

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—174⁰ und gab mit der vorigen keine Depression, wohl aber eine sehr starke mit der Distyransäure von Stoermer und Becker¹⁵⁾ (Schmp. 176⁰).

Rostock, im Oktober 1925.

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

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

(Eingegangen am 29. Oktober 1925.)

Durch die Arbeit von Stoermer und Carl¹⁾ ist die Konfiguration der γ -Truxillsäure sicher ermittelt, sie ist eine Diphenyl-cyclobutan-*cis*-dicarbonsäure, welche die beiden Carboxyle und ein Phenyl auf einer Seite der Cyclobutanring-Ebene enthält²⁾. Der dort gegebene Beweis für den stereochemischen Bau ließ sich dadurch erweitern, daß es gelang, auch die γ -Truxill-amidsäure in ihre optischen Antipoden zu zerlegen und durch vorsichtige Verseifung der *d*-Amidsäure wieder zur γ -Truxillsäure zu gelangen, die nun sofort wieder die optisch-inaktive Meso-Form darstellte. Im Gegensatz zur γ -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 γ -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> - γ -Truxill-amidsäure	240 ⁰	
<i>l</i> - γ „	258—259 ⁰	—11.05 ⁰ (?)
<i>d, l</i> - γ „ -methylester 153—154 ⁰		
<i>l</i> - γ „ -methylester 153—154 ⁰		+ 8.55 ⁰
<i>d, l</i> - γ „ -äthylester . 135—138 ⁰		
<i>l</i> - γ „ -äthylester . 168—169 ⁰		+ 12.78 ⁰ .

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.

¹⁵⁾ B. 56, 1440 [1923].

¹⁾ B. 56, 1683 [1923].

²⁾ Formel II der vorhergehenden Arbeit (X.).

Während der *racem.* Äthylester — der allgemeinen Regel folgend — tiefer schmilzt als der Methylester, hat umgekehrt der ganz scharf schmelzende optisch-aktive Äthylester einen wesentlich höheren Schmelzpunkt als der entsprechende Methylester. Diese Abweichung von der Regel findet sich auch in der Reihe der Anilidsäure-ester wieder³⁾. Auffallend ist, daß der aktive wie der inaktive Methylester den gleichen Schmelzpunkt haben; eine Racemisierung bei der Darstellung war nicht eingetreten, und die Mischprobe beider Ester zeigte eine Depression von 12^o.

Bemerkenswert erscheint auch die Umkehrung der Drehung bei den Estern gegenüber der freien Säure, aber ein solches Sinken der Drehung, das in diesem Falle bis zur Überspringung des Nullpunktes geht, findet sich auch bei den optisch-aktiven α - und γ -Anilidsäuren und ihren Estern⁴⁾.

Im Verhalten der γ -Amidsäure gegenüber dem der γ -Anilidsäure zeigen sich einige charakteristische Unterschiede, besonders gegen Verseifungsmittel. Während die γ -Anilidsäure durch Säuren oder Alkalien nicht wieder in γ -Truxillsäure überführbar ist — beim Erhitzen unter Druck wird sie durch rauchende Salzsäure zwar verseift, aber zu α -Truxillsäure umgelagert, durch Alkalien ebenso teilweise zu α -Truxill-anilidsäure isomerisiert —, wird γ -Amidsäure schon durch längeres Kochen mit 15-proz. Salzsäure wieder vollständig zu γ -Truxillsäure verseift. Auch durch Kochen mit wäßriger Kalilauge kann Verseifung herbeigeführt werden, aber es tritt in überwiegender Menge α -Truxillsäure auf. Da die γ -Säure selbst unter gleichen Umständen nicht die geringste Neigung zur Umlagerung zeigt, muß angenommen werden, daß zuvor der Übergang in α -Amidsäure stattgefunden hat und diese dann verseift wurde. Eine Bestätigung dieser Annahme liegt darin, daß die γ -Amidsäure beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler in ein Gemisch von sehr wenig α -Truxillsäure, unveränderter γ -Amidsäure und beträchtlichen Mengen α -Truxill-amidsäure übergeht. Hier tritt also die Umlagerung gegenüber der Verseifung ganz in den Vordergrund. Behandelt man α -Amidsäure unter gleichen Bedingungen mit alkoholischem Kali, so geht sie umgekehrt z. T. in γ -Amidsäure über, so daß also ein ähnlicher Gleichgewichtszustand herbeigeführt wird wie bei der α - und γ -Truxill-anilidsäure⁵⁾.

Mit dieser Feststellung sind auch die Verhältnisse geklärt, die bei der halbseitigen Verseifung von α -Truxillsäure-diamid durch alkoholisches Kali unter Druck eintraten und die der Aufklärung noch bedurften⁶⁾. Man erhält eine Mischform von α - und γ -Amidsäure, die den Eindruck eines Individuums erweckt, die sich aber durch recht mühsame fraktionierte Krystallisation aus Alkohol in beide Komponenten zerlegen läßt.

Merkwürdigerweise änderte sich das Ergebnis völlig, wenn das α -Diamid der Einwirkung des alkoholischen Kalis nicht wie vorher im Autoklaven (Ölbad-Temperatur 120^o) ausgesetzt wurde, sondern die Reaktion im geschlossenen Rohr und im Schießofen sich abspielte. Hierbei wurde das Diamid — wohl infolge der höheren Innentemperatur und des größeren Druckes — völlig verseift, aber nicht zu α - und γ -Truxillsäure, sondern es trat fast ausschließlich durch Umlagerung gebildete ε -Truxillsäure auf, der nur sehr wenig α -Säure beigemischt war. Offenbar bildet

³⁾ B. 56, 1695 [1923]. ⁴⁾ B. 56, 1691, 1695 [1923].

⁵⁾ Stoermer und Wegner, B. 56, 1685 [1923]. ⁶⁾ B. 56, 1687 [1923].

sich zuerst α -Säure, die, wie bekannt, bei höherer Temperatur durch die Kalischmelze sich zur ϵ -Säure umlagert. In der Tat wurde auch α -Säure selbst unter den gleichen Bedingungen in ϵ -Säure übergeführt. γ -Amidsäure als Zwischenprodukt anzunehmen, scheint nicht angängig, weil diese unter sonst gleichen Bedingungen (im Rohr) in der gleichen Zeit nur α -Säure lieferte⁷⁾. Die Versuche erwiesen also, daß, wie schon mehrfach gefunden, die Umlagerungsfähigkeit der Truxillsäuren durch den Eintritt stickstoffhaltiger Gruppen erheblich gesteigert wird.

Die Substitution in der Carboxylgruppe hat auch noch andere Veränderungen im Verhalten der γ -Truxillsäure zur Folge. Während die Säure selbst als einzige *cis*-Säure der Truxill- und Truxinsäure-Reihe beim Schmelzen kein Wasser verliert, d. h. also ohne Aufschäumen schmilzt, spaltet die Amidsäure bei ihrem Schmelzpunkt unter gelindem Aufperlen Wasser ab, wobei sich langsam das γ -Truxillsäure-imid bildet, analog also wie die γ -Anilidsäure in γ -Phenylimid übergeht.

Noch besser wird das Imid durch längeres Erhitzen des γ -amidsauren Ammoniums gewonnen, wobei in dem hierbei sodalöslichen Anteil nur unveränderte γ -Amidsäure neben α -Amidsäure sich vorfindet, aber keine freie Säure und auch kein Diamid gebildet wird. Die Reaktion weicht also völlig von dem bei der ϵ -Säure (vergl. die voranstehende Mitteilung) geschilderten Verhalten ab. Nur wenn die Zersetzung des Ammoniumsalzes im geschlossenen Rohr (Bad-Temperatur 180—200⁰) vorgenommen wird, findet sich als Nebenprodukt in geringen Mengen das γ -Diamid, aber keine freie Säure, ein Zeichen, daß es sich nicht um analoge Disproportionierungen handelt wie bei der ϵ -Amidsäure.

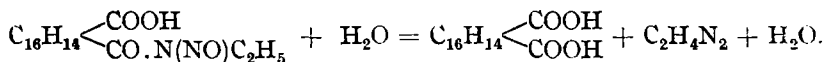
Auch durch Acetanhydrid und Natriumacetat läßt sich die γ -Amidsäure in das Imid verwandeln, aber nur mit mangelhafter Ausbeute, weil in nicht unerheblicher Menge die γ -Acetamid-truxillsäure gebildet wird, die zum Hauptprodukt der Reaktion wird, wenn das Natriumacetat dabei fortgelassen wird. Der am Stickstoff haftende Acetylrest kann durch alkoholisches Kali leicht wieder abgelöst werden.

Das γ -Truxill-imid ist erheblich beständiger als das ϵ -Imid (voranstehende Mitteilung X); erst durch stundenlanges Kochen mit Soda wird der Ring gesprengt. Überschüssiges alkoholisches Kali bewirkt freilich schon in der Kälte nach 24 Stdn. Verseifung zur γ -Amidsäure, und hierbei wird intermediär das γ -Truxillimid-Kalium gebildet, das man bei Einwirkung äquivalenter Mengen leicht rein erhalten und analog dem Phthalimid-Kalium z. B. zur Überführung in das γ -Truxill-äthylimid benutzen kann. Das Verfahren zur Phenylierung von Säure-amiden⁸⁾ und Aminen bei Gegenwart von Kupfer und Brom-benzol ließ sich auch auf das γ -Imid übertragen und führte zu dem auch aus der γ -Anilidsäure erhältlichen Phenyl-imid. Merkwürdigerweise mißlangen die Versuche, die γ -Amidsäure so direkt zu phenylieren und auch (durch Bromäthyl) zu äthylieren, während eine kleine Modifikation des Verfahrens die Äthylierung des Imids gestattete, und zwar besser als mit Hilfe der Kaliumverbindung. Sie bestand lediglich in dem Ersatz des Nitrobenzols als Lösungsmittel durch Alkohol.

⁷⁾ α -Truxillsäure bleibt beim Erhitzen mit konz. alkohol. Kali unter gewöhnlichem Druck völlig unverändert.

⁸⁾ Irma Goldberg, B. 39, 1691 [1906], 40, 4541 [1907].

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf (u. a. durch Aufspaltung des Äthyl-imids erhaltliche) γ -Truxill-äthylamidsäure entsteht eine Nitrosoverbindung, die zweifellos ein Analogon des Nitrosomethylbenzamid von v. Pechmann⁹⁾ darstellt, im trocknen Zustande sehr beständig ist, aber beim Erwärmen mit Sodalösung unter lebhafter Gasentwicklung restlos in γ -Truxillsäure übergeht, jedenfalls unter Abspaltung von Diazo-äthan:



Die Übertragung dieser Reaktion auf die Anilidsäuren führte zu den ganz ähnlich sich verhaltenden Nitroso-anilidsäuren, für deren einfache Vertreter die Zersetzung durch Alkalien in freie Säuren und Diazotat ja schon durch frühere Untersuchungen bekannt war¹⁰⁾. Die Bedeutung dieses Verfahrens¹¹⁾ für die Gruppe der Truxill- und Truxinsäuren liegt darin, daß in allen Fällen die Verseifung der substituierten Amidsäuren so ohne jede Umlagerung vor sich geht, was, wie gezeigt, sonst nur in seltenen Fällen möglich ist. Vermutlich wird sich diese Methode auch für die Verseifung von Aniliden oder Anilidsäuren stereoisomerer Äthylenverbindungen verwerten lassen, bei denen durch Säuren oder Alkalien sonst leicht Umlagerungen eintreten¹²⁾.

Beschreibung der Versuche.

γ -Truxill-amidsäure, Verseifung und Umlagerung.

Erwärmt man γ -Truxillsäure-anhydrid auf dem Wasserbade mit konz. Ammoniak bis zur Lösung, so bildet sich die Amidsäure fast quantitativ. Aus verd. Eisessig umkrystallisiert, schmilzt sie unter gelindem Aufperlen bei 240°; löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton, nicht in Benzol, Äther, Petroläther.

0.2100 g Sbst.: 8.2 ccm N (10°, 770 mm). — $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ (295). Ber. N 4.74. Gef. N 4.72.

Aus ammoniakalischer Lösung fällt konz. Chlorcalcium-Lösung das Calciumsalz der Säure, das aber im Überschuß des Fällungsmittels wieder löslich ist.

Die Verseifung der γ -Amidsäure zur γ -Truxillsäure kann durch 3—4-stdg. Kochen mit Salzsäure (von 15%) erreicht werden, bequemer durch Auflösen in Eisessig und Einleiten von salpetriger Säure. Man läßt über Nacht stehen, vertreibt aus der grünen Lösung überschüssige Stickoxyde und fällt reine γ -Säure durch Wasser aus. Eine etwaige Trennung von γ -Amidsäure kann durch Äther bewirkt werden, worin letztere unlöslich ist. Durch 2—3-stdg. Kochen mit 20-proz. Kalilauge tritt ebenfalls Verseifung ein, doch besteht das durch Säure gefällte Produkt zum größten Teil aus α -Truxillsäure, die von der γ -Säure ebenfalls durch Äther getrennt werden kann. γ -Säure selbst wird auch nach 5-stdg. Kochen mit der gleichen Kalilauge unverändert und ohne Umlagerung zurückgewonnen. Erhitzt man die γ -Amidsäure mit einem großen Überschuß von 10-proz. alkohol. Kalilauge 10 Stdn. zum Sieden, so fällt Salzsäure nach dem Erkalten ein Gemisch von sehr

⁹⁾ B. 27, 1888 [1894].

¹⁰⁾ vergl. besonders Hantzsch und Wechsler, A. 325, 229 [1902].

¹¹⁾ vergl. die IX. Mitt.: B. 58, 1167 [1925].

¹²⁾ vergl. Kuhn und Ebel, B. 58, 2092 [1925].

wenig α -Truxillsäure mit α - und γ -Amidsäure aus, in welchem die α -Amidsäure stark überwiegt.

Zur Trennung wird das Gemisch mit wenig Alkohol erwärmt, wobei α -Truxillsäure zurückbleibt; aus der Lösung krystallisiert auf Wasserzusatz zunächst α -Amidsäure, die noch Spuren von α -Säure und etwas γ -Amidsäure enthält und durch mehrfaches Umlösen aus Essigsäure rein erhalten wird. In der Mutterlauge befindet sich hauptsächlich noch γ -Amidsäure, die durch oft wiederholtes Krystallisieren aus Alkohol und aus Essigsäure von α -Amidsäure befreit werden kann.

α -Amidsäure, unter den gleichen Bedingungen mit alkohol. Kalilauge gekocht, liefert ein aus denselben Bestandteilen zusammengesetztes Gemisch, während α -Truxillsäure so überhaupt nicht verändert wird.

Verseifung von α -Truxillsäure-diamid.

Erhitzt man 1.5 g α -Diamid mit 30 ccm 40-proz. alkoholischer Kalilauge 3 Stdn. im Autoklaven (Ölbad 120°), so fällt Wasser nach dem Erkalten nur noch geringe Mengen unveränderten Diamids aus, Salzsäure aus der Lösung ein unscharf bei 210—212° schmelzendes Säuregemisch. Dies wird durch Alkohol in der Wärme gerade in Lösung gebracht; die erste, schnell abfiltrierte Krystallisation besteht hauptsächlich aus γ -Truxill-amidsäure (aus verd. Essigsäure rein erhalten), die nächste, durch geringen Wasserzusatz in der Wärme gewonnene, desgleichen, enthält aber schon merkliche Mengen α -Amidsäure, die schließlich aus der Mutterlauge durch oft wiederholtes Umlösen aus verd. Essigsäure in kleiner Menge rein erhalten wird (Mischprobe, Schmp. 257—258°, soll 261°).

Wird der Verseifungsversuch im Schießrohr bei 120° ausgeführt, so schmilzt die durch Salzsäure ausgefüllte Substanz schon bei 173—175° und kann durch Äther in viel ϵ -Truxillsäure (Schmp. 192°) und wenig in Äther unlöslicher α -Truxillsäure (Schmp. 286°) zerlegt werden. Erhitzt man α -Truxillsäure mit 40-proz. alkohol. Kalilauge im geschlossenen Gefäß auf 200°, so entsteht ebenfalls ϵ -Säure neben wenig α -Truxillsäure.

γ -Truxillamidsäure-methylester, mittels Dimethylsulfats und Soda hergestellt, bildet nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol feine Nadeln vom Schmp. 154°, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Benzol, Äther, nicht in Petroläther.

0.1933 g Sbst.: 7.6 ccm N (14°, 768 mm). --- $C_{19}H_{19}O_3N$ (309). Ber. N 4.53. Gef. N 4.65.

Der entsprechende Äthylester, mittels absol. Alkohols und Salzsäuregas dargestellt, zeigte, aus verd. Alkohol umkrystallisiert, stets einen unscharfen Schmp. 135—138°, der sich auch bei häufigem Umkrystallisieren sowie bei der Darstellung mit Diäthylsulfat und Soda oder aus dem Silber-salz + Jodäthyl nicht änderte. Er krystallisiert aus Toluol in schönen, watteähnlich verfilzten Drusen, die einen durchaus einheitlichen Eindruck machen. Die Anwesenheit eines Isomeren haben wir nicht feststellen können.

0.2393 g Sbst.: 8.6 ccm N (12°, 770 mm). --- $C_{20}H_{21}O_3N$ (323). Ber. N 4.33. Gef. N 4.30.

Die optisch-aktiven γ -Truxill-amidsäuren.

Die Spaltung der racemischen γ -Truxill-amidsäure gelingt mit großer Leichtigkeit, wenn man eine Lösung von 2 g der Säure in 70 ccm absol. Alkohol mit 2.06 g Morphin, gelöst in 30 ccm Alkohol, versetzt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade beginnt schon das sehr schwer lösliche Salz der *l*- γ -Amidsäure auszufallen; bis zum nächsten Tage ist es fast quantitativ abgeschieden (1.9 g). Es wird zur Reinigung 2-mal mit je 15 ccm absol. Alkohols ausgekocht und schmilzt dann unter Zersetzung bei 183°. Aus dem durch Ammoniak in der Wärme zerlegten Salz gewinnt man die *l*- γ -Truxill-amidsäure, die nach dem Umkrystallisieren aus

Eisessig und Wasser schöne Blättchen bildet, die bei 258–259° unter gelindem Aufperlen schmelzen. Wenig löslich in Eisessig, noch schwerer in Alkohol, unlöslich in Benzol und Ligroin. Die Mischprobe mit der *racem.* Säure zeigt den Schmp. 247–248°. Der Wert für die spez. Drehung kann nur mit Vorbehalt gegeben werden.

0.0706 g. in Eisessig zu 10 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr bei 20° $\alpha = -0.078^\circ$.
 $[\alpha]_D^{20} = -11.05^\circ$.

Löslichkeit der *racem.* Säure in Eisessig bei 21° = 1.49 %, der *l*-Säure = 0.66 %.

Zur Gewinnung der *d*-Säure wurde die alkohol. Lösung bis auf $\frac{1}{3}$ eingedampft, nochmals mit 0.5 g Morphin versetzt und bis zur Lösung erwärmt. Nach 24 Stdn. war überschüssiges Morphin und etwas *l*-Salz noch ausgefallen. Aus dem Filtrat wurde das *d*-Salz erst durch noch weiteres Eindampfen gewonnen. Aus Alkohol (+ Tierkohle) umkrystallisiert, schmolz es bei 89–90°, die *d*- γ -Truxill-amidsäure hatte wiederum den Schmp. 258° bis 259°. Gleiche Teile *d*- und *l*-Säure zeigten den Schmelzpunkt der Racemform 240°.

Löst man *d*- oder *l*-Säure in Eisessig und verseift durch Einleiten von salpetriger Säure, so erhält man die gewöhnliche inaktive γ -Truxillsäure vom Schmp. 228° (Mischprobe).

Der *l*- γ -Truxillamidsäure-methylester (Dimethylsulfat + Soda), aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert, schmilzt konstant bei 153–154°, wie der *racem.* Ester, die Mischung mit diesem bei 139–143°.

0.3764 g. in Alkohol zu 10 ccm gelöst, 20°, 1-dm-Rohr, $\alpha = +0.322^\circ$.
 $[\alpha]_D^{20} = +8.55^\circ$.

Der Äthylester, aus der *d*-Säure durch Alkohol und Salzsäuregas dargestellt, krystallisiert aus Benzol und Ligroin in schönen Blättchen vom scharfen Schmp. 168–169°.

0.2034 g. in Aceton zu 10 ccm gelöst, 20°, 1-dm-Rohr, $\alpha = -0.26^\circ$.
 $[\alpha]_D^{20} = -12.78^\circ$.

γ -Truxill-imid.

Vorteilhafter als aus γ -Truxill-amidsäure gewinnt man das Imid aus deren Ammoniumsalz, das, durch Eindampfen der Säure mit konz. Ammoniak erhalten, pulverisiert und in einem engen Reagenrohr fest zusammengedrückt, im Ölbad langsam auf 245–250° erhitzt wird. Wenn nach einigen Stunden kein Ammoniak mehr entweicht, gießt man die Schmelze aus, pulvert sie nach dem Erkalten und zieht mit Sodaauszug aus. Der Sodaauszug enthält ein Gemisch von α - und γ -Amidsäure, die nach den obigen Angaben getrennt werden können. An Imid erhält man meist 75 % der berechneten Menge; es wird mit Hilfe von Tierkohle aus verd. Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 208°. Löslich auch in Benzol, schwer in Äther, nicht in Petroläther.

0.2258 g Sbst.: 9.8 ccm N (12°, 770 mm). — $C_{18}H_{16}O_2N$ (277). Ber. N 5.05. Gef. N 5.19.

Wird die obige Schmelze im geschlossenen Rohr bei einer Ölbad-Temperatur von 180–200° vorgenommen, so sind die Umsetzungsprodukte die gleichen, aber begleitet von geringen Mengen γ -Diamid, das wegen seiner Unlöslichkeit in Benzol vom Imid getrennt werden kann. Das γ -Diamid schmilzt bei 245° und ist identisch mit dem aus γ -Säurechlorid und Ammoniak erhaltlichen Produkt.

0.1422 g Sbst.: 11.6 ccm N (15°, 758 mm). — $C_{18}H_{18}O_2N_2$ (294). Ber. N 9.52. Gef. N 9.48.

Die Gewinnung des Imids aus der Amidsäure mittels Essigsäureanhydrids (3 Stdn. im Wasserbade) ist unrentabel, weil selbst unter gleichzeitigem Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat ein erheblicher Anteil in γ -Truxill-acetamidsäure übergeht, ohne jenes sogar nur eine recht geringe Menge Imid gebildet wird. Diese neue Säure läßt sich von unveränderter Amidsäure — beide werden aus dem ammoniakalischen Auszug des Reaktionsproduktes durch Salzsäure gefällt — durch Behandeln mit Äther oder Benzol trennen, weil sie dabei allein in Lösung geht. Aus verd. Essigsäure oder viel heißem Wasser umkrystallisiert, schmilzt sie bei 185°. Löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol, Äther und heißem Wasser.

0.1470 g Sbst.: 0.3834 g CO₂, 0.0734 g H₂O. — 0.2090 g Sbst.: 7.8 ccm N (23°, 764 mm).

C₂₀H₁₉O₄N (337). Ber. C 71.2, H 5.64, N 4.15. Gef. C 71.13, H 5.59, N 4.21.

Durch Kochen mit 10-proz. alkohol. Kalilauge läßt sich der Acetylrest wieder abspalten und γ -Amidsäure zurückerhalten, durch 2—3-stdg. Erhitzen mit 15-proz. Salzsäure tritt Verseifung zu γ -Truxillsäure ein.

Wird das Imid mit Sodalösung bis zur vollständigen Auflösung erhitzt, was mehrere Stunden dauert, so fällt beim Ansäuern der Lösung γ -Amidsäure aus. Die Verseifung gelingt auch schon bei 24-stdg. Stehen mit der berechneten Menge alkohol. Kalilauge ohne Umlagerung.

Versetzt man das Imid, gelöst in möglichst wenig Alkohol, mit der berechneten Menge Kali in Alkohol und dann mit viel Äther, so fällt die Kaliumverbindung des Imids in schönen, silberglänzenden Blättchen aus. Ebenso entsteht das Natriumsalz; beide werden durch Wasser sofort hydrolysiert.

0.1016 g Sbst.: 0.0286 g K₂SO₄. — C₁₈H₁₄O₂NK. Ber. K 12.38. Gef. K 12.63.

Die Phenylierung des Imids gelingt auf folgendem Wege:

1 g Imid wird mit 2 g Brom-benzol und 0.5 g geglühtem Kaliumcarbonat in 12 ccm Nitrobenzol unter Zusatz von etwas Naturkupfer und einigen Kryställchen Jodkalium 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dann treibt man Nitrobenzol und Brom-benzol mit Wasserdampf ab und krystallisiert den Rückstand aus verd. Eisessig mit etwas Tierkohle um. Schmp. 194° (Mischprobe).

In ähnlicher Weise erreicht man auch eine Äthylierung des Imids. 1 g Imid wird mit 2 g Bromäthyl in 10 ccm Alkohol, 1 g Kaliumcarbonat, etwas Kupfer und Jodkalium 5 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Filtrieren krystallisiert aus der Lösung bei freiwilliger Verdunstung γ -Truxill-äthylimid vom Schmp. 142° aus (aus verd. Alkohol). Löslich auch in Benzol, Eisessig, Äther, schwerer in Petroläther.

0.2102 g Sbst.: 8.5 ccm N (18°, 760 mm). — C₂₀H₁₉O₂N (305). Ber. N 4.59. Gef. N 4.65.

Durch kurzes Aufkochen mit alkohol. Kali wird das Äthyl-imid zur γ -Truxill-äthylamidsäure verseift, die man leicht auch gewinnt, wenn man das γ -Anhydrid (3 g) in alkohol. Lösung mit Äthylamin (1.2 g) auf dem Wasserbade versetzt. Der dicke Krystallbrei des Äthylaminsalzes der neuen Säure wird in Wasser gelöst und durch Salzsäure zerlegt. Die γ -Äthylamidsäure, aus verd. Alkohol umgelöst, bildet schöne Nadeln vom Schmp. 217°, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Äther, nicht in Benzol und Petroläther.

0.2132 g Sbst.: 8.1 ccm N (15°, 764 mm). — C₂₀H₂₁O₃N (323). Ber. N 4.33. Gef. N 4.15.

Durch 2-stdg. Erhitzen der Säure mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 160° kann man leicht das γ -Äthylimid vom Schmp. 142° ebenfalls gewinnen. Daneben werden nur sehr geringe Mengen einer leicht löslichen Säure, vielleicht einer acetylierten Äthylamidsäure, gebildet.

Leitet man in eine Eisessig-Lösung der γ -Äthylamidsäure salpetrige Säure bis zur Dunkelgrünfärbung ein, so krystallisieren bald schwach gelb gefärbte Nadeln aus, deren Abscheidung durch Wasserezusatz vervollständigt wird. Diese γ -Truxill-nitroso-äthylamidsäure läßt sich aus verd. Alkohol umkrystallisieren und schmilzt unter heftiger Zersetzung bei 172 bis 173° ; bei trockenem Erhitzen verpufft die Substanz. Löslich in Alkohol, Eisessig, Äther.

0.1016 g Subst.: 7.4 ccm N (29° , 769 mm). — $C_{20}H_{20}O_4N_2$ (352). Ber. N 7.95. Gef. N 8.0.

Beim Erwärmen mit Sodalösung geht die Nitroso-säure unter stürmischer Gasentwicklung in Lösung, und beim Ansäuern fällt fast reine γ -Truxill-säure aus vom Schmp. 228° .

In derselben Weise wie aus der Äthylamidsäure läßt sich aus der γ -Anilidsäure eine Nitrosoverbindung erhalten, die in Eisessig gelöst und durch Wasser wieder abgeschieden werden kann, aber nicht so beständig ist wie jene. Sie zersetzt sich bei $129-130^{\circ}$ plötzlich unter Braunfärbung und verpufft in der Flamme.

0.1322 g Subst.: 8.2 ccm N (30° , 770 mm). — $C_{24}H_{20}O_4N_2$ (400). Ber. N 7.0. Gef. N 6.79.

Wird die gelbliche Nitroso-anilidsäure kurze Zeit mit starker Salzsäure gekocht, so wird sie bald rein weiß, und die entstandene Säure schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 228° , ist also γ -Truxill-anilidsäure (Mischprobe). Behandelt man die Nitrosoverbindung mit ca. 25-proz. Kalilauge, so löst sich das wahrscheinlich zuerst entstehende Kaliumsalz nach einiger Zeit auf, und aus der gelblich gefärbten, am besten gekühlten Lösung fällt beim Ansäuern die ebenfalls bei 228° schmelzende γ -Truxill-säure aus (Mischprobe). Das Filtrat davon kuppelt mit alkalischer R-Salzlösung und gibt beim Kochen Phenol. Ganz analog läßt sich die α -Truxill-nitroso-anilidsäure, die aber nicht weiter untersucht wurde, in α -Truxill-säure verwandeln.

Rostock, im Oktober 1925.