sie nun mit Wasser, so kuppelt die wäßrige Lösung sofort mit R-Salz unter tiefer Rotfärbung, und die pulverförmig hinterbliebene Verbindung gibt beim Erhitzen mit Wasser noch energisch Stickstoff ab, wobei Phenol-Geruch auftritt. Die hierbei abgeschiedene braune Säure wird in Sodalösung mit Tierkohle entfärbt und fällt nach dem Ansäuern rein weiß aus. Schmp. 238°, reine ζ -Truxinsäure, Mischprobe.

Da die **b**-Anilidsäure nicht in Eisessig löslich ist, so kann die Nitrosoverbindung gut nur dargestellt werden, wenn man ihr fein gepulvertes Natriumsalz allmählich und unter Umrühren in eine mit N_2O_3 gesättigte Eisessig-Lösung einträgt, wobei fast alles gelöst wird. Man filtriert dann und fällt die sehr beständige Nitroso-**b**-anilidsäure mit Wasser aus, die aus kaltem Eisessig und Wasser umgelöst werden kann.

12.660 mg Sbst.: 0.795 ccm N (25°, 760 mm). — $C_{24}H_{20}O_4N_2$. Ber. N 7.0. Gef. N 6.97.

Erhitzt man diese Nitrososäure im Röhrchen im Schwefelsäure-Bad 3 Stdn. auf 150—160°, so zersetzt sich die Verbindung, schon von 70° an, unter Abgabe von salpetriger Säure (Diphenylamin-Reaktion) und unter Braunfärbung bei 130°, bis sie bei ca. 190° schmilzt. Kocht man den Rück-

stand mit Sodalösung aus und krystallisiert ihn mehrfach aus Alkohol um, so erhält man ζ -Phenyl-imid vom Schmp. 179° (Mischprobe). Aus der Sodalösung fallen geringe Mengen einer Säure, die ein Gemisch von ζ -Säure mit wenig Anilidsäure zu sein scheint.

Behandelt man die Nitroso-anilidsäure (0.7 g) mit 20 ccm 30-proz. kalter Kalilauge, so geht sie allmählich in Lösung, und beim Ansäuern unter Eiskühlung fällt ζ -Truxinsäure vom Schmp. 238° aus (Mischprobe). Das Filtrat gibt beim Kochen Phenol (als Tribrom-phenol nachgewiesen) und kuppelt, alkalisch gemacht, mit R-Salz.

Die Zersetzung der Nitroso-anilidsäure-ester.

Die Nitrosoverbindungen der beiden Anilidsäure-ester können in der üblichen Weise durch Einleiten von salpetriger Säure in ihre Eisessig-Lösungen hergestellt werden und sind bei gewöhnlicher Temperatur beständig und haltbar, auch der *a*-Anilidsäure-ester im Gegensatz zur freien Säure.

12.695 mg Sbst.: 0.75 ccm N (21°, 762 mm).

$C_{12}H_{11}O_4N_2$ (*a*-Ester). Ber. N 6.76. Gef. N 6.71.

Um die Verseifung der Estergruppen zu vermeiden, wurden sie beide durch Kochen mit 10-proz. Sodalösung zersetzt. Man filtriert vom entstandenen Farbstoff ab und fällt die aus Methylalkohol umzukrystallisierenden Estersäuren aus. Aus dem *b*-Nitrosoanilid-säure-*a*-methylester erhält man die Methyl-estersäure, die schon von Stoermer und Scholtz²⁰⁾ bei partieller Esterifizierung der ζ -Säure erhalten war und mit dieser keine Depression gibt (Schmp. 197°), aus der isomeren Nitrosoverbindung eine Estersäure vom Schmp. 201°, die mit der vorigen eine Depression von ca. 30° zeigt. Dies ist die unten näher zu beschreibende unbekanntete *b*-Estersäure.

Die Amidsäuren der δ - und ζ -Truxinsäure.

Die halbseitige Verseifung des δ -Truxinsäure-diamids gelingt durch etwa 10 Min. langes Kochen mit 10-proz. alkoholischer Kalilauge. Man gießt dann in Wasser, filtriert vom unveränderten Diamid ab, säuert an und krystallisiert die ausfallende Säure wiederholt aus verd. Aceton um. Weiße Nadeln vom Schmp. 189°, sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

14.516 mg Sbst.: 0.58 ccm N (20°, 758 mm). — $C_{18}H_{17}O_2N$. Ber. N 4.75. Gef. N 4.55.

Dieselbe δ -Amidsäure wird auch erhalten, wenn man 1 g ζ -Säure-imid 10 Min. mit 10-proz. alkohol. Kalilauge kocht und in der eben beschriebenen Weise reinigt. Daß sie der δ -Reihe angehört, ergibt sich durch die vorsichtige Verseifung in Eisessig mit salpetriger Säure, wobei reine δ -Truxinsäure (Schmp. 174°, Mischprobe) entsteht.

Die ζ -Truxin-*b*-amidsäure entsteht in der schon früher von Stoermer und Scholtz (l. c.) beschriebenen Weise. Sie ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich und bildet außer dem schwer löslichen Natriumsalz auch ein fast unlösliches Ammoniumsalz. Aus mit wenig Wasser versetztem Aceton krystallisiert sie in großen, durchsichtigen Blättchen, die beim Einbringen in ein auf 200° erhitztes Bad bei 225–226° unter Aufschäumen schmelzen, bei langsamem Erhitzen bei 222°, wie früher angegeben.

Bei etwa 10-stdg. Kochen mit verd. Essigsäure wird sie ohne Umlagerung zu fast reiner ζ -Truxinsäure verseift, durch 5 Min. langes Kochen mit 10-proz. alkohol. Kali

²⁰⁾ B. 54, 91 [1921]. Dort steht irrtümlich der Schmp. 168° statt 198°.

dagegen nicht verseift, sondern zu δ -Amidsäure umgelagert. In der Kälte ist dagegen selbst 40-proz. alkohol. Kali selbst nach 24 Stdn. fast ohne Einwirkung.

Die ζ -Truxin-**a**-amidsäure erhält man, wenn man 3 g ζ -Säure-anhydrid in wasserfreiem Benzol löst und trocknes Ammoniakgas bis zur Sättigung einleitet. Das voluminös ausgefallene Ammoniumsalz wird abfiltriert, getrocknet, in Wasser gelöst und nach schwachem Erwärmen angesäuert. Die in weißen, glänzenden Nadeln ausfallende Säure ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich und wird am besten aus verd. Aceton umkrystallisiert, nicht aus Alkohol oder Eisessig, da sie schon hierbei Veränderungen erleidet. In Ammoniak ist sie sehr leicht löslich, auch in 10-proz. Sodalösung, woraus aber sehr leicht das Natriumsalz ausfällt, das in Wasser viel leichter löslich ist als das der isomeren Säure.

15.067 mg Sbst.: 0.64 ccm N (21° , 754 mm). — $C_{18}H_{17}O_3N$. Ber. N 4.75. Gef. N 4.77.

Durch Eisessig und salpetrige Säure tritt leicht Verseifung zur ζ -Truxinsäure ein (Schmp. 238°), ebenso schon durch 1-stdg. Erhitzen mit 50-proz. Essigsäure, dagegen wird sie durch 24-stdg. Stehen oder 5 Min. langes Kochen mit 10-proz. alkoholischer Kalilauge weder verseift noch umgelagert.

Die Ester der Amidsäuren und ihre Zersetzung zu den ζ -Truxin-methylestersäuren.

Die **b**-Truxinamidsäure kann weder durch Methylalkohol und Salzsäure noch durch Dimethylsulfat und Soda verestert werden; dies gelingt nur mittels Diazo-methans oder durch mehrstündiges Erhitzen des Silbersalzes mit Methylalkohol und Jodmethyl. Nachdem man sofort vom Jodsilber abfiltriert, krystallisiert der **b**-Truxinamidsäure-**a**-methylester in feinen, weißen Nadeln aus, der, aus Methylalkohol oder Aceton umkrystallisiert, bei 195° schmilzt. Ausbeute quantitativ.

11.419 mg Sbst.: 0.47 ccm N (19° , 752 mm).

$C_{19}H_{19}O_3N$. Ber. N 4.53. Gef. N 4.66.

Durch Verseifen des Esters in Eisessig mit salpetriger Säure erhält man nach mehrstündiger Einwirkung die schon bekannte **a**-Methylestersäure vom Schmp. 197° (II, R = OCH₃).

Im Gegensatz zur **b**-Amidsäure läßt sich die **a**-Amidsäure durch Kochen in Sodalösung mit Hilfe von Dimethylsulfat bei Anwesenheit von fester Soda (vollkommen) verestern. Der in Methylalkohol bedeutend schwerer lösliche **a**-Amidsäure-**b**-methylester krystallisiert daraus in großen, deren Nadeln vom Schmp. 212° .

18.273 mg Sbst.: 0.74 ccm N (21° , 758 mm).

$C_{18}H_{19}O_3N$. Ber. N 4.53. Gef. N 4.57.

Verestert man die **a**-Amidsäure in der Kälte mit Methylalkohol und Salzsäuregas, so hinterbleibt beim Behandeln mit Sodalösung **a**-Amidsäure-methylester, aber aus der Sodalösung fällt beim Ansäuern ζ -Truxin-**b**-amidsäure aus (Schmp. 225° , Mischprobe).

Löst man den **a**-Amidsäure-**b**-methylester in Eisessig und leitet salpetrige Säure bis zur Grünfärbung ein, so fällt nach mehrstündiger Einwirkung auf Wasserzusatz die ζ -Truxin-**b**-methylestersäure (III) aus, die aus Methylalkohol krystallisiert, bei 201° schmilzt. Sie ist identisch mit der aus dem **a**-Anilidsäure-ester erhaltenen (s. o.), mit der sie keine Depression gibt. Der **a**-Methyl-estersäure, mit der sie eine starke Depression zeigt, ist

sie äußerlich sehr ähnlich und liefert bei weiterem Verestern natürlich den bekannten Doppel-ester vom Schmp. 116°.

Beide Estersäuren lassen sich, in sehr wenig Benzol gelöst, durch Kochen mit überschüssigem Thionylchlorid leicht in die zugehörigen Esterchloride verwandeln, die nach dem Abdunsten des Lösungsmittels krystallinisch hinterbleiben und aus Benzol + Ligroin umkrystallisiert werden. Das **a**-Methylester-**b**-chlorid schmilzt bei 104–105°, das **b**-Methylester-**a**-chlorid bei 120°. Beide Esterchloride gaben, mit Anilin, bzw. trockenem Ammoniak in Benzol behandelt, die schon beschriebenen zugehörigen Anilid- bzw. Amid-ester, die alle vier durch Mischprobe identifiziert wurden.

ζ -Halb-truxinonsäure (Schmp. 158°, IV).

Die Versuche, δ -Truxinsäure über ihr Chlorid hinweg mittels Aluminiumchlorids zu einem „Truxinon“ zu kondensieren, blieben, wie auch früher ähnliche Versuche, fruchtlos. Es wurde nur ein in allen Lösungsmitteln (auch in konz. Schwefelsäure) unlösliches braunes, aschehaltiges Produkt gewonnen, das nicht weiter untersucht wurde⁸⁰⁾. Anders verlief der Versuch, als ζ -Truxinsäurechlorid (2.5 g) mit einem sehr großen Überschuß von Aluminiumchlorid 6 Stdn. in Schwefelkohlenstoff am Rückflußkühler erhitzt wurde. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit heißer Salzsäure behandelt und dann mit Sodalösung ausgekocht, wobei alles in Lösung ging. Die ausgefällte Säure hinterließ nach dem Trocknen und Behandeln mit heißem Benzol ungefähr 1 g unveränderte ζ -Truxinsäure, aber aus der Benzol-Lösung krystallisierte beim Einengen in der Wärme in derben Krystallen eine Säure vom Schmp. 148°, die erst beim wiederholten Umlösen reiner wurde und aus verd. Alkohol in glänzenden Schuppen herauskam. Schmp. 158°. Ausbeute 0.5 g.

Diese ζ -Halb-truxinonsäure ist beständig gegen Permanganat, leicht löslich in Aceton, Chloroform, Alkohol und Benzol, schwerer in Äther, unlöslich in Petroläther.

11.766 mg Subst.: 33.450 mg CO₂, 5.049 mg H₂O. — 0.1542 g Subst.: 5.35 ccm n/10-NaOH.

C₁₉H₁₄O₃. Ber. C 77.67, H 5.07, n/10-NaOH 5.5 ccm.
Gef. „ 77.53, „ 4.76, „ 5.35 „ .

Kocht man die Säure (0.1 g) mit salzsaurem Hydroxylamin (0.3 g) und Natriumhydroxyd (0.3 g) in 5 ccm Wasser 3 Stdn. am Rückflußkühler, so fällt beim Ansäuern das Oxim der Säure aus, das zur Reinigung mit Benzol ausgekocht und aus verd. Aceton umkrystallisiert wird. Es ist löslich in Aceton und Alkohol, nicht löslich in Benzol und schmilzt im vorgewärmten Bad bei 220°.

5.012 mg Subst.: 0.22 ccm N (27°, 760 mm).

C₁₈H₁₅O₃N. Ber. N 4.78. Gef. N 4.81.

Der Methylester der Halb-truxinonsäure, durch Verestern mit Methylalkohol und Salzsäure in der Kälte dargestellt, fällt beim Eingießen in Wasser ölig aus und wird erst nach längerem Stehen fest. Er ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, nur in Petroläther unlöslich. Aus Benzol + Petroläther umkrystallisiert, schmilzt er bei 88°.

⁸⁰⁾ Dieses Verhalten spricht durchaus gegen Formel V (B. 55, 1861 [1922]) und zugunsten der dort ebenfalls erwogenen Formel VI.

Derselbe Ester, wenn auch nicht völlig rein, wurde erhalten bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das ζ -Truxin-*b*-methylester-*a*-chlorid (2 g) in Schwefelkohlenstoff. Die Aufarbeitung geschah ähnlich wie vorher, nur blieb das Produkt in Soda unlöslich. Die anfangs ölige, später halbfest werdende Substanz wurde mit heißem Benzol aufgenommen und mit Petroläther gefällt. Nach mehrfacher Wiederholung dieses Verfahrens wurde schließlich eine kleine Menge des krystallinen Esters erhalten, der bei 85—86° schmolz und mit dem obigen keine Depression gab.

Rostock, im April 1925.

215. Hans Heinrich Schlubach und Kurt Maurer: *Synthesen von Polysacchariden, I.: Synthese einer Iso-trehalose.*

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akademie d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 15. April 1925.)

Von E. Fischer und K. Delbrück¹⁾ sind auf zwei Wegen Disaccharide vom Typus der Trehalose erhalten worden: Als Nebenprodukte bei der Gewinnung der Tetraacetyl-glucose aus Aceto-bromglucose mittels Silbercarbonats und als Hauptprodukt, aber ebenfalls in geringer Ausbeute, bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf die Chloroform-Lösung dieser Tetraacetyl-glucose.

Beide Bildungsweisen führen zu Disacchariden, welche der natürlichen Trehalose in vieler Hinsicht ähnlich sind, sich aber von ihr durch ihre Linksdrehung scharf unterscheiden. Nach der Berechnung von C. S. Hudson²⁾ stellt die von E. Fischer und K. Delbrück so gewonnene Iso-trehalose die ziemlich reine β, β -Form der Trehalose dar (ber. $[\alpha]_D = -58^\circ$, gef. $[\alpha]_D = -39.4^\circ$), während der natürlichen Trehalose die α, α -Form zukommt.

Es fehlt uns bis jetzt an Methoden, die es ermöglichen, glucosid-artige Derivate der einfachen Zucker, also auch Disaccharide, der α -Reihe direkt zu gewinnen. Denn während die in alkalischem Medium durchgeführten Umsetzungen, wie die Michaelsche Glucosid-Synthese oder die Methylierung mit Methylsulfat, vielfach zu reinen Derivaten der β -Reihe führen, erhält man, wenn man nach dem Vorgange von E. Fischer in saurer (Salzsäure-) oder neutraler (Chinolin-)Lösung arbeitet, Gemische der beiden Isomeren, die sich in günstigen Fällen durch Krystallisation in ihre Komponenten zerlegen lassen.

Da die Trehalose mit ihrer doppelten α -Form den extremsten Fall des α -Typus darstellt, haben wir es versucht, an diesem Beispiel die oben erwähnte methodische Lücke auszufüllen, zumal da uns dies als Vorbedingung für eine zuverlässige Synthese der Disaccharide vom Typus des Rohrzuckers und der Maltose unerlässlich schien.

Einen wichtigen Fingerzeig in der gewünschten Richtung bot uns ein Versuch von Th. Purdie und J. C. Irvine³⁾. Durch Erhitzen der reduzierenden 2.3.5.6-Tetramethyl-glucose mit benzolischer Salzsäure hatten sie das Oktamethylderivat eines Disaccharids vom Typus der Trehalose mit $[\alpha]_D = +135.9^\circ$ (Methylalkohol, $c = 6.226$) erhalten, das sich mit seiner starken Rechtsdrehung der natürlichen Trehalose stark näherte. Wie aber

¹⁾ B. 42, 2776 [1909].

²⁾ Am. Soc. 88, 1571 [1916].

³⁾ Soc. 87, 1026 [1905].