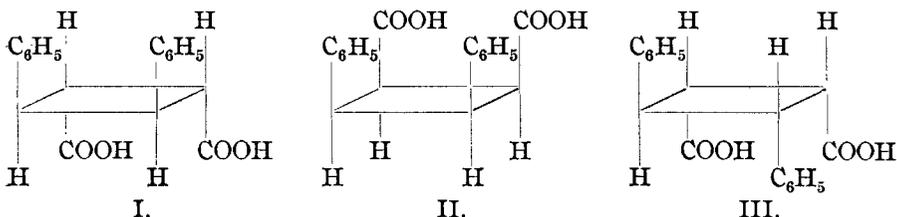


**100. R. Stoermer und H. Lachmann:
Zur Kenntnis der Konfiguration der β -Truxinsäure (XII).**

[Aus d. Organ. Abt. d. Chem. Instituts d. Univers. Rostock.]

(Eingegangen am 16. Februar 1926.)

Durch frühere Untersuchungen über die Konfiguration der Truxinsäuren¹⁾ ist bereits festgestellt, daß die β -Säure eine unspaltbare Mesoform darstellen muß, weil von den drei theoretisch möglichen *cis*-Dicarbonsäure-Formeln nur eine einzige einem spaltbaren Gebilde entspricht, das in der ζ -Truxinsäure gefunden wurde²⁾. Somit können für die β -Säure nur die beiden folgenden Formeln in Frage kommen (I oder II), während die dritte die der ζ -Säure darstellt (III).



Die auf keine Weise bisher erreichbare Bildung eines den Truxonen der Truxillsäure-Reihe entsprechenden „Truxinons“ — von der ζ -Säure wurde ihrem Bau entsprechend wenigstens eine Halb-truxinonsäure erhalten³⁾ — spricht gegen Formel II, die nach allen Erfahrungen auf dem ähnlichen Gebiete der Truxillsäuren eine ziemlich unbeständige Säure sein müßte und leicht eine der vier schweren Gruppen auf die andere Seite der Cyclobutan-Ringebene abstoßen dürfte⁴⁾. Eine endgültige Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Formel hat sich noch nicht herbeiführen lassen, da alle Versuche, die β -Säure oder eine andere Säure der Truxinsäure-Reihe durch Destillation bei hoher Temperatur umzulagern in eine Säure etwa der Formel II⁵⁾, trotz eines großen Aufwandes an Zeit und Material gescheitert sind⁶⁾.

Uns lag vor allem daran, die Unspaltbarkeit der β -Säure auf einem andern Wege sicherzustellen als bisher, da mißlungene Spaltungsversuche natürlich wenig beweiskräftig sind. Ein solcher Weg bot sich in der Darstellung der Halb-ester, Halb-amide, Halb-anilide usw. der β -Truxinsäure, die ihrem Bau nach nun keine Mesoformen mehr darstellen und in ihre optischen Antipoden zerlegbar sein sollten. Natürlich ist es, wie die Formel I (oder II) zeigt, gleichgültig, welche der beiden Carboxylgruppen in dieser Weise verändert wird, da hierbei nur die Spiegelbilder der beiden optisch aktiven Formen zustande kommen. Eliminiert man nun den eingeführten

¹⁾ Stoermer und Scholtz, B. 54, 85 [1921]; Stoermer und Bachér, B. 55, 1861 [1922].

²⁾ Stoermer und Scholtz, loc. cit.

³⁾ Stoermer und Klockmann, B. 58, 1177 [1925].

⁴⁾ Stoermer und Bachér, B. 57, 18 [1924].

⁵⁾ vergl. die Bildung der *peri*-Truxillsäure nach diesem Verfahren: Stobbe und Zschoch, B. 56, 676 [1923]; Stoermer und Bachér, loc. cit.

⁶⁾ Für die Überlassung des wertvollen Rohmaterials sind wir der Firma Merck in Darmstadt nach wie vor zu größtem Dank verpflichtet. Stoermer.

Substituenten wieder nach der Spaltung, oder führt man in die andere Carboxylgruppe den gleichen Substituenten ein, so muß natürlich wieder eine inaktive Mesoform auftreten. Soviel wir sehen, ist bisher ein solcher exakter Weg zum Nachweis einer Mesoform noch nicht eingeschlagen worden.

Die Gewinnung der Halb-ester der β -Truxinsäure erfolgte leicht durch Erhitzen des nach wesentlich verbessertem Verfahren erhaltenen Anhydrids mit verschiedenen Alkoholen, und sie zeigten die für den vorliegenden Fall erwünschte leichte Verseifbarkeit durch kurzes Kochen mit Sodalösung. Leider war es aber weder mit Cinchonin noch mit Brucin oder Strychnin möglich, irgend eine Spaltung in die optisch aktiven Komponenten herbeizuführen.

Mehr Aussicht schienen die Amid- und substituierten Amidsäuren zu bieten, da z. B. in der Truxillsäure-Reihe die Spaltung der γ -Amidsäure⁷⁾ so leicht geglückt war. Aber weder die β -Truxin-amidsäure noch die β -Truxin-äthylamidsäure erwies sich der Spaltung durch Morphin, Cinchonin, Brucin oder Strychnin in den verschiedensten Lösungsmitteln zugänglich. Auch die analogen Spaltungsversuche mit der β -Truxin-anilidsäure blieben ebenso erfolglos, obwohl die α - und γ -Truxill-anilidsäure sich bequem spalten lassen⁸⁾ und die im ganzen sehr ähnlich gebaute Diphenyl-bernsteinanilidsäure durch Chinin und Cinchonin sich als zerlegbar erwiesen hat⁹⁾. Diese Erfolglosigkeit ist allerdings einigermaßen auffallend, beweist aber natürlich nicht etwa die Mesoform-Natur der halbseitig substituierten β -Truxinsäure; denn derartige innerlich kompensierte Derivate sind überhaupt nur bei den Truxillsäuren möglich und bekannt, bei sämtlichen Truxinsäuren aber nicht möglich.

Ausgehend von den Beobachtungen von Marckwald und Mc Kenzie¹⁰⁾, daß die Antipodenanteile einer racemischen Säure durch optisch aktive Alkohole verschieden rasch verestert werden, haben später Rupe¹¹⁾ und Mitarbeiter als erste eine vollständige Spaltung racemischer Säuren durch Veresterung mit *l*-Menthol herbeigeführt, und dasselbe ist von Wren und Mitarbeitern¹²⁾, sowie von Mc Kenzie¹³⁾ erreicht worden, insbesondere auch bei den sauren Menthylestern zweibasischer Säuren. Wir haben daher β -Truxinsäure-anhydrid mit *l*-Menthol umgesetzt und sind in der Tat so zu zwei Menthyl-halbestern der β -Truxinsäure gelangt, die offenbar die beiden Diastereomeren darstellen. Die höher schmelzende Menthylester-säure (Schmp. 208⁰), die auch erheblich schwerer löslich war, zeigte $[\alpha]_D = -20.9^0$, die leichter lösliche und tiefer schmelzende (Schmp. 149⁰), die wir rein nur in viel geringerer Menge isolieren konnten, $[\alpha]_D = -37.3^0$. Erstere enthielt also wohl die *d*-, letztere die *l*-Komponente der Truxinsäure.

Um nun zu optisch aktiven Derivaten der β -Säure zu gelangen, die keinen optisch aktiven Alkoholrest enthielten, mußte die freie Carboxylgruppe am besten in eine Säureamidgruppe umgewandelt werden, die bei der nachfolgenden Verseifung des Esteranteils voraussichtlich unangegriffen blieb. Dazu eigneten sich nach den bisherigen Erfahrungen bei Truxill- und

⁷⁾ vergl. die vorhergehende Mitteilung XI.

⁸⁾ Stoermer, Wegner und Carl, B. 56, 1683 [1923].

⁹⁾ Wren und Burrows, Soc. 125, 1934 [1924]. ¹⁰⁾ B. 32, 2134 [1899].

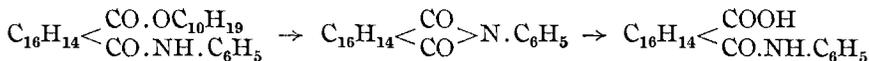
¹¹⁾ A. 369, 324 [1909]; B. 45, 1398 [1912].

¹²⁾ Soc. 111, 513 [1917], 117, 191 [1920]. ¹³⁾ B. 58, 894 [1925].

Truxinsäuren am meisten die Anilide. Es hätte dann, wenn man von dem die *d*-Komponente enthaltenden Menthylester ausging, das *l*-Anilid entstehen müssen und umgekehrt.

Über das Chlorid der Menthylestersäure (vom Schmp. 208°) hinweg wurde unschwer das zugehörige Anilid erhalten, aber die bei der Verseifung dieses Menthylesteranilids gewonnene β -Truxin-anilidsäure erwies sich zu unserer Überraschung als optisch inaktiv und identisch mit der aus β -Anhydrid und Anilin leicht darstellbaren Säure. Hierfür konnten verschiedene Ursachen verantwortlich gemacht werden. Einmal konnte die hochschmelzende Menthylestersäure die Menthyl-*d, l*-truxinestersäure sein, dann hätte die nebenher erhaltene, niedriger schmelzende Säure (Schmp. 149°) die *d*- oder *l*-Komponente der Truxinsäure enthalten müssen. Dies war nicht wahrscheinlich, da eben nur zwei und nicht drei solcher Säuren aufgefunden waren, und in der Tat gab die Säure vom Schmp. 149° nach der Überführung in das Anilid und Abspaltung des Menthols die gleiche inaktive Anilidsäure. Auch eine katalytische Racemisierung bei der Verseifung, wie sie so oft von Mc Kenzie und seinen Schülern bei den Estern optisch aktiver Säuren beobachtet wurde, konnte wohl nicht die Ursache sein, da die zugrunde liegende β -Truxinsäure nicht den für solche Fälle aufgestellten Bedingungen¹⁴⁾ entsprach, also das Phenyl nicht an dem zur Carboxylgruppe α -ständigen asymmetrischen Kohlenstoff enthielt, und weil überdies nur die Verseifung der einen substituierten Carboxylgruppe herbeigeführt war. Durch besondere Versuche des einen von uns mit Hrn. Dr. Bachér, die eine Ergänzung früherer ähnlicher Beobachtungen¹⁵⁾ darstellen, wurde noch festgestellt, daß z. B. optisch reine *l*- δ -Truxinsäure mit $[\alpha]_D^{20} = -8.48^\circ$ nach Überführung in den Ester und nachfolgende Verseifung keine Änderung in den optischen Eigenschaften erlitten hatte, $[\alpha]_D^{20} = -8.5^\circ$ in Aceton.

So blieb als sehr wahrscheinliche Erklärung nur übrig, daß bei der Einwirkung des zur Verseifung angewandten alkohol. Kalis intermediär das natürlich inaktive β -Truxinsäure-phenylimid entstanden war, das dann zur ebenfalls inaktiven Anilidsäure aufgespalten werden mußte:



Ein ganz analoger Fall liegt in der Reihe der ζ -Truxinsäure vor, denn hier wurde beobachtet¹⁶⁾, daß bei der Verseifung des ζ -Truxin-*a*-anilidsäure-*b*-methylesters über das Phenylimid hinweg sich die *b*-Anilidsäure bildet. Eine solche scheinbare Wanderung der Anilidgruppe von der einen zur andern Carboxylgruppe kann bei dem symmetrischen Bau der β -Säure nicht ins Spiel treten, bleibt daher hier belanglos; das Wesentliche ist die intermediäre Phenylimid-Bildung. War diese Begründung richtig, so mußte bei Verwendung einer zur Phenylimid-Bildung ungeeigneten Base an Stelle des Anilins das Inaktivwerden ausbleiben und eine optisch aktive Säure auftreten. Die Richtigkeit dieses Gedankens bestätigte sich sofort, als das

¹⁴⁾ Mc Kenzie und Is. Agn. Smith, B. 58, 894 [1925], woselbst auch die übrige gesamte Literatur.

¹⁵⁾ Die Verseifung des *d*-Neotruxin-säure-methylesters ergab unveränderte optisch-aktive Säure, Stoermer und Bachér, B. 55, 1878 [1922].

¹⁶⁾ Stoermer und Klockmann, B. 58, 1166 [1925].

Menthylester- β -truxinsäure-methylanilid mit alkohol. Kali vorsichtig verseift wurde; denn die dabei gewonnene β -Truxin-methylanilidsäure war optisch aktiv. Ihr Schmelzpunkt lag bei 167.5° , also wesentlich tiefer als der der zugehörigen, aus β -Anhydrid und Methyl-anilin erhältlichen inaktiven Methylanilid-säure (188.5°). Auch die zweite Menthylester-säure wurde der gleichen Reaktion unterworfen und lieferte eine Methyl-anilidsäure, die den gleichen Schmp. (167°) und mit der vorigen gemischt eine Erhöhung des Schmelzpunktes zeigte.

Auffällig war, daß die zuerst erhaltene Methylanilidsäure nicht, wie nach dem Obigen zu erwarten, Linksdrehung zeigte, sondern rechtsdrehend war ($+15.98^{\circ}$); aber solchen Umkehrungen des Drehungssinns begegnet man bei Aniliden und Amiden dieser Gruppe öfters. So dreht das Anilid der *d*-Neotruxinsäure stark nach links, das Äthylamid der *l*-Neosäure ähnlich stark nach rechts, das Amid der *l*- δ -Truxinsäure nach rechts¹⁷⁾. Man wird also die Methylanilid- β -truxinsäure trotz ihrer Rechtsdrehung als *l*-Säure zu bezeichnen haben. Leider waren die Mengen der Antipodensäure, die uns zur Verfügung standen, so gering, daß wir eine Drehung in Aceton nicht mehr beobachten konnten.

Es galt noch zu beweisen, daß die *l*-Methylanilidsäure wirklich ein Abkömmling der Meso- β -truxinsäure war. Die Verseifung zur nicht drehenden β -Säure führte mit verschiedenen Mitteln, wie immer bei diesen Aniliden, sehr schlecht zum Ziel. Die kleine Menge reiner β -Truxinsäure, die wir isolierten, konnte schließlich auch durch Racemisierung entstanden sein, aber als wir die *l*-Methylanilidsäure über ihr Chlorid hinweg in das β -Truxinsäure-di-[methyl-anilid] überführten, entstand genau die gleiche Verbindung wie aus der inaktiven Methylanilidsäure.

Damit dürfte festgestellt sein, daß die β -Truxinsäure wirklich eine unspaltbare, innerlich kompensierte Form darstellt. Die Untersuchung soll indessen wegen der noch vorhandenen Lücken in ähnlicher Richtung fortgesetzt werden.

Beschreibung der Versuche.

Halb-ester der β -Truxinsäure.

Das zur Gewinnung der Halb-ester der β -Truxinsäure notwendige Anhydrid der β -Säure gewannen wir nach folgender wesentlich verbesserten Methode. 1 Tl. β -Truxinsäure wird mit 1 Tl. Acetanhydrid 20 Min. auf $110-120^{\circ}$ erhitzt, wonach Essigsäure und überschüssiges Anhydrid im Luftbad in einen vorgelegten Fraktionierkolben abdestilliert bzw. abgesogen wird, unter Beibehaltung der Temperatur. Der zäh-flüssige, gelbliche Rückstand wird in eine Glasschale gegossen, wo er bald erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol erhält man die rhombischen Kryställchen des β -Truxinsäure-anhydrids vom Schmp. 116° . Ausbeute fast theoretisch.

0.2554 g Sbst.: 13.92 g Benzol, Siedepunkts-Erhöhung 0.175° .

$C_{18}H_{14}O_3$. Ber. Mol.-Gew. 278. Gef. Mol.-Gew. 283.

Die β -Truxin-äthylestersäure erhält man glatt beim Erhitzen von 3 g Anhydrid mit 25 ccm absol. Äthylalkohol während zweier Stunden am Rückflußkühler. Nach dem Abdestillieren des Alkohols löst man die Säure in Sodalösung, filtriert und fällt mit Salzsäure. Die Säure schmilzt nach dem

¹⁷⁾ Stoermer und Bachér, B. 55, 1878ff. [1922].

Umkrystallisieren aus Benzol bei 133°. Löslich in Alkohol, Äther, Aceton, schwerer in Benzol, nicht in Ligroin.

0.1138 g Sbst.: 0.3080 g CO₂, 0.0646 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₄ (324). Ber. C 74.07, H 6.17. Gef. C 73.81, H 6.35.

Das Calciumsalz fällt aus ammoniakalischer Lösung mit konz. Calciumchlorid-Lösung und ist in heißem Wasser unlöslich.

Die Verseifung der Estersäure erfolgt schon durch 1/4-stdg. Erhitzen mit 10-proz. Sodalösung, durch alkohol. Kali leicht in der Kälte.

Das Amid der Äthylestersäure wird erhalten, wenn man 1 g der Säure, in Benzol gelöst, mit 0.4 g Thionylchlorid eine halbe Stde. auf dem Wasserbade erhitzt und in die benzolische Lösung trocknes Ammoniakgas einleitet. Nach dem Verdunsten des Benzols und Auswaschen mit Wasser wird das in Soda unlösliche Amid aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 141°.

Die β-Truxin-methylestersäure, ebenso dargestellt wie die Äthylverbindung, hat den Schmp. 164°, die Isopropylestersäure den Schmp. 84°, letztere ist auch in heißem Ligroin löslich. Die Estersäuren werden in der Kälte durch Ammoniak nicht verseift, auch nicht nach 1/4-stdg. Kochen. Auch gegen kalte Sodalösung sind sie beständig; beim Erhitzen damit wird die Methylestersäure rascher verseift als die Äthylverbindung.

Die Spaltungsversuche mit diesen Estersäuren mit Hilfe der sauren und neutralen Salze von Cinchonin, Strychnin und Brucin mißlingen in Lösungen von Methanol, Äthylalkohol, Benzol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff. Die etwa ausfallenden Salze waren schmierig, nur das Cinchoninsalz der Methylestersäure fiel aus dem letzten Lösungsmittel krystallin, doch erwies sich die daraus gewonnene Estersäure auch als inaktiv.

β-Truxin-amidsäure und ihre Derivate.

Leitet man in die Benzol-Lösung des β-Anhydrids trocknes Ammoniakgas, bis kein Niederschlag mehr entsteht, so entsteht glatt die β-Amidsäure. Man saugt ab, löst in heißer Sodalösung und filtriert, wenn nötig. Beim Abkühlen fällt in schönen Blättchen das kaum lösliche Natriumsalz aus, das, durch Salzsäure zerlegt, die aus 50-proz. Alkohol umkrystallisierbare Amidsäure vom Schmp. 194° liefert¹⁸⁾. Löslich in Alkohol, Aceton, heißem Eisessig, nicht in Benzol, Toluol, Ligroin, Äther und Tetrachlorkohlenstoff.

Verseifung der Amidsäure: Durch 2-stdg. Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wird nur ein Gemisch von β-Truxinsäure und Amidsäure gewonnen. Durch 1 1/2-stdg. Kochen mit 10-proz. Salzsäure tritt völlige Verseifung zur β-Säure ein, bemerkenswerterweise auch durch gleich langes Kochen mit Eisessig (Schmp. 209°). In der Kälte erfolgt die Überführung in β-Säure glatt durch Auflösen in Eisessig, Einleiten von Salpetrigsäuregas bis zur Grünfärbung und späteres Ausfällen mit Wasser.

Der Äthylester der β-Amidsäure, identisch mit dem obigen, aus der Äthylestersäure gewonnenen Produkt, entsteht durch Einleiten von Salzsäuregas in die absol.-alkohol. Lösung der Säure. Schmp. 141°, Mischprobe. In Eisessig-Lösung entsteht durch Salpetrigsäuregas die Äthylestersäure vom Schmp. 133°.

Erhitzt man die Amidsäure einige Zeit auf ihren Schmelzpunkt, so entsteht das schon bekannte β-Truxinimid vom Schmp. 224–225° (aus Eisessig).

¹⁸⁾ Stoermer und Laage, B. 54, 96 [1921].

Die β -Truxin-äthylamidsäure bildet sich wie die Amidsäure aus dem Anhydrid und einer 30-proz. Lösung von Äthylamin. Nach Zerlegen des ausgeschiedenen Salzes durch Salzsäure und Umkrystallisieren aus verd. Alkohol zeigt die Äthylamidsäure den Schmp. 168° unter Aufschäumen. Löslich in Alkohol, Aceton, heißem Eisessig, Benzol, Äther, nicht in Ligroin.

0.1436 g Sbst.: 5.5 ccm N (18° , 767 mm).

$C_{20}H_{21}O_3N$ (323). Ber. N 4.34. Gef. N 4.44.

Spaltungsversuche wurden bei diesen Säuren ausgeführt mit Cinchonin, Strychnin, Brucin und Morphin in verschiedenen Verhältnissen in Alkohol, Aceton und Benzol, alle erfolglos. Ein krystallines Salz wurde nur erhalten aus der Amidsäure und Strychnin in Alkohol; es war das Salz der Racemform.

β -Truxin-anilidsäure und Derivate.

Löst man β -Anhydrid in Benzol eben auf und versetzt mit wenig mehr als der berechneten Menge Anilin, so bildet sich beim Erwärmen ein weißer Niederschlag der Anilidsäure, die nach dem Erkalten abgesogen und in heißer Soda gelöst wird. Beim Erkalten krystallisiert das schwer lösliche Natriumsalz der β -Anilidsäure in schönen Blättchen aus. Die in Freiheit gesetzte Säure wird aus verd. Alkohol umkrystallisiert, Ausbeute 90%. Löslich in Alkohol, Aceton, schwerer in Äther und Benzol. Der Schmelzpunkt ist nur bei raschem Erhitzen des Bades genau, bei 210° unter Aufschäumen (Liebermann¹⁹): 197°), bei langsamem Erhitzen tritt schon Bildung des Phenylimids¹⁸ ein, das so aus der Säure auch leicht dargestellt werden kann (bei 200° in 20 Min.). Schmp. 184° . Mit Barytwasser gibt die Säure, entgegen Liebermann, ein in kaltem und heißem Wasser fast unlösliches Bariumsalz.

Die Verseifung der Anilidsäure läßt sich, außer über die Nitrosoverbindung hinweg, nur sehr schwer herbeiführen. Nach 1-stdg. Kochen mit alkohol. Kalilauge fällt beim Erkalten der größte Teil als sehr schwer lösliches Kaliumsalz der unveränderten Anilidsäure aus, und aus dem Filtrat kann man nur sehr wenig β -Säure (209°) isolieren. Auch längeres Erhitzen mit Eisessig gibt nur sehr wenig β -Säure, die Hauptmenge wird in das Phenylimid übergeführt. Löst man die Anilidsäure in Eisessig und leitet gasförmige salpetrige Säure ein, so fällt auf Wasserzusatz zu der grünen Lösung die gelbe Nitroso-anilidsäure vom Schmp. $170-175^{\circ}$, die, in 25-proz. Kalilauge gelöst, sich rasch damit zersetzt²⁰). Salzsäure fällt dann β -Truxinsäure aus. Eine Probe des Filtrats hiervon kuppelt natürlich mit R-Salz.

Die entsprechende β -Truxin-methylanilidsäure wird ganz ebenso mit Hilfe von *N*-Monomethyl-anilin gewonnen. Sie bildet im Gegensatz zu der ersteren Säure mit Sodalösung ein gallert-artiges Natriumsalz, das durch Natronlauge flockig gefällt wird. In genügend Wasser löst es sich auf, und die daraus gefällte Säure, aus verd. Alkohol krystallisiert, hat den Schmp. $188-188.5^{\circ}$.

0.1430 g Sbst.: 4.6 ccm N (20° , 764 mm).

$C_{25}H_{28}O_3N$ (385). Ber. N 3.64. Gef. N 3.68.

Die Säure ist löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Äther und ist nur sehr schwierig zu verseifen. Nach längerem Kochen mit Alkalilauge ließ sich etwas β -Truxinsäure durch Ausziehen mit heißem Wasser isolieren.

¹⁹) B. 26, 236 [1893].

²⁰) vergl. die Mitt. XI, B. 58, 2721 [1925].

Spaltungsversuche der beiden Säuren mit Cinchonin, Strychnin, Brucin und Morphin in Alkohol und Methylal blieben erfolglos.

β -Truxin-menthylestersäuren.

5 g β -Anhydrid wurden mit 2.8 g *l*-Menthol 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich ersteres allmählich zu einer Flüssigkeit auflöste, die nach und nach erstarrte. Man kochte dann mehrere Male mit Ligroin auf, zwecks Entfernung überschüssigen Menthols, und löste den Rückstand in 300 ccm Alkohol heiß auf. Nach 3—4 Stdn. fielen schöne, lange, watte-artig verfilzte Krystallnadeln aus, nach deren Entfernung nur noch wenig derselben Substanz, stark voluminös, herauskam. Aus dem auf die Hälfte eingedampften Filtrat konnte durch Wasserzusatz die zweite Säure erhalten werden. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol war die zuerst erhaltene Säure rein, Schmp. 208°, löslich in Aceton, Äther, warmem Benzol, schwer in heißem Ligroin.

0.1622 g Sbst.: 0.4600 g CO₂, 0.1174 g H₂O.

C₂₈H₃₄O₄ (434). Ber. C 77.42, H 7.83. Gef. C 77.35, H 8.10.

0.7540 g, in reinem Aceton zu 25 ccm gelöst, zeigten im 2-dm-Rohr bei 20° $\alpha = -1.26^\circ$.

$$[\alpha]_D^{20} = -20.88^\circ.$$

In der Wärme löst sich diese *d*- β -Truxin-menthylestersäure in Ammoniak und verd. Sodalösung auf, beim Abkühlen erstarren Ammonium- und Natriumsalz gelatinös. Nach 1-stdg. Kochen mit starker Sodalösung war keine Verseifung eingetreten, es schied sich das unveränderte Natriumsalz aus. Bei 1/2-stdg. Erhitzen mit 15-proz. alkohol. Kalilauge aber trat Verseifung ein und es konnte reine β -Truxinsäure erhalten werden.

Die leichter lösliche *l*- β -Truxin-menthylestersäure krystallisiert aus verd. Alkohol in feinen, kurzen Nadeln vom Schmp. 149°, leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, sehr leicht in Alkohol, löslich auch in heißem Ligroin und daraus nur sehr langsam wieder ausfallend, was eine Trennung von der vorigen Säure ermöglicht. Mit Ammoniak und Sodalösung bildet sie ein schwer lösliches Ammonium- bzw. Natriumsalz. Mit alkohol. Kali wird sie ebenso leicht zu β -Säure verseift, wie die Säure vom Schmp. 208°.

0.1228 g Sbst.: 0.3488 g CO₂, 0.0898 g H₂O.

C₂₈H₃₄O₄ (434). Ber. C 77.42, H 7.83. Gef. C 77.45, H 8.18.

0.4994 g, in Aceton zu 10 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr bei 20° $\alpha = -1.865^\circ$.

$$[\alpha]_D^{20} = -37.34^\circ.$$

Das Anilid der *d*-Estersäure wurde folgendermaßen gewonnen. Die Estersäure wurde mit der berechneten Menge Soda zur Trockne verdampft und das gut getrocknete Natriumsalz in Benzol mit der äquivalenten Menge Thionylchlorid 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Die Benzol-Lösung, scharf abgesaugt, wurde sodann mit der berechneten Menge Anilin versetzt und damit 1/2 Stde. erwärmt. Das Anilid schied sich dabei schon teilweise aus, die Gesamtmenge wurde nach dem Verdunsten des Benzols zur Reinigung mit verd. Salzsäure, dann mit Sodalösung behandelt und dann aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Schöne Nadeln vom Schmp. 171°.

0.30 g, in Aceton zu 10 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr bei 20° $\alpha = -1.89^\circ$.

$$[\alpha]_D^{20} = -63^\circ.$$

Die Abspaltung des Menthol-Restes gelang durch Erwärmen mit 15-proz. alkohol. Kalilauge, wobei sich nach und nach das Kaliumsalz der Anilidsäure

ausschied. Als die alkohol. Lösung nach 3—4 Stdn. mit Wasser keine Fällung mehr zeigte, wurde alles mit Wasser in Lösung gebracht, zur Entfernung des Menthols mehrfach mit Äther ausgeschüttelt und durch Ansäuern die Anilidsäure ausgefällt. Nach mehrfachem Umkrystallisieren erwies sie sich als inaktiv bei der Polarisation und als identisch mit der obigen inaktiven Anilidsäure vom Schmp. 210° .

Zur Gewinnung des entsprechenden Methylanilid-*d*-menthylesters wurde genau wie vorher verfahren, nur wurde wegen der schwierigeren Umsetzung des Säurechlorids mit *N*-Methyl-anilin 2 Stdn. in Toluol-Lösung gekocht. Das schließlich erhaltene Produkt, aus Alkohol umkrystallisiert, bildete feine, verfilzte Nadeln vom Schmp. 108 — 109° , löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol, Toluol.

0.1752 g, in Aceton zu 10 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr bei 21° $\alpha = -0.40^{\circ}$.
 $[\alpha]_D^{21} = -22.89^{\circ}$.

Die in derselben Weise wie oben beim Anilid durchgeführte Verseifung ergab die aktive, rechtsdrehende *l*- β -Truxin-methylanilidsäure vom Schmp. 167 — 168° , schöne Blättchen aus verd. Alkohol. Der Schmelzpunkt war nur bei raschem Erhitzen im vorgewärmten Bade scharf zu beobachten, andernfalls war die Substanz erst bei 182 — 185° völlig geschmolzen, vielleicht wegen eintretender Racemisierung.

11.472 mg Sbst.: 0.353 ccm N (22° , 768 mm).

$C_{25}H_{23}O_3N$ (385). Ber. N 3.64. Gef. N 3.60.

0.4192 g, in Aceton zu 10 ccm gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr bei 21° $\alpha = +0.67^{\circ}$.
 $[\alpha]_D^{21} = +15.98^{\circ}$.

Nach schon früher angestellten Versuchen²¹⁾ gelingt es leicht, die Anilidsäuren in die Anilidsäurechloride und diese unter Einwirkung von Anilin in die Dianilide zu verwandeln. Unter Übertragung dieses Verfahrens auf die vorliegende Methylanilidsäure wurde das entsprechende Di-methylanilid gewonnen. Man erhitze sowohl die aktive, wie die vorher beschriebene inaktive Methylanilidsäure (0.5 g) in Benzol mit Thionylchlorid (0.1 g) 1 Stde., versetzte dann mit der berechneten Menge *N*-Methyl-anilin und erhielt schließlich nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol das Di-methylanilid in feinen Krystallen vom Schmp. 180° . Bemerkenswerterweise entstand in beiden Fällen dasselbe Produkt, wie sich durch Mischprobe ergab.

12.308 mg Sbst.: 0.647 ccm N (16° , 760 mm).

$C_{32}H_{30}O_2N_2$. Ber. N 5.90. Gef. N 6.21.

Rostock, im Februar 1926.

²¹⁾ Stoermer und Carl, B. 56, 1692 [1923].