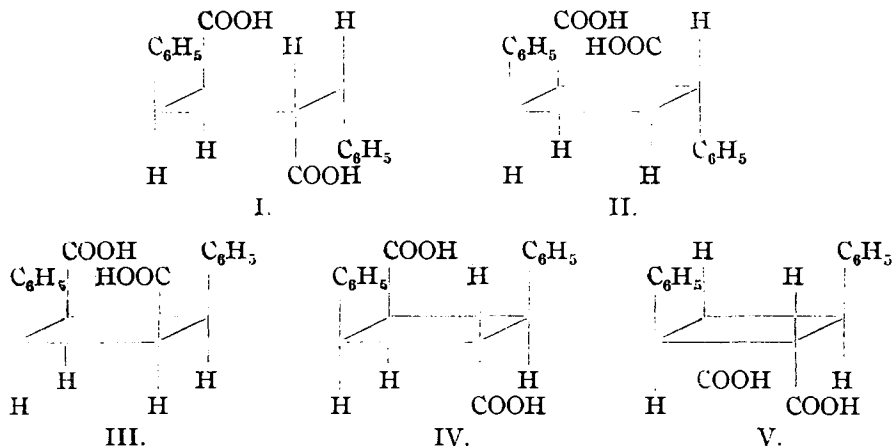


488. R. Stoermer, Joh. Neumaerker und Rudolf Schmidt:  
Konfiguration und Abbau der  $\epsilon$ -Truxillsäure (X.).

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

(Eingegangen am 29. Oktober 1925.)

In zwei früheren Mitteilungen über die Truxill- und Truxinsäuren<sup>1)</sup> ist bereits ganz kurz auf die Gründe hingewiesen worden, die zu einer veränderten Auffassung von der Konfiguration der  $\epsilon$ -Truxillsäure geführt hatten. Diese aus jeder der anderen Truxillsäuren durch die Kalischmelze



erhältliche Verbindung war in einem früheren Stadium der Untersuchung<sup>2)</sup> gerade wegen dieser Bildungsweise und wegen des Fehlens eines monomolekularen Anhydrids als eine *trans*-Säure IV angesprochen worden. Ein solches war ja auch aus der  $\alpha$ -Säure nicht zu erhalten, die ja bestimmt eine *trans*-Form von der Konfiguration I ist<sup>3)</sup>, aber als Einwand gegen eine derartige Auffassung konnte geltend gemacht werden, daß durch Essigsäureanhydrid sich kein Anhydrid einer anderen, neuen Säure bildete, die die Carboxyle dann in *cis*-Stellung hätte enthalten müssen, wie das bei der  $\gamma$ -Truxillsäure (II) der Fall ist, die ja aus der  $\alpha$ -Säure so hervorgeht.

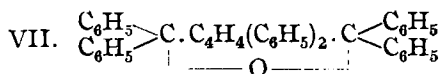
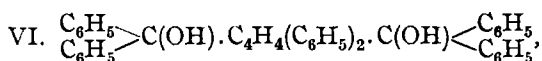
Bestimmend und beweisend für die Annahme der Formel V für die  $\epsilon$ -Säure waren folgende Tatsachen. Behandelt man die Säure im Einschlußrohr mit Piperidin, so entsteht nur eine — den Formeln IV und V entsprechend nicht in Antipoden spaltbare — Piperididsäure, während man nach IV deren zwei hätte erwarten können. Dies würde noch nicht unbedingt gegen

<sup>1)</sup> Stoermer und Bachér, B. 55, 1860 [1922] (VI.), 57, 15 [1924] (VIII.).

<sup>2)</sup> Stoermer und Emmel, B. 53, 497 [1920] (II.).

<sup>3)</sup> Stoermer und Wegner, B. 56, 1683 [1923] (VII.).

IV sprechen, da infolge sterischer Behinderung der zwischen den Carboxylen stehenden Carboxylgruppe diese eine geringere Reaktionsfähigkeit zeigen könnte, aber auch die partielle Verseifung des  $\epsilon$ -Dipiperidids, die leicht durchführbar ist, führt stets nur zu einer einzigen Piperididsäure, derselben, die man aus der  $\epsilon$ -Säure direkt erhält. Behandelt man weiter die Ester der  $\epsilon$ -Säure mit Magnesium-brombenzol<sup>4)</sup>, so entsteht ein di-tertiärer Alkohol, kurz als  $\epsilon$ -Tetraphenyl-truxilldiol (VI) bezeichnet, welcher überaus leicht in ein inneres Anhydrid (VII) übergeht, das seiner-



seits durch alkoholisches Kali wieder zu dem gleichen Diol oder mit besserer Ausbeute durch Bromwasserstoff zu einem Dibromid aufspaltbar ist. Dieses Dibromid wird auch leicht aus dem Diol durch Phosphortribromid erhalten. Diese Beziehungen erweisen deutlich, daß die  $\epsilon$ -Säure doch eine *cis*-Form darstellen muß, ähnlich wie das Cineol das innere Anhydrid des *cis*-Terpins ist.

Trotzdem haben wir die Versuche, zu einem monomolekularen Anhydrid der  $\epsilon$ -Säure zu gelangen, wieder aufgenommen, und wenn es auch nicht geglückt ist, zu diesem selbst vorzudringen, so waren schließlich doch die Versuche von Erfolg gekrönt, ein monomolekulares Imid und Phenyl-imid der  $\epsilon$ -Säure darzustellen und genauer zu charakterisieren. Wir gewannen das Imid zuerst durch trocknes Erhitzen des  $\epsilon$ -truxillsauren Ammoniums, freilich nur in kleiner Menge, da das Hauptprodukt der Reaktion neben weniger Amidsäure das  $\epsilon$ -Truxillsäure-diamid war. Sehr viel besser gelang die Darstellung des Imids durch mehrstündiges Erhitzen des eben genannten Diamids mit einer 75-proz. Lösung von Chlorzink in Eisessig. Das Phenyl-imid läßt sich aus der schon bekannten, leicht zugänglichen  $\epsilon$ -Anilidsäure<sup>2)</sup> durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat gewinnen. Die Existenz dieser beiden kristallisierten und bestimmt monomolekularen Verbindungen, die sich schrittweise über die Amid- bzw. Anilidsäure hinweg zur  $\epsilon$ -Säure verseifen lassen, beweist zur Genüge die *cis*-Natur dieser Säure. Seitdem inzwischen nun auch die aus der *peri*-Truxillsäure erhaltliche *epi*-Truxillsäure (IV), die sich sicher als *trans*-Form charakterisieren ließ, bekannt geworden ist<sup>5)</sup>, sind alle theoretischen Bedenken behoben, da alle *cis*- und *trans*-Formen dargestellt und wohl charakterisiert sind. Über die Verteilung der Formeln III und V auf die *peri*- und  $\epsilon$ -Säure ist schon in der 8. Mitteilung das Nötige angeführt worden<sup>6)</sup>. Mit dem vollkommen symmetrischen Bau der  $\epsilon$ -Säure steht sicher auch ihre außerordentliche Stabilität in Zusammenhang, da sie ja aus allen anderen Truxillsäuren durch Umlagerung erhalten und in keine wieder zurückverwandelt werden kann, selbst nicht durch Erhitzen mit konz. Salzsäure. Man sieht, daß man bei der Konfigurations-Zuerteilung von *cis-trans*-isomeren Säuren, die in der Kalischmelze gebildet und von konz. Salzsäure nicht umgelagert

<sup>4)</sup> Die Einwirkung analoger Magnesiumverbindungen ist von Hrn. Lengefeld studiert worden.

<sup>5)</sup> Stoermer und Bachér, B. 57, 15 [1924].

<sup>6)</sup> B. 57, 18 [1924].

werden, künftig mit Vorsicht verfahren muß, da man hierbei auch auf *cis*-Formen stoßen kann.

Mit den eigenartigen Symmetrie-Verhältnissen im stereochemischen Bau der Säure hängt es wohl auch zusammen, daß sich bei halbseitig oder ungleich in den Carboxylgruppen substituierten Derivaten die Symmetrie sehr leicht von selbst wieder herstellt, wenn sie trocken oder in geeigneten Lösungsmitteln auf höhere Temperatur erhitzt werden. So bildet die  $\epsilon$ -Truxill-amidsäure bei hoher Temperatur neben dem erwähnten Imid  $\epsilon$ -Truxillsäure und  $\epsilon$ -Truxill-diamid, die  $\epsilon$ -Truxill-anilidsäure beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid allein neben freier Säure das Dianilid, das Anilid-amid wird schon durch Kochen mit Eisessig in Diamid und Dianilid übergeführt. Ähnliche Umwandlungen wurden bisher, insbesondere bei den Derivaten der (*cis*-) $\gamma$ -Truxillsäure nicht beobachtet (vergl. die folgende Mitteilung XI).

Mit dem stereochemischen Bau der Truxillsäuren hängen offenbar auch die Stabilitäts-Verhältnisse der Anhydride der drei *cis*-Formen (II, III, V) eng zusammen: ihre Beständigkeit wächst konstant mit der Zahl der in Nachbarschaft stehenden Phenylgruppen. Das Anhydrid der *peri*-Säure III ist bei weitem das beständigste, bildet sich schon beim Schmelzen der Säure und wird durch Kochen mit Eisessig nicht aufgespalten; das  $\gamma$ -Anhydrid (II) wird aus der Säure nur durch Erhitzen mit Acetanhydrid erhalten und durch Kochen mit Eisessig verseift<sup>7)</sup>, das der  $\epsilon$ -Säure ist auch so nicht einmal zu gewinnen. Das ihm entsprechende Imid ist äußerst leicht spaltbar, da es schon in der Kälte durch verdünnte Sodalösung alsbald in die  $\epsilon$ -Amidsäure übergeht, im Gegensatz zum  $\gamma$ -Truxillsäure-imid<sup>8)</sup>, das zwecks Verseifung zur  $\gamma$ -Amidsäure schon mehrere Stunden mit Sodalösung gekocht werden muß. Diese leichte Verseifbarkeit des  $\epsilon$ -Imids war auch der Grund, weshalb seine Bildung in der Ammoniumsalz-Schmelze anfangs der Beobachtung entging. Auch durch Ammoniak wird dieses Imid ungemein leicht gespalten, so daß man schon in wasserfreien Lösungsmitteln durch trocknes Ammoniakgas das  $\epsilon$ -Diamid erhält.

Wesentlich beständiger wird der Imid-Ring, wenn das Imid-Wasserstoffatom durch Phenyl ersetzt wird; durch kurzes Aufkochen mit Sodalösung wird das Phenyl-imid noch nicht zur  $\epsilon$ -Anilidsäure verseift, und die Aufspaltung zum Dianilid gelingt erst beim Erhitzen mit Anilin auf 200°.

Wegen der Beständigkeit der  $\epsilon$ -Säure gegen umlagernde Agenzien wurde diese Truxillsäure als eine der ersten zu dem Versuch herangezogen, eine der Carboxylgruppen herauszuwerfen und so zu einer Diphenyl-cyclobutanmonocarbonsäure zu gelangen, die vielleicht mit der von Stoermer und Becker<sup>8)</sup> erhaltenen Distyransäure vom Schmp. 176° identisch sein konnte. Der Weg, auf dem das Ziel erreicht wurde, ist bekannt und bietet theoretisch nichts Bemerkenswertes, er nahm seinen Ausgang von der  $\epsilon$ -Truxill-amidsäure, die nach Hofmann abgebaut wurde zur entsprechenden Diphenyl-amino-cyclobutan-carbonsäure; daraus ließ sich mit immer schlechterer Ausbeute der Oxy- und Halogen-säure-ester gewinnen, der schließlich reduziert und verseift wurde. Die größten

<sup>7)</sup> B. 57, 19 [1924].

<sup>8)</sup> Fretwurst, Dissertat., Rostock 1923; hierüber vergl. die folgende Abhandlung (XI).

Schwierigkeiten bereiteten die fortwährend auftretenden ungesättigten Derivate, offenbar einer Cyclobuten-carbonsäure, die sich der Hydrierung energisch widersetzen. Die schließlich erhaltene gesättigte cyclische Säure vom Schmp.  $172^{\circ}$  war mit der erwähnten Distyransäure nicht identisch.

### Beschreibung der Versuche.

#### $\epsilon$ -Truxill-piperididsäure.

Da das  $\epsilon$ -Anhydrid nicht darstellbar war, so mußte die  $\epsilon$ -Piperididsäure auf etwas anderem Wege gewonnen werden als die schon bekannte  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Piperididsäure<sup>9)</sup>. 5 g  $\epsilon$ -Säure wurden mit 15 g reinen Piperidins 4 Stdn. im Rohr auf  $160^{\circ}$  erhitzt, wobei nur etwa 20% Dipiperidid gebildet werden<sup>10)</sup>. Man löst dann in Wasser, filtriert von Dipiperidid ab und fällt mit Salzsäure. Nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol erhält man Nadelchen vom Schmp.  $220^{\circ}$  ( $\alpha$ -Piperididsäure:  $250^{\circ}$ ,  $\gamma$ -Säure:  $262^{\circ}$  <sup>9)</sup>).

0.1157 g Sbst.: 4.2 ccm N ( $22^{\circ}$ , 762 mm).

$C_{23}H_{25}O_3N$  (363.2). Ber. N 3.85. Gef. N 4.21.

Die Säure ist, entsprechend ihrem Bau, nicht in optische Antipoden spaltbar; alle Spaltungsversuche mit Hilfe von Cinchonin blieben erfolglos. Der Methylester der Säure, mittels Methanols und Salzsäure dargestellt, schmilzt bei  $91^{\circ}$ , der entsprechend gewonnene Äthylester auffallenderweise höher, nämlich bei  $110^{\circ}$ .

Das nach dem obigen Verfahren nebenher erhaltene  $\epsilon$ -Dipiperidid bildet, aus Alkohol krystallisiert, hübsche Nadelchen vom Schmp.  $189^{\circ}$  ( $\alpha$ - und  $\gamma$ -Dipiperidid<sup>9)</sup> schmelzen bei  $259^{\circ}$  und  $248^{\circ}$ ).

0.1253 g Sbst.: 7.3 ccm N ( $22^{\circ}$ , 764 mm).

$C_{28}H_{31}O_2N_2$  (430). Ber. N 6.51. Gef. N 6.77.

Das Dipiperidid wird erst bei lange anhaltendem Kochen mit alkoholischer Kalilauge zur  $\epsilon$ -Säure verseift, kurzes Kochen (bis zu 20 Min.) mit konz. alkoholischer Lauge verseift unvollständig und nur bis zur Piperididsäure, die mit der obigen direkt dargestellten identisch ist. Eine zweite Säure wurde daneben nicht gefunden.

#### Tertiäre Truxilldirole (VI).

Ditertiäre Alkohole lassen sich aus den Truxillsäure-estern leicht durch Einwirkung von Aryl-magnesiumbromid gewinnen. Zum Vergleich mit dem für die vorliegende Untersuchung besonders wichtigen Derivat der  $\epsilon$ -Säure wurden auch die entsprechenden Verbindungen aus  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Truxillsäure-ester dargestellt.

Das  $\alpha$ -Tetraphenyl-truxilldiol wird erhalten, wenn man 15 g  $\alpha$ -Truxillsäure-diäthylester, in 400 g reinstem Benzol gelöst, zu der ätherischen Lösung von 31 g Magnesium-brombenzol (aus 4.4 Mg und 26.6 g Brom-benzol) auf einmal hinzugibt und durch  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade die träge verlaufende Reaktion beendet. Beim Durchschütteln mit ammoniakalischer Chlorammonium-Lösung beginnt das Diol schon teilweise sehr rein auszufallen; man saugt ab, kocht die Benzol-Lösung nach dem Trocknen eine Zeitlang mit Tierkohle, versetzt mit dem gleichen Volumen

<sup>9)</sup> Herstein, B. 22, 2261 [1889].

<sup>10)</sup>  $\alpha$ -Truxillsäure wird unter diesen Bedingungen fast glatt in  $\gamma$ -Säure bzw.  $\gamma$ -Piperididsäure übergeführt.

absol. Alkohols und saugt nach 4 Stdn. das noch ausgefallene Diol ab. Umkrystallisierbar aus Benzol und absol. Alkohol, ziemlich löslich in trockenem Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Äther und absol. Alkohol, kaum in gewöhnlichem. Schmp. 262°. Ausbeute 11—15 g.

0.1265 g Sbst.: 0.4078 g CO<sub>2</sub>, 0.0753 g H<sub>2</sub>O. — 0.0992 g Sbst.: 0.3208 g CO<sub>2</sub>, 0.0596 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>42</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> (572). Ber. C 88.10, H 6.34.  
Gef. „ 87.92, 88.20, „ 6.69, 6.66.

Das  $\gamma$ -Tetraphenyl-truxilldiol wird im allgemeinen ebenso gewonnen, nur wird der  $\gamma$ -Truxillsäure-diäthylester (15 g) statt in Benzol in 200 ccm absol. Äther gelöst. Nach Beendigung der Reaktion (1½ Stdn.) setzt man nochmals 200 ccm Äther hinzu, schüttelt mit Chlorammonium-Lösung, trennt die ätherische Lösung und destilliert den Äther ab. Der zähflüssige Rückstand wird durch Kochen mit Eisessig und Tierkohle gereinigt; das in Schuppen ausfallende  $\gamma$ -Diol schmilzt bei 219°, gibt aber mit dem unten beschriebenen  $\epsilon$ -Diol vom gleichen Schmelzpunkt eine starke Depression.

0.1075 g Sbst.: 0.3464 g CO<sub>2</sub>, 0.0636 g H<sub>2</sub>O. — 0.1247 g Sbst.: 0.4023 g CO<sub>2</sub>, 0.0734 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>42</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> (572). Ber. C 88.10, H 6.34.  
Gef. „ 87.88, 87.99, „ 6.62, 6.59.

Die Darstellung des  $\epsilon$ -Tetraphenyl-truxilldiols unterscheidet sich nicht von der der  $\gamma$ -Verbindung, nur wird die schließlich erhaltene ätherische Lösung bis auf die Hälfte oder ein Drittel eingedampft, wonach sich dann das  $\epsilon$ -Diol in dicken Stäbchen schon rein ausscheidet. Der Rest wird nach dem Verdampfen des Äthers aus absol. Alkohol umkrystallisiert und dabei in federförmigen Aggregaten erhalten. Schmp. 219°. Leicht löslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Aceton, löslich in absol. Alkohol und Äther, schwer in gewöhnlichem Alkohol.

0.1346 g Sbst.: 0.4332 g CO<sub>2</sub>, 0.0801 g H<sub>2</sub>O. — 0.0924 g Sbst.: 0.2990 g CO<sub>2</sub>, 0.0553 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>42</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> (572). Ber. C 88.10, H 6.34.  
Gef. „ 87.77, 88.25, „ 6.65, 6.70.

Bei der Einwirkung von 2 Mol. Benzoylchlorid und Natronlauge auf 1 Mol. des Diols erhält man die Dibenzoylverbindung vom Schmp. 169°. Blättchen aus Alkohol. Die Analyse erlaubt keinen Schluß, ob eine Mono- oder Dibenzoylverbindung vorliegt, doch wurde bei der Einwirkung von nur 1 Mol. Benzoylchlorid dieselbe Verbindung neben unverändertem Diol gewonnen.

In genau gleicher Weise wie die Tetraphenylverbindung wurde das  $\epsilon$ -Tetraäthyl-truxilldiol gewonnen, nur unter Verwendung von 4.4 g Mg und 18.6 g Bromäthyl. Dicke Prismen aus wenig Benzol und Petroläther, Schmp. 201°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer in Petroläther und Ligroin.

0.0978 g Sbst.: 0.2931 g CO<sub>2</sub>, 0.0822 g H<sub>2</sub>O. — 0.1476 g Sbst.: 0.4428 g CO<sub>2</sub>, 0.1273 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> (380). Ber. C 82.10, H 9.54.  
Gef. „ 81.74, 81.82, „ 9.41, 9.65.

Beim Versuch, aus diesem Diol durch Phosphorpentoxyd Wasser abzuspalten, wurde ein Öl erhalten, das ungesättigte Bestandteile enthielt und nicht einheitlich war. Ein in sehr geringer Menge in glänzenden Schuppen sich ausscheidender Körper schmolz bei 146—147°.

## Oxyde aus den tertiären Truxillalkoholen.

Während das oben beschriebene  $\alpha$ -Tetraphenyl-truxilldiol seiner Konfiguration entsprechend durch wasser-abstractende Mittel nicht in ein Anhydrid verwandelbar war, gelang es leicht, aus dem  $\gamma$ - und dem  $\epsilon$ -Diol die zugehörigen Oxyde darzustellen.

2 g des  $\gamma$ -Diols wurden in etwa 50 ccm trocknen Benzols gelöst und mit Phosphorpentoxyd bis zu einer Stunde auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach dem Abgießen und Verdunsten des Benzols wurde der schmierige Rückstand mit Alkohol verrieben und die hinterbliebene krystalline Masse aus Alkohol + Eisessig (1:1), zuletzt aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Krystallpulver vom Schmp. 208°.

0.1163 g Sbst.: 0.3860 g CO<sub>2</sub>, 0.0659 g H<sub>2</sub>O. — 0.1222 g Sbst.: 0.4064 g CO<sub>2</sub>, 0.0701 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>42</sub>H<sub>34</sub>O (554). Ber. C 90.97, H 6.18,  
Gef. „ 90.52, 90.70, „ 6.34, 6.41.

Für die Gewinnung des Oxyds aus dem  $\epsilon$ -Diol kann auch Chlorzink verwandt werden, doch darf man das Gemisch nur höchstens 10 Min. gelinde erwärmen, da sonst stark gefärbte Nebenprodukte auftreten. Das Oxyd scheidet sich beim Verdunsten des Benzols am Rande als Öl ab, das aber beim Reiben erstarrt, und fällt dann allmählich auch krystallinisch aus. Aus absol. Alkohol krystallisiert die Substanz in weichen, seidenglänzenden Nadelchen vom Schmp. 170°, leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich leicht in heißem absol. Alkohol, wenig in kaltem gewöhnlichem. Aus 5 g Diol Ausbeute 4.5 g.

0.1163 g Sbst.: 0.3866 g CO<sub>2</sub>, 0.0604 g H<sub>2</sub>O. — 0.1852 g Sbst.: 0.6162 g CO<sub>2</sub>, 0.1055 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>42</sub>H<sub>34</sub>O (554). Ber. C 90.97, H 6.18,  
Gef. „ 90.67, 90.74, „ 5.81, 6.38.

Die Aufspaltung des  $\epsilon$ -Diol-anhydrids zu  $\epsilon$ -Diol oder dem entsprechenden Dibromid gestaltet sich wegen der zahlreichen schmierigen Nebenprodukte recht verlustreich. Sie gelang einmal beim Erhitzen mit alkoholischem Kali im Autoklaven, wobei reines  $\epsilon$ -Diol isoliert wurde, nicht mit Phosphorpentachlorid, wohl aber schließlich durch mit Bromwasserstoff gesättigten Eisessig unter Bildung des auch aus dem Diol direkt erhältlichen Dibromides vom Schmp. 126°.

Zu diesem Zwecke wurden 3 g des  $\epsilon$ -Oxyds im Rundkolben mit 51 g Essigsäureanhydrid übergossen, durch den Rückflußkühler trug man in den sehr gut gekühlten Kolben nach und nach 50 g bei 0° gesättigter wäßriger Bromwasserstoffsäure ein und erhitzte nunmehr im Ölbad auf 100—125°, bis alles Oxyd in Lösung gegangen war (2 Stdn.). Beim Erkalten begann die Abscheidung eines dunkelgrünen Öles; ohne hierauf Rücksicht zu nehmen, wurde der Kolbeninhalt mit Benzol aufgenommen und die Benzol-Lösung mit kaltem Wasser gründlich ausgeschüttelt. Das sich aus der wieder getrockneten Benzol-Lösung ausscheidende sehr zähe, braun gefärbte Öl wurde mit möglichst wenig Alkohol verrieben; dabei wurde es krystallinisch. Die noch stark gefärbte Masse ergab nun beim Umlösen aus Eisessig das  $\epsilon$ -Tetraphenyl-truxilldiol-dibromid vom Schmp. 126° (s. u.).

Dihalogenide aus dem ditertiären  $\epsilon$ -Diol.

Man erhält die dem ditertiären Alkohol entsprechenden Dihalogenide am einfachsten durch Umsetzen des Diols (5 g) mit der berechneten Menge Phosphortrichlorid oder -tribromid in Tetrachlorkohlenstoff und gelindes Erhitzen (1/2—2 Stdn.). Nach dem Erkalten filtriert man von ausgeschie-

denen gelben Flocken ab und dampft das Filtrat ein, wonach der Rückstand beim Reiben sofort erstarrt. Man krystallisiert ihn aus Tetrachlorkohlenstoff oder Eisessig um. Ausbeute fast theoretisch. Das Dichlorid (Schmp. 175<sup>0</sup> bis 176<sup>0</sup>) wird von kochendem Wasser allmählich zersetzt, das Dibromid (Schmp. 126<sup>0</sup>) ist beständiger. Beim Erhitzen mit Alkohol findet ebenfalls langsame Zersetzung statt.

Dichlorid. 0.2127 g Sbst.: 0.0968 g AgCl. — 0.2213 g Sbst.: 0.1066 g AgCl.  
 $C_{42}H_{34}Cl_2$  (609). Ber. Cl 11.64. Gef. Cl 11.26, 11.92.

Dibromid. 0.1961 g Sbst.: 0.1034 g AgBr. — 0.1672 g Sbst.: 0.0884 g AgBr.  
 $C_{42}H_{34}Br_2$  (698). Ber. Br 22.90. Gef. Br 22.44, 22.51.

Das Dichlorid läßt sich, wie von Hrn. Lengefeld<sup>11)</sup> festgestellt wurde, durch bloßes Kochen mit Eisessig wieder in das Oxyd vom Schmp. 170<sup>0</sup> zurückverwandeln (Mischprobe), so daß also die wechselseitige Umwandlung der drei Verbindungsklassen sich jedenfalls ohne Umlagerung vollzieht.

Eine Reihe homologer und analoger Derivate ist von Hrn. Lengefeld aus  $\epsilon$ -Truxillsäure-ester und *p*- bzw. *o*-Tolyl-magnesiumbromid, *p*-Anisyl- und *p*-Phenetyl-magnesiumbromid gewonnen worden. Die Abkömmlinge der Diöle lassen sich hier vielfach noch leichter und bequemer gewinnen. So kann man das  $\epsilon$ -Tetra-*p*-tolyl-truxilldiol sowohl wie das zugehörige Oxyd schon durch einfaches Einleiten von Salzsäuregas in die Tetrachlorkohlenstoff- bzw. heiße Benzol-Lösung in das entsprechende Dichlorid überführen, die Diöle verwandeln sich durch bloßes Kochen mit Eisessig sehr glatt in die Oxyde, und dasselbe gilt für die Dichloride und Dibromide. Die von Lengefeld dargestellten und analysierten Verbindungen, die in ihren sonstigen Eigenschaften mit den hier beschriebenen weitgehend übereinstimmen, seien hier kurz mit ihren Schmelzpunkten aufgeführt.

- $\epsilon$ -Tetra-*p*-tolyl-truxilldiol, Schmp. 232<sup>0</sup>,
- $\epsilon$ -Tetra-*p*-tolyl-truxilldiol-anhydrid, Schmp. 195<sup>0</sup>,
- $\epsilon$ -Tetra-*p*-tolyl-truxilldiol-dichlorid, Schmp. 155<sup>0</sup>,
- $\epsilon$ -Tetra-*p*-tolyl-truxilldiol-dibromid, Schmp. 112<sup>0</sup>,
- $\epsilon$ -Tetra-*o*-tolyl-truxilldiol, Schmp. 219<sup>0</sup>,
- $\epsilon$ -Tetra-*o*-tolyl-truxilldiol-anhydrid, Schmp. 146<sup>0</sup>,
- $\epsilon$ -Tetra-*p*-anisyl-truxilldiol, Schmp. 224<sup>0</sup>,
- $\epsilon$ -Tetra-*p*-anisyl-truxilldiol-anhydrid, Schmp. 84<sup>0</sup>,
- $\epsilon$ -Tetra-*p*-phenetyl-truxilldiol, Schmp. 174<sup>0</sup>,
- $\epsilon$ -Tetra-*p*-phenetyl-truxilldiol-anhydrid, Schmp. 92<sup>0</sup>.

#### $\epsilon$ -Truxill-imid und -amidsäure.

Wenn man das Ammoniumsalz der  $\epsilon$ -Truxillsäure — gewonnen durch Abdampfen der Säure mit konz. Ammoniak oder Einleiten von Ammoniakgas in die Ätherlösung der Säure, Zersetzungspunkt 186<sup>0</sup> — fest eingestampft in ein Reagensglas im Ölbad auf 200—205<sup>0</sup> erhitzt, bis kein Ammoniak mehr entweicht (ca. 3 Stdn.), so enthält die Schmelze nur wenig Imid (10 bis 15%), in der Hauptsache das Diamid (60%) und daneben Amidsäure und  $\epsilon$ -Säure selbst. Man gießt die Schmelze noch flüssig in einen Mörser und zieht sie nach dem Pulvern mit Äther aus, wobei das Imid und die  $\epsilon$ -Säure in Lösung gehen, die nach dem Verdunsten des Äthers durch kaltes Benzol getrennt werden können, da hierin das Imid nicht löslich ist. Diamid und Amidsäure werden durch Soda getrennt. Steigert man bei der Reaktion die

<sup>11)</sup> Beitrag zur Stereochemie der Truxillsäuren, Dissertat., Rostock 1925.

Temperatur auf 225° oder noch höher, so verfällt die Amidsäure der Zersetzung in Diamid und  $\epsilon$ -Säure immer mehr, ohne daß die Menge des Imids wüchse.

Das erhaltene Diamid läßt sich aber mit Vorteil auf Imid verarbeiten, wenn man es mit einer 75-proz. Lösung von Chlorzink in Eisessig etwa 6 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Man gießt dann die Schmelze in Wasser, filtriert den Niederschlag ab und trennt Imid und Diamid wieder durch Äther, kocht das aus dem Äther hinterbliebene Imid in alkoholischer Lösung mit Tierkohle und versetzt die filtrierte Lösung bis zur Trübung mit Wasser. Das Imid krystallisiert in kleinen, sich zusammenballenden Nadelchen vom Schmp. 198°. Ausbeute 70%. Es ist löslich in Äther, leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig, nicht in Benzol und Ligroin. Gegen kochendes Wasser und Alkohol ist es beständig, in kalter Sodalösung oder Natronlauge wird es leicht zur Amidsäure verseift.

0.3420 g Sbst.: 15.5 ccm N (20°, 752 mm). — 0.3452 g Sbst. in 11.6 g Aceton: Sdp.-Erhöhung 0.19°. — 0.3401 g Sbst. in 10.97 g Aceton: Sdp.-Erhöhung 0.20°.

$C_{18}H_{15}O_2N$  (277). Ber. N 5.05, Mol.-Gew. 277. Gef. N 5.10, Mol.-Gew. 268, 265.

Übergießt man das Imid mit wäßrigem Ammoniak, so geht es nach einiger Zeit teilweise in Lösung (Amidsäure), der nicht gelöste Anteil schmilzt bei etwa 230° und liefert nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol reines Diamid (Schmp. 240°, Mischprobe). Löst man das Imid in wasserfreiem Äther und leitet trocknes Ammoniakgas ein, so fällt ein Niederschlag aus, der sich als nur aus Diamid bestehend erweist (Mischprobe).

Die Aufspaltung des Imids zum  $\epsilon$ -Truxill-anilid-amid erfolgt, wenn man 1 g davon mit 0.34 g Anilin im Ölbade  $\frac{3}{4}$  Stdn. auf 170–180° erhitzt. Aus der zerkleinerten Schmelze zieht Äther unverändertes Imid aus, Chloroform das hierin leichter lösliche, daneben entstandene Dianilid, und es hinterbleibt das Anilid-amid, das durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten wird. Kleine Nadelchen vom Schmp. 222°, löslich in Alkohol und Methanol, schwer in Chloroform, nicht in Benzol, Äther und Ligroin.

0.1936 g Sbst.: 13.4 ccm N (30°, 759 mm).

$C_{24}H_{22}O_2N_2$  (370). Ber. N 7.56. Gef. N 7.46.

Das Imid bildet ein Natrium- und Kaliumsalz, ersteres erhalten durch Zusatz von konz. Sodalösung zur alkoholischen Lösung des Imids, letzteres durch Versetzen der gleichen Lösung mit absol.-alkoholischer Kalilauge und Äther. Das Kaliumsalz schmilzt bei 224°.

0.1844 g Sbst.: 0.0524 g  $K_2SO_4$ . —  $C_{18}H_{14}O_2NK$ . Ber. K 12.38. Gef. K 12.75.

Eine Äthylierung des Imids mit Hilfe der Alkalisalze gelang nicht, auch nicht durch Erhitzen mit Bromäthyl in alkoholischer Lösung im Rohr auf 160–170°. Hierbei entstand vielmehr unter Hydrolyse des Imids  $\epsilon$ -Truxill-säure-diäthylester. Die Gewinnung des  $\epsilon$ -Äthyl-imids gelang schließlich nach der Methode von I. Goldberg<sup>12)</sup>, als 1 g des Imids in 15 ccm absol. Alkohol mit 2 g Bromäthyl, 1 g frisch geglühtem Kaliumcarbonat, einigen Krystallen Jodkalium und einer Spur Naturkupfer 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt wurde. Beim Verdunsten der filtrierte Lösung krystallisierte das Äthyl-imid aus, das durch mehrfaches Umlösen aus wenig Alkohol in sehr

<sup>12)</sup> B. 39, 1691 [1906].



feinen, langen Nadeln vom Schmp.  $144^{\circ}$  rein erhalten wurde. Löslich in Äther Alkohol, Eisessig, Benzol, nicht in Ligroin und Petroläther.

0.1680 g Sbst.: 6.6 ccm N ( $19^{\circ}$ , 758 mm).

$C_{20}H_{19}O_2N$  (305). Ber. N 4.59. Gef. N 4.48.

Eine Phenylierung unter den gleichen Bedingungen gelang nicht.

Die nach dem zu Anfang geschilderten Verfahren oder durch Aufspaltung des Imids mit Sodalösung gewonnene  $\epsilon$ -Truxill-amidsäure wurde in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht und krystallisierte danach in rasch sich verfließenden Nadelchen vom Schmp.  $213^{\circ}$ . Löslich in Alkohol, Eisessig, viel heißem Wasser, schwer in Äther, nicht in Benzol, Ligroin oder Petroläther.

0.3752 g Sbst.: 15.35 ccm N ( $16^{\circ}$ , 750 mm).

$C_{18}H_{17}O_3N$  (295). Ber. N 4.74. Gef. N 4.68.

Die Verseifung der Amidsäure zur  $\epsilon$ -Säure erfolgt erst bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali, nach kurzem Erhitzen damit ist kaum eine Veränderung zu bemerken. Glatt bei Zimmertemperatur tritt die Verseifung ein, wenn man die Amidsäure in Eisessig löst und salpetrige Säure bis zur Grünfärbung einleitet; gießt man nach 3 Stdn. in Wasser, so fällt fast reine  $\epsilon$ -Säure aus.

Der  $\epsilon$ -Amidsäure-methylester, mittels Soda und Dimethylsulfats dargestellt, bildet lange Nadeln vom Schmp.  $145^{\circ}$ , der entsprechende Äthylester, mit Salzsäure und Alkohol gewonnen, erstarrte erst nach monatelangem Stehen, schmolz aber dann bei  $140-141^{\circ}$ .

$\epsilon$ -Truxillsäure-phenylimid und  $\epsilon$ -Truxill-anilidsäure.

Die schon früher von Stoermer und Emmel<sup>13)</sup> erhaltene  $\epsilon$ -Truxill-anilidsäure wird viel bequemer dargestellt, wenn man  $\epsilon$ -Säure 20 Min. mit der berechneten Menge Anilin im Ölbade auf  $210-220^{\circ}$  erhitzt. Man trennt die Säure vom Dianilid durch Soda, fällt die Lösung durch Säure und zieht aus ihr durch Benzol geringe Mengen  $\epsilon$ -Säure aus. Aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert, schmilzt sie, wie angegeben, bei  $239^{\circ}$ . Gute Ausbeute.

Die Säure bildet beim Zusammenbringen mit Soda oder Natronlauge leicht ein kolloidales Natriumsalz, das beim Abkühlen zu einer durchsichtigen, gallert-artigen Masse geseht und nicht krystallin erhalten wurde. Dagegen gibt sie mit konz. Chlorcalcium-Lösung ein schwerlösliches, krystallines Calciumsalz, das in heißem Wasser schwerer löslich ist als in der Kälte.

Der  $\epsilon$ -Anilidsäure-methylester (Soda + Dimethylsulfat) bildet lange Nadeln vom Schmp.  $157^{\circ}$ .

Erhitzt man die Säure (1 Tl.) mit Essigsäure-anhydrid (5 Tln.) und Natriumacetat (2 Tln.) 3 Stdn. im Ölbade auf  $145-150^{\circ}$ , so entsteht in einer Ausbeute von 25% das  $\epsilon$ -Truxill-phenylimid, das durch Soda von unveränderter Säure getrennt wird. Ohne Natriumacetat scheint sich das Phenylimid nicht zu bilden (vergl. unten). Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Eisessig lange Nadeln vom Schmp.  $252^{\circ}$ , schwer löslich in Alkohol, leichter in Aceton, Chloroform, kaum in Methanol, nicht in Petroläther.

0.1458 g Sbst.: 5.0 ccm N ( $22^{\circ}$ , 752 mm). — 0.4518 g Sbst. in 30.51 g Chloroform: Sdp.-Erhöhung  $0.15^{\circ}$ .

$C_{24}H_{19}O_2N$ . Ber. N 3.96, Mol.-Gew. 353. Gef. N 3.82, Mol.-Gew. 372.

<sup>13)</sup> B. 53, 497 [1920].

Durch Kochen mit alkohol. Kali wird das Phenyl-imid sehr leicht wieder zur Anilidsäure (Schmp. 239°) verseift. Die Aufspaltung zum Dianilid gelingt bei 2-stdg. Erhitzen mit überschüssigem Anilin auf 200° im Ölbad (Mischprobe), die zum Amid-anilid scheint dagegen nicht durchführbar zu sein.

Zersetzung der Amid-, der Anilidsäure und des Anilid-amids bei höherer Temperatur.

Wird die Amidsäure 4 Stdn. im Ölbad auf 220—225° erhitzt, so erleidet sie eine Disproportionierung zu  $\epsilon$ -Truxillsäure und deren Diamid, und zwar erhält man hierbei ca. je 30% der beiden Verbindungen, während der Rest aus unveränderter Amidsäure besteht; das Imid konnte hierbei nicht beobachtet werden.

Zur Trennung wird die Schmelze gepulvert und mit Sodalösung ausgezogen; der ungelöste Anteil zeigt nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol den Schmp. des Diamids (240°, Mischprobe). Die aus der Sodalösung ausgefällte Säure wird mit wenig Äther digeriert, welcher die  $\epsilon$ -Säure aufnimmt. Nach dem Umkrystallisieren Schmp. 192° (Mischprobe). Der Rest ist Amidsäure.

Die Anilidsäure (3 g) erlitt die gleiche Zersetzung schon beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid (10 g), also bei dem Versuch, aus ihr das Phenyl-imid zu gewinnen.

Nach 5-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade wurde das Lösungsmittel verjagt, der Rückstand zerrieben und mit Soda aufgeköcht. Das hierbei Ungelöste zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmp. 284° des Dianilids (Mischprobe), das aus der Sodalösung ausgefällte Säuregemisch wurde in wenig Ammoniak gelöst und mit einer konz. Calciumchlorid-Lösung gefällt. Aus dem ausfallenden Calciumsalz wurde reine Anilidsäure isoliert, in der ammoniakalischen Lösung hinterblieb die so nicht fällbare  $\epsilon$ -Truxillsäure. Die Mengen an dieser wie an dem Dianilid betragen ca. 30% der angewandten Anilidsäure.

Die Zersetzung des Anilid-amids (Schmp. 222°) im gleichen Sinne, nämlich zu Dianilid und Diamid, erfolgte schon bei mehrstündigem Kochen mit Eisessig. Unverändertes Anilid-amid war nur noch wenig vorhanden.

Zur Trennung wurde das Gemisch der Substanzen mehrfach mit Chloroform ausgezogen, wobei das darin am schwersten lösliche Diamid zurückblieb, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol durch Mischprobe mit reinem Diamid (Schmp. 240°) identifiziert wurde. Der Rückstand der Chloroform-Lösung wurde wiederholt mit viel Äther extrahiert, der hauptsächlich das Dianilid aufnahm; dies zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei der Mischprobe mit der reinen Verbindung keine Depression.

#### Abbau der $\epsilon$ -Truxill-amidsäure.

2 g Amidsäure werden mit 34 ccm einer  $n/2$ -Natriumhypochlorit-Lösung übergossen, wobei sie bald völlig in Lösung geht. Nach 16 Stdn. stumpft man das Alkali nahezu vollständig mit schwefliger Säure ab, verdünnt mit Wasser auf das 3-fache Volumen und leitet längere Zeit Kohlensäure ein, wobei allmählich die Amino-säure schon fast rein ausfällt. Die nicht gefällte, unveränderte Amidsäure gewinnt man dann aus dem Filtrat durch Ansäuern mit Salzsäure.

Die 2.4-Diphenyl-3-amino-cyclobutan-1-carbonsäure, der wohl noch die gleiche Konfiguration zukommt, wie der  $\epsilon$ -Truxillsäure, krystallisiert aus Methanol in zentimeterlangen, dicken, durchsichtigen Stäbchen mit Krystall-Methanol, das sie beim Liegen an der Luft oder im Vakuum

unter Undurchsichtigwerden verliert. Ausbeute ca. 80%, Schmp. 188° unter Aufschäumen. Löslich in Methanol und Eisessig, schwerer in Alkohol und Benzol, nicht in Äther oder Ligroin.

0.3048 g Sbst.: 14.3 ccm N (28°, 759 mm).

$C_{17}H_{17}O_2N$  (267) (methanol-frei). Ber. N 5.24. Gef. N 5.13.

Der Methylester der Säure, mit Methanol und Salzsäuregas gewonnen, konnte bisher nicht zum Erstarren gebracht werden; das salzsaure Salz krystallisiert in langen Nadeln, schmilzt unter Aufschäumen bei 244° und ist ziemlich schwer löslich in Wasser, ebenso wie das schwefelsaure Salz.

Der Amino-ester läßt sich in den 2.4-Diphenyl-3-oxy-cyclobutan-1-carbonsäureester verwandeln, wenn man ihn in verd. Schwefelsäure löst und unter guter Kühlung allmählich mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Das sich hierbei abscheidende, nicht krystallisierende Öl enthält ungesättigte Anteile — wohl eines Cyclobuten-Derivates —, welche durch kalten Petroläther herausgewaschen werden können. Wenn man den Oxy-säure-ester kalt mit alkoholischer Kalilauge stehen läßt, so tritt unter Rotbraunfärbung Verseifung ein. Die mit Schwefelsäure gefällte Oxy-säure enthält neben einem noch zu untersuchenden Lacton wiederum stark gegen Permanganat ungesättigte ölige Anteile (gegen 50%), die durch wiederholtes Auswaschen mit kaltem Benzol völlig entfernt werden können, wobei der Rückstand nahezu weiß und fest wird. Die Oxy-säure; mehrmals aus Methanol umkrystallisiert, schmilzt so bei 159° und bildet weiße Krystalle, die 2  $H_2O$  enthalten<sup>14)</sup>. Durch mehrtägiges Stehen im Vakuum bei 30–35° verliert die Säure das Krystallwasser und schmilzt dann bei 166–167° unter Aufschäumen.

12.708 mg Sbst.: 31.569 mg  $CO_2$ , 7.621 mg  $H_2O$ . — 20.117 mg Sbst.: 50.322 mg  $CO_2$ , 12.102 mg  $H_2O$ .

$C_{17}H_{16}O_3 + 2H_2O$  (304). Ber. C 67.10, H 6.58. Gef. C 67.76, 68.24, H 6.71, 6.73.

0.0728 g Sbst.: 0.2021 g  $CO_2$ , 0.0405 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{16}O_3$  (268). Ber. C 76.12, H 5.97. Gef. C 75.73, H 6.22.

Die Umwandlung der Oxy-säure in die 2.4-Diphenyl-cyclobutan-1-carbonsäure bereitete erheblichere Schwierigkeiten und ergab so geringe Ausbeuten, daß wir die Angaben hierüber nur mit allem Vorbehalt machen können. 5 g des Oxy-säure-methylesters wurden in 30 ccm wasserfreien Äthers gelöst und nach und nach mit 3.7 g Phosphorpentachlorid in der Wärme umgesetzt. Nach dessen Verbrauch wurde der Äther verdunstet, das Phosphoroxychlorid im Vakuum entfernt bzw. durch Wasser weggewaschen und das hinterbleibende, dickflüssige halogen-haltige Öl mit konz. Jodwasserstoffsäure, unter Zusatz von Zinkstaub und etwas rotem Phosphor, während 10 Stdn. auf dem Wasserbade reduziert. Der auf Wasserzusatz ausfallende halogen-freie Ester wurde kalt mit alkoholischer Kalilauge verseift, aber die gewonnene Säure war ölig und stark ungesättigt. Der ungesättigte Anteil konnte indessen durch Behandeln mit kaltem Eisessig herausgelöst werden, und so erhielten wir in freilich sehr kleiner Menge, die zur Analyse nicht ausreichte, eine vollkommen gegen Permanganat gesättigte, halogen-freie Säure vom Schmp. 172° (unscharf), die wir für die erwartete Diphenyl-cyclobutan-carbonsäure halten. Ebensowenig erfreulich waren die Versuche, die Amino-

<sup>14)</sup> Der Kohlenstoff-Gehalt wurde für diese Formel allerdings etwas zu hoch gefunden.

säure direkt durch Brom und Stickoxyd in die gebromte Säure und diese auf dem gleichen Wege zur halogen-freien Säure zu reduzieren. Es gelang, sehr kleine Mengen einer solchen Säure, die ebenfalls gesättigt war, zu isolieren; sie schmolz bei 171—174<sup>0</sup> und gab mit der vorigen keine Depression, wohl aber eine sehr starke mit der Distyransäure von Stoermer und Becker<sup>15)</sup> (Schmp. 176<sup>0</sup>).

Rostock, im Oktober 1925.

**489. R. Stoermer und Fr. Fretwurst:  
Zur Kenntnis der  $\gamma$ -Truxillsäure (XI).**

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

(Eingegangen am 29. Oktober 1925.)

Durch die Arbeit von Stoermer und Carl<sup>1)</sup> ist die Konfiguration der  $\gamma$ -Truxillsäure sicher ermittelt, sie ist eine Diphenyl-cyclobutan-*cis*-dicarbonsäure, welche die beiden Carboxyle und ein Phenyl auf einer Seite der Cyclobutanring-Ebene enthält<sup>2)</sup>. Der dort gegebene Beweis für den stereochemischen Bau ließ sich dadurch erweitern, daß es gelang, auch die  $\gamma$ -Truxill-amidsäure in ihre optischen Antipoden zu zerlegen und durch vorsichtige Verseifung der *d*-Amidsäure wieder zur  $\gamma$ -Truxillsäure zu gelangen, die nun sofort wieder die optisch-inaktive Meso-Form darstellte. Im Gegensatz zur  $\gamma$ -Anilidsäure, mit der die Amidsäure sonst manche Ähnlichkeiten zeigt, gelang die Spaltung hier nicht durch Cinchonin, auch nicht durch Strychnin, sehr glatt aber in absolutem Alkohol durch Morphin, wobei das sehr schwer lösliche Salz der *l*-Säure ausfiel, während das ungemein leicht lösliche Salz der Antipodensäure nur durch Verdampfen der Mutterlauge gewonnen werden konnte. Die Zerlegung verläuft also analog der Mehrzahl der Fälle bei Spaltungen durch Morphin. Die optisch aktiven  $\gamma$ -Truxill-amidsäuren schmelzen im Gegensatz zu den entsprechenden Anilidsäuren, deren Schmelzpunkt mit dem der racemischen zusammenfällt, höher als die Racemform, womit auch die Löslichkeit beträchtlich geringer und eine genaue Angabe der spez. Drehung erschwert wird. Selbst in Eisessig lösen sich nur 0.7% der Säure. Im Folgenden geben wir eine Übersicht der wichtigeren Derivate und ihrer Eigenschaften.

	Schmp.	$[\alpha]_D^{20}$
<i>d, l</i> - $\gamma$ -Truxill-amidsäure . . . . .	240 <sup>0</sup>	
<i>l</i> - $\gamma$ „ . . . . .	258—259 <sup>0</sup>	—11.05 <sup>0</sup> (?)
<i>d, l</i> - $\gamma$ „ -methylester 153—154 <sup>0</sup>		
<i>l</i> - $\gamma$ „ -methylester 153—154 <sup>0</sup>		+ 8.55 <sup>0</sup>
<i>d, l</i> - $\gamma$ „ -äthylester . 135—138 <sup>0</sup>		
<i>l</i> - $\gamma$ „ -äthylester . 168—169 <sup>0</sup>		+ 12.78 <sup>0</sup> .

Was die Schmelzpunkte der Ester anlangt, so ist anzuführen, daß der *racem.* Äthylester, obwohl er nach den verschiedensten Methoden dargestellt wurde, aus uns unerklärlichen Gründen nie einen scharfen Schmelzpunkt zeigte, während der analog erhaltene Methylester einen solchen gab.

<sup>15)</sup> B. 56, 1440 [1923].

<sup>1)</sup> B. 56, 1683 [1923].

<sup>2)</sup> Formel II der vorhergehenden Arbeit (X.).