

ständigung der anfangs heftigen Reaktion wurde 30 Min. auf dem Wasserbade erwärmt und dann wie üblich aufgearbeitet. Beim Fraktionieren unter 13 mm resultierte bis gegen 80° ein aus *p*-Xylol und Dicyclopentadien bestehender Vorlauf, bei 120—130° die aus dem gesuchten Kohlenwasserstoff bestehende Hauptfraktion, über 150° ein im wesentlichen aus Di-*p*-xylyl bestehender Nachlauf.

Das *p*-Xylyl-3-cyclopenten (XIII) siedet unter 14 mm bei 125 bis 127° und kann in einer Ausbeute von fast 60% gefaßt werden.

0.1004 g Sbst.: 0.3338 g CO<sub>2</sub>, 0.0852 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 90.63, H 9.37. Gef. C 90.70, H 9.50.

$d_4^{23} = 0.9613$ ,  $n_D^{23} = 1.5380$ , Mol.-Refr. ber. für C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>  $\frac{1}{4}$  56.15, gef. 56.05.

Die Behandlung mit BrH-Eisessig führt zu einem einheitlich bei 163 bis 165° (13 mm) siedenden Bromprodukt, in welchem das Brom vermutlich nach Analogie mit der Verbindung II die zum aromatischen Kern nähere Stelle aufgesucht hat.

0.1170 g Sbst.: 0.0856 g AgBr. — C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>Br. Ber. Br 31.59. Gef. Br 31.16.

Läßt man endlich, wie das auf S. 2561 beschrieben, Zinkstaub und Eisessig auf das Bromid XIV einwirken, so gelangt man zum Kohlenwasserstoff XV, der zwar genau so wie das im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Dimethyl-benzosuberan siedet (122° unter 13 mm), aber in den physikalischen Daten große Unterschiede zeigt.

0.1004 g Sbst.: 0.3294 g CO<sub>2</sub>, 0.0922 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 89.50, H 10.28. Gef. C 89.59, H 10.42.

$d_4^{20.5} = 0.9621$ ,  $n_D^{20.5} = 1.5344$ , Mol.-Refr. ber. für C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>  $\frac{1}{8}$  56.43, gef. 56.33.

Es ist bemerkenswert, daß auch hier, wie beim Phenyl-cyclopentan und Phenyl-cyclopenten, das Auftreten einer Doppelbindung im Fünfring die Dichte und Lichtbrechung kaum beeinflußt.

#### 451. R. Stoermer und Fr. Schenck:

#### Der Abbau der Truxill- und Truxinsäuren (XIII. Mitteil., z. T. mitbearbeitet von E. Pansegrau).

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

(Eingegangen am 17. Oktober 1927.)

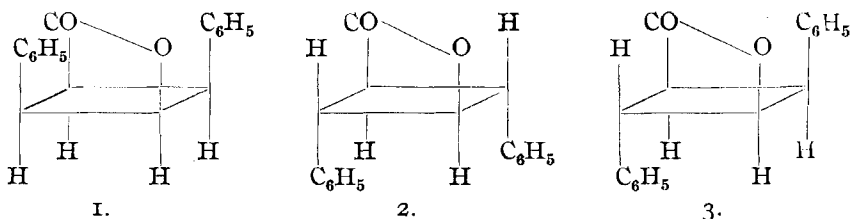
Der von dem einen von uns mit R. Schmidt<sup>1)</sup> beschriebene Abbau der  $\epsilon$ -Truxillsäure nach A. W. Hofmann hatte zu einer in sehr geringer Menge erhaltenen Säure vom Schmp. 172° geführt, die mit allem Vorbehalt für die erwartete 2.4-Diphenyl-cyclobutan-1-carbonsäure angesehen wurde. Der mit anderen Säuren der Truxill- und Truxinsäure-Reihe<sup>2)</sup> auf gleiche Weise durchgeführte Abbau hat nun zu einer ganz anderen Auffassung vom Mechanismus dieser Reaktion geführt, und die Konstitution obiger Säure ist, wenn auch bei zahlreichen anderen Abbauprodukten dieser Gruppen der Bau einwandfrei hat ermittelt werden können, noch heute ungeklärt, jedenfalls aber eine andere, als damals angenommen wurde. Den

<sup>1)</sup> B. 58, 2716 [1925].

<sup>2)</sup> Für die Überlassung reichlichen Materials sind wir der Firma E. Merck-Darmstadt nach wie vor zu großem Danke verpflichtet.

ersten Anstoß zur Revision unserer damaligen Meinung gaben zwei interessante und zunächst wenig durchsichtige Tatsachen: 1) Beim Abbau der  $\beta$ -Truxinsäure wurde, wie Hr. Dr. Pansegrau feststellte, ein Kohlenwasserstoff, 1,4-Diphenyl-butadien, erhalten, der auch bei dem jetzt durchgeführten Abbau der  $\gamma$ -Truxillsäure auftrat, und 2) fand Hr. Buschmann, daß das beim Abbau der  $\epsilon$ -Truxillsäure entstehende, von R. Schmidt noch nicht näher untersuchte Lacton identisch sei mit dem von Pansegrau aus  $\beta$ -Truxinsäure ebenfalls gewonnenen Lacton. Dies gleiche Lacton fanden wir auch in kleiner Menge in dem Lacton-Gemisch, das aus  $\gamma$ -Truxillamidsäure mit salpetriger Säure bzw. mit Nitrosylbromid sich bildet und das daneben noch drei weitere gesättigte Lactone gleicher Zusammensetzung enthält.

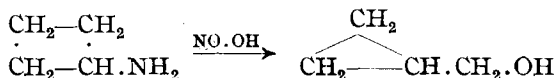
Die Tatsache, daß aus einer Truxillsäure vier verschiedene Lactone, d. h. Anhydride von *cis*-Oxy-säuren entstehen, ist nun unvereinbar mit der Annahme, daß es sich dabei um lauter Diphenyl-oxy-cyclobutan-carbonsäuren handele, denn von solchen lacton-bildenden Oxy-säuren sieht die Theorie nur drei voraus:



selbst wenn man annimmt, daß dabei alle möglichen Umlagerungen der Phenylgruppen erfolgt sind. Und weiter mußte nach einer plausiblen Erklärung dafür gesucht werden, daß Truxinsäuren wie Truxillsäuren, an deren verschiedener Struktur ein Zweifel nicht möglich ist, in gewissen Fällen das gleiche Lacton liefern können.

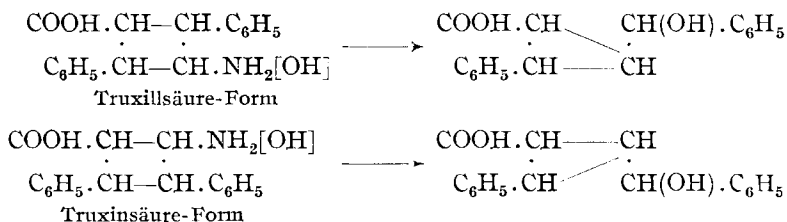
Die den Lactonen zugrunde liegenden vier Oxy-säuren erwiesen sich als sekundäre Alkohole, die zu Ketonensäuren oxydierbar waren, und zwar lieferten je zwei davon die gleiche Ketonensäure. Die eine dieser Oxy-säuren kann nun nach dem eben Dargelegten sicher nicht mehr einen Cyclobutan-Ring enthalten; da eine der anderen die gleiche Ketonensäure gibt wie sie, so kann auch die kein Cyclobutan-Derivat sein, und ebenso gilt dies für die beiden übrigen, da sie, wenn sie noch Cyclobutan-Verbindungen wären, verschiedene Ketonensäuren liefern müßten, während sie tatsächlich dieselbe ergeben.

Eine Lösung dieser Widersprüche wird gefunden, wenn man annimmt, daß beim Ersatz der Aminogruppe durch Hydroxyl in den Diphenyl-amino-cyclobutan-carbonsäuren unter Umlagerung eine Ring-Verengung eintritt, wie sie schon öfter bei cyclischen Aminen beobachtet wurde<sup>3)</sup>:



<sup>3)</sup> z. B. Demjanow, B. 40, 4961 [1907].

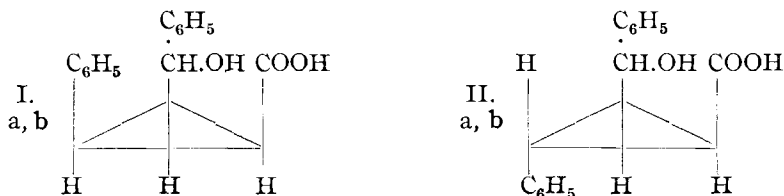
Die Ring-Verengung bei Truxill- und Truxinsäuren kann in sehr verschiedener Weise gedacht werden, zumal über den Mechanismus solcher Reaktionen nur Hypothesen vorliegen, aber sichere Zwischenprodukte anscheinend nicht zu fassen sind. Jedenfalls scheiden alle Formeln aus, die primäre Carbinolgruppen enthalten, und von den verschiedenen Formulierungen, die sekundäre Alkohole entstehen lassen, alle die, welche nicht die Gruppierung  $\text{CH(OH) \cdot C}_6\text{H}_5$  aufweisen und das Hydroxyl nicht in  $\gamma$ -Stellung zum Carboxyl tragen. Im Laufe der Untersuchung ist nämlich gefunden worden, daß bei der Oxydation Benzoylverbindungen entstehen, in denen die Gruppe  $\text{CO \cdot C}_6\text{H}_5$  sich sicher hat erkennen lassen. Wir kommen demnach zu folgender Formulierung:

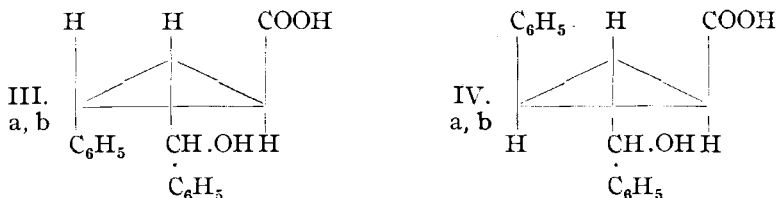


die, wie man sieht, sowohl aus Truxill- wie aus Truxinsäuren zu einer Cyclopropan-carbonsäure von gleicher Struktur führt. Wie wir uns den Vorgang im einzelnen denken, wird weiter unten auseinanderzusetzen sein. Während beim Amino-cyclobutan aber es sich nicht übersehen läßt, welches Ring-Kohlenstoffatom später die Hydroxylgruppe trägt, zeigt der hier aufgeklärte Reaktionsvorgang sehr deutlich, daß das die Amino- oder Hydroxylgruppe tragende Kohlenstoffatom des Vierrings nicht das gleiche ist, wie das, das später die OH-Gruppe trägt, sondern das eine der beiden nächstbenachbarten, eine Erscheinung, die wohl allgemein gültig ist.

Wenn man die Gruppe  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH(OH)}$  mit dem vielleicht ganz zweckmäßigen Namen „Benzoxyl“ belegt, so würden also 3-Benzoxyl-2-phenyl-cyclopropan-1-carbonsäuren entstanden sein. Sie enthalten vier ungleichartige asymmetrische Kohlenstoffatome, müssen also in 8 Racemformen auftreten können, die im Folgenden mit Ia und b, IIa und b, IIIa und b, IVa und b bezeichnet werden sollen. Von ihnen haben wir bis jetzt fünf verschiedene kennen gelernt, von denen vier, wie schon erwähnt, zur Lacton-Bildung fähig sind, während der fünften diese Eigenschaft abgeht. Die ersteren vier werden mit Ia, Ib, IIa und IIb bezeichnet, die letzte vorläufig willkürlich mit IIIa; sie entsteht durch Umlagerung aus Ia mit konz. alkohol. Kali.

Den acht Säuren kommen folgende vier Formeln zu, wobei die Formen a und b durch (die hier nicht wiedergegebene) Änderung der Gruppenanordnung an der sekundären Carbinolgruppe zustande kommen:





Auf die Verteilung der Formeln auf die Säuren Ia, b, IIa, b und IIIa wird weiter unten eingegangen werden. Hebt man die Asymmetrie des die Hydroxylgruppe tragenden Kohlenstoffatoms durch Überführung in die Ketogruppe auf, so müssen aus je zweien (a, b) immer die gleichen Keton-säuren entstehen in Form von vier racemischen Isomeren, die uns alle bekannt geworden sind (Ketonsäuren I—IV), und zwar bilden die Oxy-säuren Ia und Ib die Ketonsäure I, IIa und b die Ketonsäure II, IIIa die Keton-säure III, während Ketonsäure IV durch Umlagerung der Ketonsäure I mit alkohol. Kali entsteht.

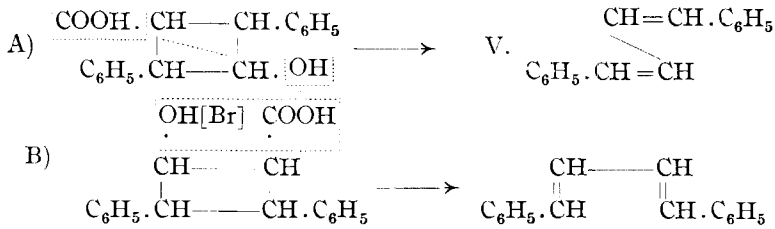
Die Gewinnung der Ketonsäuren aus den Oxy-säuren ließ sich nicht immer direkt herbeiführen, da bei deren Oxydation in saurer Lösung oft sehr leicht die nicht weiter angreifbaren Lactone gebildet werden, wohl aber konnten die mit Hilfe von Diazomethan sicher gewinnbaren Ester<sup>4)</sup> der Oxydation unterworfen werden zu Keton-säure-estern, deren saure Verseifung unumgelagerte Ketonsäuren zurücklieferte.

Die Befunde stehen somit bisher in völliger Übereinstimmung mit der Theorie; daß sie richtig sind, zeigt die Tatsache, daß zwei dieser Keton-säuren (II und III) schon auf ganz anderem Wege von Kohler und seinen Mitarbeitern Conant und Steele<sup>5)</sup> erhalten worden waren, die erstere aus Phenyl-benzoyl-pyrazolin-carbonsäure-ester, die letztere aus 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-1-carbonsäure und auch auf anderem Wege. Die Schmelzpunkte dieser Säuren stimmten mit den unsrigen bis auf ganz gering-füige Unterschiede überein. Trotzdem haben wir nach weiteren Beweisen für die Richtigkeit der angenommenen Formeln gesucht und diese besonders durch den Nachweis erbracht, daß die beiden Phenyle in den Oxy-säuren auch durch vier Kohlenstoffatome getrennt sind und nicht nur durch deren zwei oder drei, wie in den Cyclobutan-Formeln der Truxill- und Truxinsäuren.

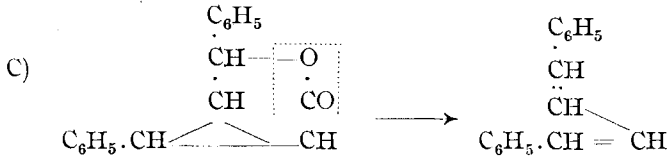
1. Wie schon eingangs erwähnt, trat beim Abbau der  $\beta$ -Truxinsäure wie bei dem der  $\gamma$ - und  $\epsilon$ -Truxillsäure der Kohlenwasserstoff 1.4-Diphenyl-butadien auf; er wurde auch erhalten durch Erhitzen oder Destillieren der Lactone Ia und Iib, sowie der Oxy-säure IIIa, ferner neuerdings, nach Versuchen des Hrn. Rasenack, aus einer durch Abbau von  $\zeta$ -Truxinsäure gewonnenen, brom-haltigen Säure quantitativ beim Erwärmen mit Soda-Lösung. Diese Bildung ließe sich wohl auch noch mittels der Cyclobutan-Formeln erklären:

<sup>4)</sup> Mit Hilfe von Dimethylsulfat waren die Ester nicht immer sicher erhältlich; aus Oxy-säure Ia entstand immer etwas Lacton Ia, das sich von dem Ester nur schlecht trennen ließ, aus Oxy-säure IIa nur Lacton IIa. Wir haben daher weitere Versuche in dieser Richtung nicht unternommen. Auch die Veresterung mit Säure und Alkohol schlug wegen der leichten Bildung von Lactonen fehl.

<sup>5)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 1404 [1918] (C. **1918**, I 12), **41**, 1093 [1919] (C. **1919**, III 793).

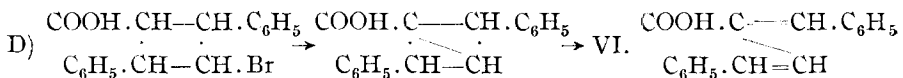


steht aber auch nicht in Widerspruch zu den Cyclopropan-Formeln:

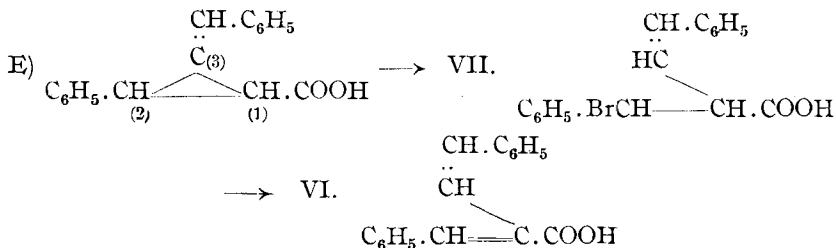


Hierbei würde das durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung zunächst gebildete bicyclische System, das mit dem obigen aus einer Truxillsäure entstandenen (A) identisch wäre, wegen offenbar zu großer Spannung zerreißen.

2. Durch Überführung des Methylrestes der Oxy-säure Ia mittels Phosphorpentabromids in einen gebromten Ester und dessen Verseifung wurde die schon bekannte  $\alpha, \beta$ -Dibenzal-propionsäure<sup>6)</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{COOH}) : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , erhalten, durch Reduktion des Esters mit Aluminiumamalgam  $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -benzal-propionsäure<sup>7)</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , und durch katalytische Reduktion  $\alpha, \delta$ -Diphenyl-butan- $\beta$ -carbonsäure (oder  $\alpha, \beta$ -Dibenzyl-propionsäure<sup>8)</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Der Vergleich mit den auch synthetisch dargestellten Substanzen ergab völlige Identität. Diese Ringsprengungen stehen auch noch nicht in vollkommenem Widerspruch zu der Cyclobutan-Formulierung. Es könnte, obwohl auch dies sehr wenig wahrscheinlich ist, wie im obigen Falle A unter Abgabe von HBr eine bicyclische Carbonsäure entstanden sein, bei der das Ringsystem dann an zwei Stellen aufreißt:



Bei Zugrundelegung der Cyclopropan-Formel kann man annehmen, daß aus der Oxy-säure zunächst Wasser abgespalten und durch Bromwasserstoff dann der Ring zwischen den Atomen 2 und 3 gesprengt wird. Nach Kohler und Conant<sup>5)</sup> wird der Ring einer entsprechenden Keton-säure durch Bromwasserstoff ebenfalls leicht aufgerissen. So würde sich der Vorgang folgendermaßen darstellen lassen:



<sup>6)</sup> Thiele, A. **306**, 154 [1899].

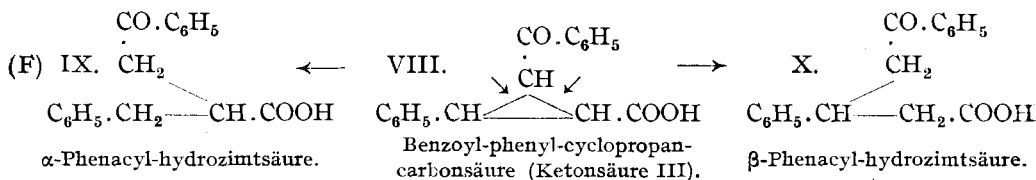
<sup>7)</sup> Thiele, A. **306**, 230 [1899].

<sup>8)</sup> Rupe, A. **395**, 116 [1913].

Ob die gebromte Säure gesättigt oder ungesättigt ist, war durch Permanganat oder Brom nicht sicher zu entscheiden; entspricht sie der Formel VII, so ist die Entstehung der  $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -benzal-propionsäure durch Aluminium-amalgam ohne weiteres verständlich. Wir haben aber dieser nur nebenher studierten Reaktion weniger Wert beigelegt.

3. Durch katalytische Reduktion der Ketonsäuren I, III und IV wird  $\alpha$ -Phenacyl-hydrozimtsäure<sup>9)</sup>,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$  (IX), gebildet, aber keine Oxy-säure zurückerhalten, wie wir zuerst erwartet hatten. Diese Tatsache, daß aus einer gesättigten Ketonsäure durch Reduktion eine andere gesättigte Ketonsäure entsteht, ist natürlich nur durch Ringsprengung zu erklären, und die Entstehung der genannten Säure ist mit der Annahme von Cyclobutanon-carbonsäuren unvereinbar, da hier in keinem Falle ein Phenyl dem Carbonyl direkt benachbart ist. Die Formel der  $\alpha$ -Phenacyl-hydrozimtsäure beweist das Vorhandensein eines Benzoyls in der Ketonsäure, und zugleich wird durch sie die Stellung der Carboxylgruppe ( $\gamma$ -Stellung zur Carbinolgruppe) festgelegt.

4. Durch Reduktion des Äthylesters der Ketonsäure III durch Zink und Eisessig wurde neben  $\alpha$ -Phenacyl-hydrozimtsäure (IX) auch  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $n$ -buttersäure<sup>10)</sup> ( $\beta$ -Phenacyl-hydrozimtsäure),  $COOH \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$  (X), gewonnen. Bei dieser Reaktion, die schon von Kohler und Steele<sup>5)</sup> mit dem 3-Benzoyl-2-phenyl-cyclopropan-1-carbonsäure-ester (Ketonsäure II) ausgeführt wurde und hierbei ebenfalls  $\beta$ -Phenacyl-hydrozimtsäure (und zwar nur diese) lieferte, reißt der Cyclopropan-Ring an anderer Stelle auf, als bei der katalytischen Reduktion (unter 3):



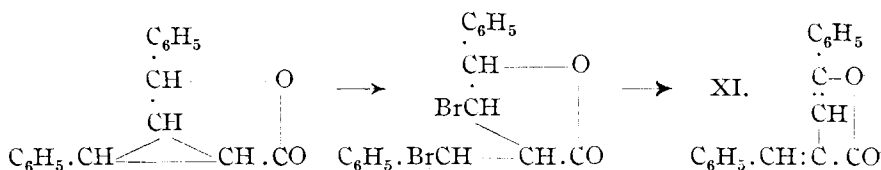
Es läßt sich also der Cyclopropan-Ring bei diesen Benzoylverbindungen durch verschiedene Reduktionsmittel, nicht bloß an einer Stelle (Kohler), sondern auch noch an einer anderen sprengen, aber wir können die Befunde der amerikanischen Forscher, daß die Keto-Gruppe wesentlich die Aufspaltbarkeit des Ringes erhöht durchaus bestätigen. Kohler und Conant<sup>5)</sup> haben bei Dicarbonsäuren dieser Gruppe durch verschiedene Agenzien den Ring sogar an drei Stellen spalten können.

Die unter 3) und 4) angeführten Tatsachen sprechen unzweideutig für die Cyclopropan-Formeln und beweisen zugleich die Trennung der beiden Phenyle durch vier Kohlenstoffatome. Auffällig bleibt nur, daß — trotz sorgfältigster Aufarbeitung der Reaktionsprodukte — hier niemals etwas von den normal zu erwartenden Oxy-cyclobutan-Körpern beobachtet wurde, während bei andern analogen Umsetzungen von Aminen mit salpetriger Säure das normale Produkt in Mischung mit dem Ring-Isomeren aufgefunden wurde und nach bisher bekannten Tatsachen die Beständigkeit eines Ringsystems durch Substituenten wesentlich erhöht wird.

<sup>9)</sup> Thiele, A. 306, 186 [1899].

<sup>10)</sup> Vorländer, A. 294, 332 [1897].

Ein Produkt, das bei der Umsetzung der Amino-säuren mit  $\text{NO} + \text{Br}$  wiederholt angetroffen wurde, verdient noch erwähnt zu werden, das schon seit den Untersuchungen von Thiele<sup>11)</sup> bekannte Benzal-phenyl-isocrotonlacton (XI). Seine Entstehung verdankt es offenbar der Einwirkung überschüssigen Broms auf eines der verschiedenen stereoisomeren Lactone, wobei das Halogen die Sprengung des Cyclopropan-Ringes bewirkt hat:



Wir haben es beim Abbau der  $\gamma$ -Truxillsäure, der  $\beta$ -Truxinsäure u. a. beobachtet.

Was die Konstitution und Konfiguration der erhaltenen fünf Oxy-säuren anlangt, so ist schon gesagt, daß es sich um vier zur Lactonbildung befähigte Säuren handelt und um eine dazu nicht befähigte. Es entsteht die Oxy-säure Ia bzw. ihr Lacton als Hauptprodukt beim Abbau der  $\gamma$ -Truxillsäure, daneben in geringerer Menge die Lactone IIa und IIb und in sehr geringer Menge Lacton Ib. Beim Abbau der  $\varepsilon$ -Truxillsäure wird nach Hrn. Buschmann als einzigstes Lacton das Nr. IIb neben der dazu gehörigen Oxy-säure erhalten, und ebenso entsteht neben der Säure dasselbe Lacton als einzigstes nach Hrn. Dr. Pansegrau beim Abbau der  $\beta$ -Truxinsäure. Die durch Umlagerung mit Kali aus Oxy-säure Ia entstehende, nicht lacton-bildende Oxy-säure IIIa wird auch beim Abbau der  $\alpha$ -Truxillsäure gewonnen, während — nach Versuchen von Hrn. Rasenack — die beim Abbau der  $\zeta$ -Truxinb-amidsäure (mittels  $\text{NOBr}$ ) erhältliche Säure keine Oxy-säure, sondern eine Brom-säure ist, die kein Lacton gibt und, falls sie nicht ausnahmsweise noch den Cyclobutan-Ring enthalten sollte, wohl ein Cyclopropan-Derivat darstellt, das die Gruppen  $\text{CHBr}$  und  $\text{COOH}$  in *trans*-Stellung enthält. Es gibt mit Soda Diphenyl-butadien.

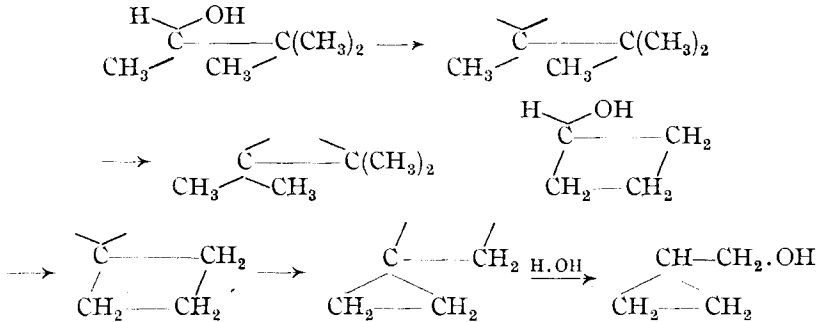
Aus diesen Tatsachen läßt sich mit allem Vorbehalt ein Schluß auf die Konfiguration der Oxy-säuren ziehen, da ja die der zugehörigen Truxill- und Truxinsäuren feststeht. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure oder Nitrosylbromid auf primäre Amine könnte primär entweder der entsprechende Alkohol entstehen, der dann Wasser verliert, oder es bildet sich, entsprechend den Untersuchungen von Wolff<sup>12)</sup>, eine unbeständige Diazoverbindung, die unter Abgabe von Stickstoff ebenfalls in eine Substanz mit zwei freien Valenzen übergeht. Bei cyclischen Verbindungen entsteht dann unter Ring-Verengung oder Ring-Erweiterung entweder ein Olefin oder unter Aufnahme von Wasser ein Alkohol. Da die Aminogruppe hier am cyclischen System selbst haftet, so wird, wie in anderen ähnlichen Fällen, sich Ring-Verengung einstellen. Wir denken uns den letzten Vorgang in Übereinstimmung mit Tiffeneau<sup>13)</sup> und besonders den eingehenden Arbeiten von Meerwein<sup>14)</sup> ganz analog der Retropinakolin-Umlagerung des Methyl-*tert.*-butyl-carbinols zum Tetramethyl-äthylen oder der des Oxy-cyclobutans in Cyclopropyl-carbinol:

<sup>11)</sup> A. 306, 157 [1899].

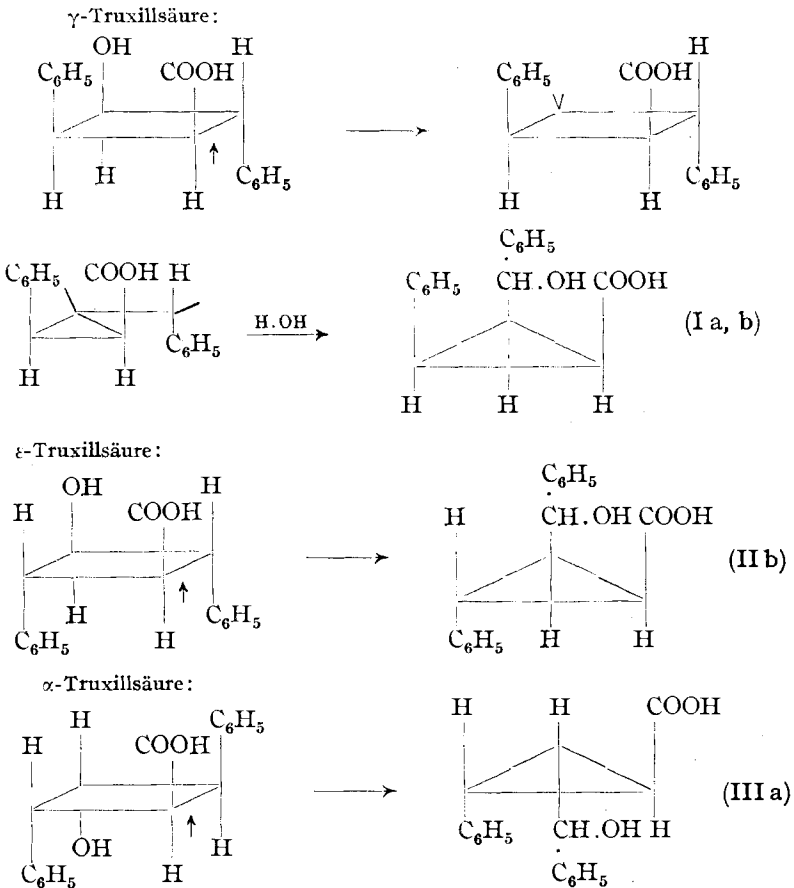
<sup>12)</sup> A. 394, 28 [1912].

<sup>13)</sup> Revue gén. Sciences pures appl. 18, 583 [1907] (C. 1908, I 112).

<sup>14)</sup> A. 405, 140 [1914], 417, 261 [1918].

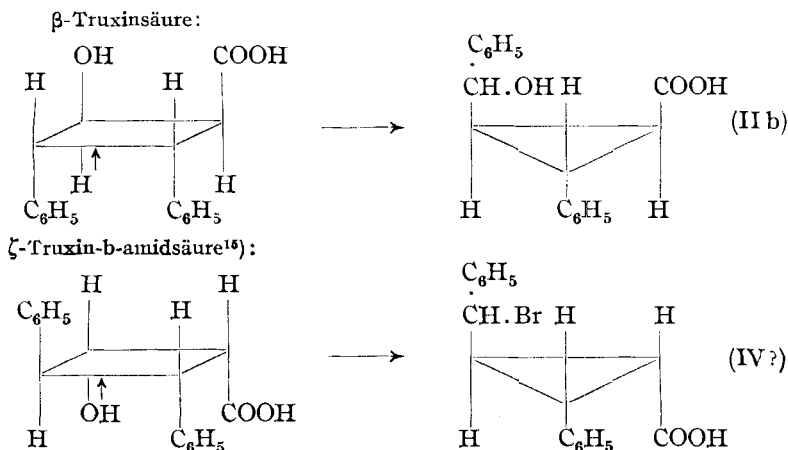


Nimmt man nun an, daß bei den Truxill- und Truxinsäuren die  $C_6H_5$ - und  $COOH$ -Gruppen nach der Einwirkung der salpetrigen Säure noch die gleiche Lagerung haben wie vorher, so ist es möglich, daß auch der bei der Ring-Verengung nun entstehende Cyclopropan-Ring diese Gruppen — wenigstens in den Hauptprodukten der Reaktion — noch in gleicher Lage enthält. So würde sich sterisch der Abbau der einzelnen Säuren folgendermaßen vollziehen, wobei der Pfeil die Stelle der Ringöffnung anzeigt:





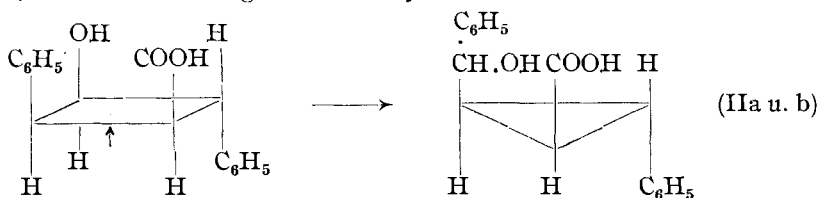
Auf Grund dieser Beziehung haben wir der Säure die Bezeichnung IIIa zuerteilt (s. S. 2568).



Bei den Formeln a und b handelt es sich, wie schon erwähnt, nur um Änderungen am asymmetrischen Kohlenstoffatom der Carbinolgruppe, die in obigen Formeln nicht berücksichtigt sind, und willkürlich ist nur die Stellung der Benzoylgruppe, die sich ja aber daraus ergibt, ob lacton- oder nicht lacton-bildende Säuren entstehen. Die zwangsläufige Einstellung der Phenyl- und Carboxylgruppen steht in voller Übereinstimmung mit den beobachteten Isomerie-Verhältnissen, und die sich ergebenden Formelbilder zeigen z. B. deutlich, daß zwei so heterogene Verbindungen, wie die  $\epsilon$ -Truxillsäure und die  $\beta$ -Truxinsäure ein und dasselbe Lacton liefern, daß die Säure IIIa durch einfache Umlagerung einer Carboxylgruppe aus Ia hervorgehen kann, genau wie  $\alpha$ -Truxillsäure aus  $\gamma$ -Truxillsäure. Die bisher nicht in eine Oxy-säure überführbare Brom-säure der letzten Formelreihe würde dann eventuell dem Typus IV angehören, von dem bisher nur die entsprechende Keton-säure bekannt ist.

Bei den Keton-säuren lagert sich durch Kali — soweit bisher beobachtet — nur die Benzoylgruppe um unter Wanderung von der *cis*- in die *trans*-Stellung zum Carboxyl. So wurde von uns aus I die Säure IV erhalten, und Kohler und Steele<sup>5)</sup> haben die Umlagerung von II in III beobachtet bei der Verseifung ihres Keton-säure-äthylesters (II).

Daß die  $\gamma$ -Truxillsäure neben den Lactonen Ia und b auch noch die beiden Lactone vom Typus II bildet, erklärt sich hiernach auch sehr gut aus ihrem unsymmetrischen Bau; findet die Ringöffnung an der anderen Seite statt, so entstehen die genannten Oxy-säuren bzw. ihre Lactone:



<sup>15)</sup> Stoermer und Scholtz, B. 54, 93 [1921]; Stoermer und Klockmann, B. 58, 1175 [1925].

Auch die  $\alpha$ -Truxillsäure muß hiernach noch eine Säure bzw. ein Lacton vom Typus I bilden, wofür bereits Anhaltspunkte vorhanden sind, und die weitere Untersuchung anderer Truxill- und Truxinsäuren hinsichtlich ihrer Abbauprodukte wird wohl gestatten, diese Auffassung vom sterischen Bau der Benzoyl-phenyl-cyclopropan-carbonsäuren auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Durch die Erkenntnis, daß Truxill- und Truxinsäuren sich in Cyclopropan-Derivate und andere offenkettige Säuren bekannter Struktur umwandeln lassen, sehen wir auch einen weiteren Beweis dafür, daß jene wirklich Cyclobutan-Derivate sind, und daß bei der Polymerisation der Zimtsäuren zu ihnen nicht etwa Naphthalin-Abkömmlinge entstanden sind, eine Möglichkeit, die in Anbetracht der bisherigen Undurchführbarkeit einer wirklichen Synthese jener Säuren, hin und wieder noch diskutiert wurde.

Die verwickelten Beziehungen der einzelnen Verbindungen zueinander ergeben sich aus der Übersichts-Tafel auf S. 2576.

### Beschreibung der Versuche.

#### A. Der Abbau der $\gamma$ -Truxillsäure.

##### 1. 2<sup>o</sup>.4<sup>t</sup>-Diphenyl-3<sup>c</sup>-amino-cyclobutan-1<sup>c</sup>-carbonsäure (Zers.-Pkt. 195—196<sup>o</sup> unter Aufperlen).

2.95 g  $\gamma$ -Truxillamidsäure ( $\frac{1}{100}$  Mol) werden mit 40 ccm einer  $\frac{1}{2}$ -n. Hypochlorit-Lösung<sup>16)</sup> versetzt. Man steigert die Temperatur langsam nur auf 35—37<sup>o</sup>, da eine höhere Temperatur Zersetzung bewirkt. Die Umsetzung ist beendet, sobald eine Probe der erhaltenen Lösung klar in verd. Essigsäure löslich ist, was spätestens in 2 Stdn. erreicht ist. Der größere Teil des Alkalis wird durch Salzsäure oder auch durch schweflige Säure neutralisiert. Um die Aminosäure aus der noch alkalischen Lösung abzuscheiden, wird längere Zeit Kohlendioxyd eingeleitet. Das Alkali verseift eine geringe Menge der Amidsäure zur  $\alpha$ -Truxillsäure<sup>17)</sup>, die sich neben etwas unveränderter Amidsäure im Filtrat befindet. Durch Kohlendioxyd sind beide Säuren nicht fällbar. Die Ausbeute an Aminosäure beträgt etwa 68% d. Th.

2.95 g Amidsäure geben 2.18 g Aminosäure statt 3.21 g.

Die Aminosäure krystallisiert mit 3 H<sub>2</sub>O: 0.1346 g Sbst.: 0.3114 g CO<sub>2</sub>, 0.0817 g H<sub>2</sub>O. — 21.307 mg Sbst.: 0.83 ccm N (23<sup>o</sup>, 757.5 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N + 3 H<sub>2</sub>O (321.28). Ber. C 63.56, H 7.22, N 4.36. Gef. C 63.11, H 6.79, N 4.48.

Die Aminosäure ist in Alkohol, Chloroform, Äther und Benzol unlöslich, in Aceton und in Methanol schwer löslich. Gegen Brom in Chloroform ist sie beständig.

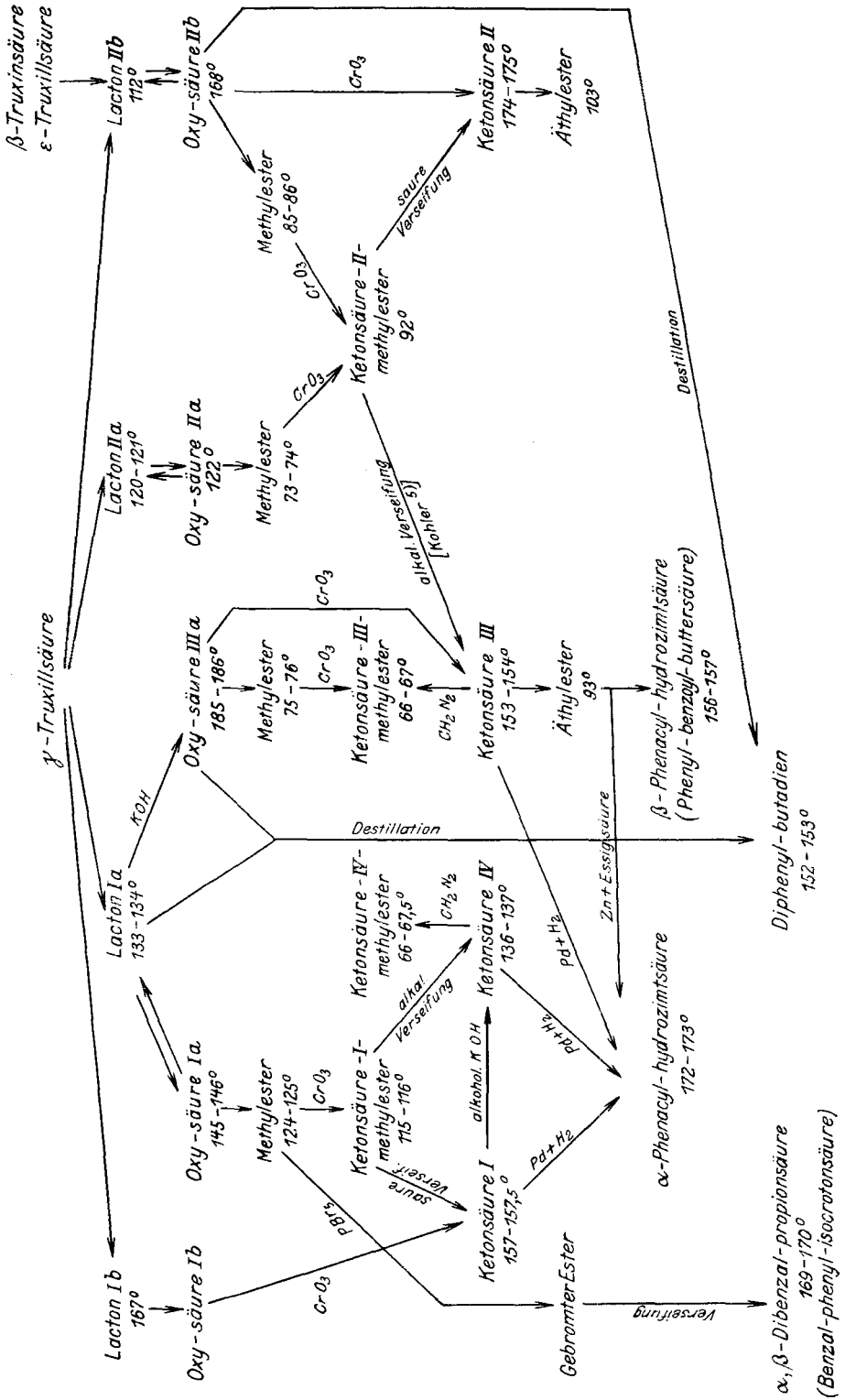
Der Methyl ester der Aminosäure wird erhalten, wenn man 2.1 g Aminosäure mit ca. 15 ccm Methanol und 15 Tropfen konz. Schwefelsäure 4 Stdn. kocht. Die Lösung tropft man in wäßriges Ammoniak, wobei sich Krystalle ausscheiden, die bei 67<sup>o</sup> trübe schmelzen. Sie enthalten noch Lösungsmittel, das durch Trocknen im Vakuum-Exsiccator allmählich zu beseitigen ist. Besser krystallisiert man aus Benzol und Ligroin um. Nach dem Trocknen liegt der Schmp. bei 83.5—84<sup>o</sup>.

20.085 g Sbst.: 56.409 mg CO<sub>2</sub>, 12.383 mg H<sub>2</sub>O. — 16.105 mg Sbst.: 0.67 ccm N (22<sup>o</sup>, 757 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N (281.25). Ber. C 76.83, H 6.81, N 4.98. Gef. C 76.62, H 6.90, N 4.79.

<sup>16)</sup> Die Hypochlorit-Lösung wird nach der Vorschrift von Graebe, B. 35, 2753 [1902], gewonnen, wobei in 1 l 10-proz. Natronlauge das aus 16.15 g KMnO<sub>4</sub> und 210 g Salzsäure ( $d = 1.17$ ) entwickelte Chlor eingeleitet wird.

<sup>17)</sup> Stoermer und Fretwurst, B. 58, 2721 [1925].



Durch 1-stdg. Kochen der Aminosäure mit Eisessig oder Essigsäure-anhydrid wird die Acetylierung zur Monoacetyl-aminosäure bewirkt, und durch Zusatz von Wasser das Reaktionsprodukt abgeschieden. Das Rohprodukt, in Alkohol gelöst, gibt beim Eindunsten im Vakuum-Exsiccator harte Nadeln vom Schmp. 236—237°.

17.634 mg Subst.: 0.629 ccm N (20°, 765 mm).

$C_{19}H_{19}O_3N$  (309.26). Ber. N 4.53. Gef. N 4.17.

## 2. Lacton der 3<sup>c</sup>-Benzoxyl-2<sup>c</sup>-phenyl-cyclopropan-1<sup>c</sup>-carbonsäure (Lacton Ia, Schmp. 133.5—134°).

### a) Behandlung der Aminosäure mit Nitrosylbromid:

Das Nitrosylbromid wurde durch Einleiten von Stickoxyd in eine gekühlte ätherische Bromlösung hergestellt. Diese Nitrosylbromid-Lösung wurde auf die Aminosäure einwirken lassen, und zwar war es gleich, ob die Aminosäure nur mit dem NOBr enthaltenden Äther übergossen wurde, oder ob sie in mehr oder weniger konzentrierter Bromwasserstoffsäure gelöst war. In keinem Fall wurde die Aminogruppe durch Brom ersetzt. Als Hauptprodukt wurde immer das Lacton Ia erhalten. In wasser-freiem, kalt mit Bromwasserstoff gesättigtem Äther ging überhaupt keine Reaktion vor sich, und erst auf Zusatz von Wasser trat Stickstoff-Entwicklung ein. Auch bei Anwendung des Esters der Aminosäure gelang es nicht, einen gebromten Ester zu isolieren.

Um eine größere Menge Lacton Ia zu gewinnen, werden 11.8 g  $\gamma$ -Truxill-amidsäure mit 160 ccm der Hypochlorit-Lösung zur Aminosäure abgebaut. Die alkalische Lösung wird mit konz. Salzsäure angesäuert, so daß der größte Teil der Aminosäure als salzsaures Salz in Lösung geht. Die so erhaltene Lösung übergießt man mit 300 ccm Äther und gibt dazu noch 3-mal je 50 ccm Äther, die je 2—3 ccm Brom enthalten und mit NO gesättigt sind. Nach einiger Zeit ist fast alles in Lösung gegangen und keine Stickstoff-Entwicklung mehr zu bemerken. Der Äther wird von der wäßrigen Lösung getrennt. An der Trennungsfläche beider Flüssigkeiten scheidet sich in minimaler Menge das Tetrabromid des Diphenyl-butadiens (Nr. 13) ab, das abfiltriert wird. Die wäßrige Lösung wird beseitigt, da aus ihr durch Neutralisation mit Soda nur eine äußerst geringe Menge fester Substanz zu erhalten ist. Die Äther-Lösung wird mit Bisulfit-Lösung zur Zerstörung des überschüssigen Broms und mit Soda-Lösung zur Entfernung von vorhandenen Säuren durchgeschüttelt. Aus dem stark eingeeengten Äther krystallisieren 5.2 g Lacton Ia fast rein aus. Beim Umkrystallisieren aus Benzol wird nur eine geringe Menge obigen Tetrabromides nicht gelöst. Aus den Mutterlaugen wird durch Petroläther eine weitere Menge Lacton Ia gefällt. Schmp. 133.5—134°.

Die ätherischen Mutterlaugen des rohen Lactons Ia werden weiter eingeeengt, wobei ein bei 100—101° schmelzendes Gemisch von Lacton Ia und Lacton IIa (Nr. 6) erhalten wird, das in feinen Nadeln krystallisiert. Die Menge ist gering. Die nicht krystallisierenden Rückstände wiegen nach dem gänzlichen Verdunsten des Äthers ca. 3 g. Sie werden 3 Minuten mit ca. 10-proz. alkoholischem Kali gekocht. Beim Verdünnen mit Wasser fällt etwas Diphenyl-butadien aus. Die filtrierte Lösung wird angesäuert und 2 Tage stehen gelassen. Die Oxy-säuren Ia und IIa bilden dann ihre Lactone zurück, während die Oxy-säure IIb (Nr. 9) und Oxy-säure Ib (Nr. 5) unverändert bleiben und durch Äther und Soda-Lösung abgetrennt werden. Über die Trennung der Lactone siehe Nr. 6. Bei einer anderen Aufarbeitung wurden die anfallenden Schmierer im Vakuum destilliert (s. Nr. 13).

Die Soda-Lösung, welche die Säuren enthält, die durch Nitrosylbromid neben den Lactonen direkt entstanden sind, wird angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der beim Eindunsten des Äthers erhaltene Rückstand wird mit etwas Äther ausgekocht, wobei etwas unveränderte Amidsäure zurückbleibt, während die Oxysäure IIb (Nr. 9) in Lösung geht und sich beim Eindunsten in großen, derben Krystallen ausscheidet. (Schmp. bei langsamem Erhitzen 158°, bei schnellem Erhitzen erst bei 170° unter Aufsieden.)

Das Lacton Ia ist unlöslich in kalter und heißer Soda-Lösung und geht erst bei längerem Kochen mit 10-proz. Natronlauge als Oxysäure in Lösung. Hingegen gelingt die Verseifung mit kochendem alkohol. Kali in 1–2 Min. Gegen Brom, das in Chloroform gelöst ist, ist es beständig. Durch Misch-Schmelzpunkt erweist es sich mit dem von Bartels<sup>18)</sup> in geringer Menge aus der  $\alpha$ -Truxillamidsäure durch salpetrige Säure erhaltenen Lacton identisch. Durch Destillation im Vakuum geht es ziemlich vollständig in *trans-trans*- $\alpha$ ,  $\delta$ -Diphenyl- $\alpha$ ,  $\gamma$ -butadien (Nr. 13) über.

14.668 mg Sbst.: 43.485 mg CO<sub>2</sub>, 7.594 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (250.2). Ber. C 81.57, H 5.64. Gef. C 80.88, H 5.79.

b) Auch durch Zugabe von Natriumnitrit zur salzsauren oder schwefelsauren Lösung der Aminosäure wird gleichfalls Lacton Ia neben Lacton IIa erhalten. 4 g Aminosäure geben 1.4 g Lacton Ia und 0.12 g des bei 100° schmelzenden Gemisches von Lacton Ia und IIa. Ferner wird eine große Menge Schmierer erhalten, die nicht in Soda-Lösung löslich sind.

Durch 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-stdg. Erhitzen von Lacton Ia mit Piperidin im Rohr auf 160–170° wird das Piperidid der Oxy-säure Ia erhalten. Nach dem Abkühlen wird das überschüssige Piperidin mit Salzsäure ausgezogen und das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen. Beim Eindunsten scheiden sich nadelförmige Krystalle ab, die bei 118–119° schmelzen. Durch Krystallisation aus Methylalkohol oder aus Alkohol und Wasser verbessert sich der Schmelzpunkt nicht. Die Analyse ergab aber nur 2% Stickstoff anstatt der berechneten 4.18%. Es lag eine Mischung von Oxy-piperidid und Lacton Ia vor. Durch Kochen mit ca. 10-proz. alkoholischer Kalilauge konnte das Lacton Ia in 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Min. verseift werden, während das Oxysäure-piperidid nicht zerstört wurde, sondern beim Verdünnen mit Wasser bald auskrystallisierte. Aus Alkohol mit Wasser umkrystallisiert, schmilzt es bei 162.5–163°.

20.344 mg Sbst.: 0.733 ccm N (17°, 755 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N (335.32). Ber. N 4.18. Gef. N 4.21.

### 3. 3°-Benzoxyl-2°-phenyl-cyclopropan-1°-carbonsäure (Oxysäure Ia, Zers.-Pkt. 145–146°).

10 g Lacton Ia werden mit 7 ccm 10-proz. alkohol. Kali einige Minuten gekocht. Man verdünnt mit Wasser und neutralisiert die abgekühlte Lösung möglichst genau mit Schwefelsäure, um die Säure zu fällen. Man darf nicht längere Zeit in saurer Lösung stehen lassen, da die Oxysäure leicht Lacton Ia zurückbildet. Umkrystallisiert aus Alkohol und Wasser, schmilzt sie bei schnellem Erhitzen 145–146° unt. Zers., bei langsamem Erhitzen jedoch früher. Durch Kochen mit Methylalkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure wird das Lacton Ia bald zurückgebildet.

12.197 mg Sbst.: 33.478 mg CO<sub>2</sub>, 6.941 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (268.22). Ber. C 76.09, H 6.01. Gef. C 74.89, H 6.37.

Der Oxysäure-Ia-methylester (Schmp. 124–125°) wird durch Übergießen der Oxysäure Ia mit ätherischer Diazo-methan-Lösung gleich rein erhalten. Auch durch

<sup>18)</sup> Bartels, Ein Beitrag zur Kenntnis der Truxillsäuren, Dissertat., Rostock 1924.

Verestern mit Dimethylsulfat in Soda-Lösung ist er darstellbar, doch ist er stets mit Lacton Ia verunreinigt und kann auf Grund der Tatsache getrennt werden, daß die beim Eindunsten der ätherischen Lösung erhaltenen derben Krystalle des Lactons Ia beim Übergießen mit Äther viel schwerer gelöst werden als die feinen Nadeln des Esters. Die Trennung ist jedoch sehr zeitraubend.

Der Ester entfärbt brom-haltige Chloroform-Lösung erst in ca. 12 Stdn. Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit Eisessig wird schon eine größere Menge Lacton Ia zurückgebildet. Durch Erhitzen geht er in *trans-trans*- $\alpha$ ,  $\delta$ -Diphenyl- $\alpha$ ,  $\gamma$ -butadien über. Einmalige Destillation im Vakuum bewirkt nur eine teilweise Umsetzung.

14.563 mg Sbst.: 40.836 mg CO<sub>2</sub>, 8.324 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (282.23). Ber. C 76.56, H 6.43. Gef. C 76.50, H 6.40.

#### 4. 3<sup>n</sup>-Benzoyl-2<sup>e</sup>-phenyl-cyclopropan-1<sup>c</sup>-carbonsäure (Ketonsäure I, Schmp. 157—157.5<sup>0</sup>).

Methylester, Schmp. 115—116<sup>0</sup>: 2.7 g CrO<sub>3</sub> ( $\frac{8}{300}$  Mol.) werden in 50 ccm Eisessig heiß gelöst. Nach dem Abkühlen auf ca. 20<sup>0</sup> werden unter Kühlung 5.6 g Oxysäure-Ia-methylester ( $\frac{2}{100}$  Mol.) eingetragen. Nach 2 Tagen wird mit 100 ccm Wasser verdünnt und nach einiger Zeit filtriert. Das Produkt wird in Äther gelöst und mit Soda-Lösung durchgeschüttelt, die sehr geringe Mengen nicht näher untersuchter Säuren aufnimmt. Der Äther wird stark eingengt. Durch Zusatz von Petroläther werden 3.36 g bei 109 bis 111<sup>0</sup> schmelzender Keton-ester gewonnen. Die Mutterlauge enthält nur noch gelbe Schmierer. Durch Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther wird der Schmp. 115—116<sup>0</sup> erreicht. Wendet man nur die berechnete Menge CrO<sub>3</sub> an, so ist nach der Reaktion noch viel Oxy-ester vorhanden.

Der Körper reagiert weder mit Fehlingscher Lösung noch mit ammoniakalischer Silber-Lösung. Gegen soda-alkalische Permanganat-Lösung und gegen Brom in Chloroform ist er gleichfalls ziemlich beständig.

Um sicher zu entscheiden, ob ein Aldehyd oder Keton vorliegt, wurde versucht, 1 g des Körpers mit der berechneten Menge (0.36 g) CrO<sub>3</sub> in 20 ccm Eisessig zur Säure zu oxydieren. Nach 48 Stdn. war die Chromsäure verbraucht. Die Lösung wurde wie oben verarbeitet. Der Äther enthielt 0.8 g des Ausgangskörpers, während in der Soda-Lösung keine Säure gefunden wurde. Es liegt also ein Keton vor.

5.812 mg Sbst.: 16.441 mg CO<sub>2</sub>, 3.360 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (280.21). Ber. C 77.11, H 5.76. Gef. C 77.17, H 6.47.

Das Oxim des Ketonsäure-I-methylesters wird erhalten, wenn 0.35 g Keton-ester mit 0.35 g Hydroxylamin-Hydrochlorid und 15 ccm Alkohol ca. 18 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt werden. Die Lösung wird abgekühlt und längere Zeit stehen gelassen. Es fallen schöne Nadeln aus, die nach dem Filtrieren und Waschen mit Alkohol und Äther rein weiß sind. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigen sie den Schmp. 201—202<sup>0</sup>. Ausbeute 0.16 g reines Oxim.

8.373 mg Sbst.: 0.350 ccm N (21<sup>0</sup>, 763 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N (295.23). Ber. N 4.75. Gef. N 4.87.

Das Semicarbazon des Ketonsäure-I-methylesters entsteht beim Erwärmen eines Gemisches von 0.4 g Keton-ester, 0.5 g Semicarbazid-Hydrochlorid, 0.4 g Natriumacetat, 20 ccm Alkohol und 5 ccm Wasser während 15 Stdn. im Rohr im Wasserbade. Es scheidet sich eine geringe Menge Substanz aus, die in Alkohol, Äther und Wasser unlöslich ist, wohl Hydrazodicarbonyldiamid. Die mit Wasser verdünnte Lösung wird mit viel Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten scheidet der Äther Krystalle aus, die, mit etwas Äther abgewaschen, gegen 245—250<sup>0</sup> unscharf schmelzen. Nach 2-maligem Umkrystallisieren geht der Schmp. auf 253—255<sup>0</sup>. Eine weitere Reinigung war wegen Mangels an Substanz unmöglich.

2.369 mg Sbst.: 0.245 ccm N (23<sup>0</sup>, 755 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (337.28). Ber. N 12.46. Gef. N 11.85.

Die freie Benzoyl-phenyl-cyclopropan-carbonsäure (Keton-säure I) läßt sich aus dem Ester nur durch saure Verseifung erhalten, da durch Alkali Umlagerung zur Keton-säure IV eintritt. Der Methylester wird mit einer Mischung von 2 Tln. Eisessig und 1 Tl. Wasser, die pro ccm 1 Tropfen konz. Schwefelsäure enthält, versetzt und  $1/2$  Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Die Säure wird mit Wasser gefällt und mit Äther und Soda-Lösung geschüttelt. Der Äther enthält nur geringe Verunreinigungen. Die Soda-Lösung gibt beim Ansäuern die Säure, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser oder Äther-Petroläther bei  $157-157.5^{\circ}$  schmilzt. Sie ist ziemlich schwer löslich in Äther oder kaltem Alkohol. Wird sie einige Minuten mit alkohol. Kali gekocht, so lagert sie sich in die Keton-säure IV (Schmp.  $136-137^{\circ}$ , Nr. 12) um. Der Misch-Schmp. dieser beiden Säuren lag bei  $120-125^{\circ}$ . Die Keton-säure I entsteht auch aus Oxysäure Ib (Nr. 5); mit Diazo-methan liefert sie den obigen Ester vom Schmp.  $115-116^{\circ}$  zurück.

Die direkte Oxydation der Oxysäure Ia mit Chromsäure in Eisessig gibt nur geringe Mengen der Keton-säure I, da ein großer Teil der Säure das Lacton zurückbildet. Besser gelingt die Oxydation der Oxysäure Ib (Nr. 5) zur gleichen Keton-säure. Auch mit Permanganat in Soda-Lösung erzielt man keine befriedigenden Ausbeuten, da ein Gemisch von Oxysäure Ia, Keton-säure I und Keton-säure IV entsteht.

Ein Oxim der freien Keton-säure scheint sich noch schwerer zu bilden, als das des Methylesters. Bei einem in dieser Richtung angestellten Versuch wurde neben unveränderter Säure ein in Soda unlöslicher Körper gewonnen, der gegen  $185-190^{\circ}$  schmolz, aber nicht weiter untersucht wurde.

Wird die Keton-säure I mit Palladium-Bariumsulfat und Wasserstoff in Soda-Lösung geschüttelt, so nimmt sie in  $1/2$  Stde. 2 Wasserstoffatome auf. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther schmelzen die derben Nadeln bei  $172-173^{\circ}$  und geben mit synthetischer  $\alpha$ -Phenacyl-hydrozimtsäure<sup>9)</sup> keine Depression.

##### 5. Isomeres Lacton der 3<sup>c</sup>-Benzoxyl-2<sup>c</sup>-phenyl-cyclopropan-1<sup>c</sup>-carbonsäure (Lacton Ib und Oxysäure Ib).

Das Lacton Ib bildet sich neben den übrigen Lactonen leider nur in verschwindend geringer Menge, selbst bei der Verarbeitung großer Mengen (über 100 g)  $\gamma$ -Truxillamidsäure. Bei der Aufarbeitung der Lactone (s. Lacton Ia, Nr. 2) wurde es zur Oxysäure Ib aufgespalten, blieb als solche bei der Oxysäure IIb und war erst nach monatelangem Stehen wieder in das Lacton übergegangen, als welches es sich von der nicht lactonisierten Säure IIb trennen ließ. Aus Äther-Petroläther krystallisierte es in feinen, gegen Permanganat in Alkohol beständigen Nadeln von noch nicht ganz scharfem Schmp.  $167^{\circ}$ . Es schmilzt am höchsten von allen hier erhaltenen Lactonen.

Durch kurzes Kochen mit alkohol. Kali ließ es sich zur Oxysäure Ib aufspalten. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt; doch haben wir die Säure wegen zu geringer Menge nicht näher untersuchen können, da uns am meisten an der Kenntnis der daraus entstehenden Keton-säure lag. Durch Kochen mit Chromsäure und Eisessig entstand Keton-säure I, die bei  $154^{\circ}$  schmolz und durch Misch-Schmp. ( $156-157^{\circ}$ ) mit Keton-säure I (Nr. 4) identifiziert wurde. Durch den Übergang in die gleiche Keton-säure I war das Lacton Ib als selbständiges, neues Individuum charakterisiert.

6. Lacton der 3<sup>c</sup>-Benzoxyl-2<sup>t</sup>-phenyl-cyclopropan-1<sup>c</sup>-carbonsäure  
(Lacton IIa, Schmp. 120—121°).

Das Lacton IIa wurde zunächst im Gemisch mit Lacton Ia als ein bei 100—101° schmelzender, scheinbar einheitlicher Körper gewonnen (vergl. Nr. 2). Löst man das Gemisch in 2 Tln. Petroläther und 1 Tl. Äther auf und läßt langsam eindunsten, so scheiden sich neben nadelförmigen auch tafelförmige Krystalle (Lacton Ia) aus. Die Nadeln lassen sich durch etwas Äther-Petroläther schnell weglösen, die dicken Tafeln bleiben zurück. Bei Wiederholung des Verfahrens läßt sich so Lacton IIa rein vom Schmp. 120 bis 121° gewinnen, doch ist das Verfahren langwierig. Besser verfährt man, wenn man darin das Lacton Ia in Oxysäure IIIa (s. Nr. 10) umlagert. Man säuert die gewonnene alkalische Lösung stark mit Salzsäure an und läßt ca. 2 Tage stehen. Oxysäure IIa wird durch das Kali nicht umgelagert und bildet beim Stehen in der sauren Lösung Lacton IIa zurück, während Oxysäure IIIa durch die Säure nicht verändert wird. Mittels Äthers und Soda-Lösung werden Säure und Lacton getrennt. Der Äther hinterläßt beim Verdunsten fast reines Lacton IIa. Mit etwas Lacton Ia gemischt, sinkt der Schmelzpunkt des Lactons IIa auf ca. 100°. Ebenso erhält man eine Depression mit Lacton IIb (Nr. 9). Das Lacton ist beständig gegen Kaliumpermanganat in Alkohol und auch beständig gegen brom-haltiges Chloroform.

Destilliert man das obige Gemisch, das bei 100—101° schmilzt, im Vakuum, so zersetzt sich das Lacton Ia zum  $\alpha$ ,  $\delta$ -Diphenyl-butadien (Nr. 13), während das Lacton IIa unverändert übergeht. Der Kohlenwasserstoff läßt sich durch Alkohol und Wasser leichter vom Lacton IIa trennen als das Lacton Ia.

10.153 mg Sbst.: 30.303 mg CO<sub>2</sub>, 5.029 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (250.2). Ber. C 81.57, H 5.64. Gef. C 81.42, H 5.54.

7. 3<sup>c</sup>-Benzoxyl-2<sup>t</sup>-phenyl-cyclopropan-1<sup>c</sup>-carbonsäure  
(Oxysäure IIa, Schmp. 122° unter Aufschäumen).

Verseift man das Lacton IIa mit alkohol. Kali, so erhält man beim Ausfällen mit Wasser und Säure die in Soda lösliche Oxysäure. Sie wird aus Alkohol und Wasser krystallisiert. Eine Mischprobe mit Lacton IIa schmilzt bei 110°. 1 Min. mit Essigsäure-anhydrid erwärmt, liefert sie Lacton IIa zurück.

Der zugehörige Oxysäure-IIa-methylester (Schmp. 73—74°) wird durch Übergießen der Oxysäure IIa mit ätherischer Diazo-methan-Lösung erhalten. Der Ester krystallisiert aus Petroläther-Äther in büschelförmigen Krystallen. Er ist, in Chloroform gelöst, beständig gegen Brom. Mittels Dimethylsulfats wird kein Ester, sondern Lacton IIa zurückgewonnen.

10.594 mg Sbst. (Ester): 29.518 mg CO<sub>2</sub>, 6.232 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (282.23). Ber. C 76.56, H 6.43. Gef. C 76.01, H 6.59.

Das Piperidid der Oxysäure IIa (Schmp. 132—133°) entsteht beim 4-stdg. Erhitzen von Lacton IIa im Rohr auf 175—190° mit Piperidin. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther und verd. Salzsäure geschüttelt. Der Äther wird durch Soda-Lösung von Spuren eventuell gebildeter Säuren befreit. Beim Eindunsten des Äthers scheiden sich viereckige Krystalle aus, die bei 132—133° schmelzen.

14.245 mg Sbst.: 0.55 ccm N (24°, 758 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N (335.32). Ber. N 4.18. Gef. N 4.42.



8. 3<sup>c</sup>-Benzoyl-2<sup>t</sup>-phenyl-cyclopropan-1<sup>c</sup>-carbonsäure  
(Ketonsäure II, Schmp. 174—175<sup>0</sup>).

0.3 g Oxysäure-IIa-methylester werden mit der doppelten berechneten Menge (0.145 g) CrO<sub>3</sub> und einigen ccm Eisessig langsam erwärmt, bis die Lösung rein grün gefärbt ist. Mit Wasser wird ein bald erstarrendes Öl gefällt. Aus Äther-Petroläther umkrystallisiert, schmilzt der Körper bei 92<sup>0</sup>. Durch Misch-Schmp. erweist er sich als mit dem von Hrn. Buschmann aus Oxysäure-IIb-methylester (s. Nr. 9) nach derselben Vorschrift erhaltenen Keton vom Schmp. 93<sup>0</sup> identisch.

6.460 g Sbst.: 18.267 mg CO<sub>2</sub>, 3.466 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (280.21). Ber. C 77.11, H 5.76. Gef. C 77.14, H 6.00.

Die freie Ketonsäure II erhält man, wenn man den Ketonsäure-II-methylester durch 1/2-stdg. Erwärmen mit einem Gemisch von 4 ccm Eisessig, 1 ccm Wasser und 5 Tropfen konz. Schwefelsäure verseift. Man fällt mit Wasser, nimmt in Äther auf, schüttelt den Äther mit Soda-Lösung und säuert diese an. Es fällt die Ketonsäure II fast rein vom Schmp. 168 bis 172<sup>0</sup> aus. Durch Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther steigt der Schmp. auf 174—175<sup>0</sup>. Die Säure ist mit der von Kohler und Steele<sup>5)</sup> erhaltenen (Schmp. 176<sup>0</sup>) identisch, wie sich auch daraus ergibt, daß sie bei der Überführung in den Äthylester mittels Soda und Diäthylsulfats den dort beschriebenen Ester vom Schmp. 103<sup>0</sup> lieferte. Beim Verseifen dieses Esters haben die amerikanischen Autoren neben der obigen Säure auch das Umlagerungsprodukt vom Schmp. 153—154<sup>0</sup> (Ketonsäure III) erhalten, dessen völlige Reinigung ihnen nicht gelang.

9. Isomere 3<sup>c</sup>-Benzoxyl-2<sup>t</sup>-phenyl-cyclopropan-1<sup>c</sup>-carbonsäure  
und deren Lacton (Lacton IIb, Schmp. 112<sup>0</sup>).

Die Oxysäure IIb, die als Nebenprodukt bei der Herstellung des Lactons Ia (s. Nr. 2) erhalten wird, ist identisch mit der von Stoermer und Schmidt<sup>19)</sup> bereits beim Abbau der ε-Truxillamidsäure gewonnenen und damals noch als Diphenyl-oxy-cyclobutan-carbonsäure bezeichneten Substanz, wie durch Misch-Schmp. und Darstellung des Lactons bewiesen wurde. Sie schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 158<sup>0</sup> unt. Zers., bei schnellem Erhitzen bei 170<sup>0</sup> unter Aufschäumen.

Ihr Methylester entsteht beim Übergießen der Säure mit ätherischer Diazomethan-Lösung. Die aus Methanol und Wasser umkrystallisierten Nadeln schmelzen bei 86—87<sup>0</sup>.

Das Lacton IIb (Schmp. 112<sup>0</sup>) wird durch Kochen der Oxysäure mit Essigsäure-anhydrid in einigen Minuten erhalten. Das Essigsäure-anhydrid zersetzt man durch Wasser und krystallisiert das ausgeschiedene Lacton aus Äther-Petroläther oder aus Alkohol und Wasser um. Es gibt mit dem Lacton, das sich aus der Oxysäure von Schmidt herstellen ließ, keine Depression.

8.590 mg Sbst.: 25.751 mg CO<sub>2</sub>, 4.682 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (250.2). Ber. C 81.57, H 5.64. Gef. C 81.78, H 6.10.

Das gleiche Lacton entsteht auch beim Abbau der β-Truxinsäure nach Hrn. Dr. Pansegrau (s. unten).

<sup>19)</sup> Stoermer und Schmidt, B. 58, 2717 [1925].

10. 3<sup>t</sup>-Benzoxyl-2<sup>t</sup>-phenyl-cyclopropan-1<sup>c</sup>-carbonsäure  
(Oxy-säure IIIa, Zers.-Pkt. 185—186°).

I. Durch Umlagerung aus Lacton Ia: Lacton Ia wird ca. 1 Stde. mit mindestens 50-proz. alkohol. Kali gekocht und dabei soweit eingedunstet, bis in der Hitze eine feste Krystallmasse entsteht. Nach dem Abkühlen wird in Wasser gelöst. Nimmt man wenig Wasser, so scheidet sich nach anfänglicher Lösung das in der Kälte schwerlösliche Kaliumsalz aus. Durch Salzsäure wird aus der Lösung bzw. dem Salz die Säure gewonnen. Umkrystallisiert aus Alkohol und Wasser, schmilzt sie bei 185—186° unter starkem Aufschäumen und Bildung von  $\alpha$ ,  $\delta$ -Diphenyl-butadien (Schmp. 151° bis 152° und Misch-Schmp.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Äther und in Chloroform. Über 24 Stdn. beständig gegen Brom in Chloroform. Kurze Zeit mit Essigsäure-anhydrid erwärmt, wird die Säure unverändert zurückgewonnen.

7.036 mg Stbst.: 19.627 mg CO<sub>2</sub>, 4.170 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (268.22). Ber. C 76.09, H 6.01. Gef. C 76.10, H 6.63.

2. Aus  $\alpha$ -Truxillamidsäure (über die entsprechende Aminosäure<sup>20</sup>):  $\alpha$ -Aminosäure wurde in verd. Schwefelsäure gelöst und mit Natriumnitrit versetzt. Neben Schmierem wurde auch Oxysäure IIIa vom Schmp. 185° erhalten. Ein Misch-Schmp. mit der durch Umlagerung erhaltenen Säure zeigte keine Depression.

Der Methylester der Oxysäure IIIa entsteht beim Übergießen der Säure mit ätherischer Diazo-methan-Lösung; die Lösung wird eingeeengt und mit Petroläther gefällt. Umkrystallisiert aus Äther-Petroläther, schmilzt der Ester bei 75—76°. Er ist sehr leicht löslich in Äther und in Chloroform und über 24 Stdn. beständig gegen Brom in Chloroform. Ein Gemisch mit Oxysäure-IIa-methylester (Schmp. 71—72°) begann bei 53° zu schmelzen.

7.014 mg Stbst.: 19.671 mg CO<sub>2</sub>, 4.433 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (282.23). Ber. C 76.56, H 6.43. Gef. C 76.51, H 7.07.

II. 3<sup>t</sup>-Benzoyl-2<sup>t</sup>-phenyl-cyclopropan-1<sup>c</sup>-carbonsäure  
(Ketonsäure III, Schmp. 153—154°).

0.7 g Oxy-säure IIIa, 0.2 g Chromsäure und 10 ccm Eisessig werden kurze Zeit erwärmt. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt und abfiltriert. Durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol und Trocknen im Exsiccator geht der Schmp. auf 153—154° hinauf. Der Misch-Schmp. mit Ketonsäure I (Schmp. 157—157.5°) liegt bei 130°. 5 Min. Kochen mit 10-proz. alkohol. Kali verändert die Säure kaum. Sie liefert dagegen Schmierem, wenn man sie 10 Min. mit 50-proz. alkohol. Kali kocht. Identisch mit der Säure von Kohler<sup>5</sup>) vom Schmp. 147—150° (s. auch d. Ester).

6.836 mg Stbst.: 19.215 mg CO<sub>2</sub>, 3.540 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (266.20). Ber. C 76.70, H 5.30. Gef. C 76.68, H 5.80.

Der Methylester der Ketonsäure III wird direkt erhalten, wenn 0.1 g Oxysäure-III-methylester (Schmp. 75—76°) mit 0.05 g Chromsäure und 2 ccm Eisessig langsam zum Sieden erhitzt wird, bis die Lösung rein grün geworden ist. Dann wird mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wird 2-mal mit Wasser und dann mit Soda-Lösung

<sup>20</sup>) Über diese von Bartels (loc. cit.) zuerst erhaltene Säure wird später berichtet werden.

geschüttelt. Aus der Soda-Lösung fällt beim Ansäuern nichts aus. Der Äther wird, wenn er fast verdunstet ist, mit viel Petroläther versetzt. Beim Verdunsten scheiden sich Krystalle ab, die nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther bei 66–67° schmelzen. Sehr leicht löslich in Äther und in Chloroform, löslich in Petroläther. Beständig gegen Brom in Chloroform.

Mittels Diazo-methans wird aus Ketonsäure III derselbe bei 66–67° schmelzende Ester erhalten, was durch Misch-Schmp. erwiesen ist. Mit dem Keton-ester IV (Schmp. 67–67.5°) gemischt, sinkt der Schmp. auf 50–54°; sie sind also sicher verschieden.

8.515 mg Sbst.: 23.980 mg CO<sub>2</sub>, 4.419 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (280.21). Ber. C 77.11, H 5.76. Gef. C 76.83, H 5.81.

Auffallenderweise schmilzt der schon von Kohler und Steele<sup>21)</sup> dargestellte Äthylester der Ketonsäure höher als der Methylester, wovon wir uns auch überzeugt haben.

Man läßt die Ketonsäure III bei Zimmer-Temperatur einen Tag mit Alkohol, der pro ccm einen Tropfen konz. Schwefelsäure enthält, stehen, verdünnt mit Wasser und trennt mittels Äthers und Soda-Lösung etwas unveränderte Säure vom gebildeten Ester. Aus Äther-Petroläther werden ziemlich derbe, glänzende Krystalle vom Schmp. 93–94° erhalten.

Reduziert man die Ketonsäure III mittels Wasserstoffs und Palladium-Bariumsulfats, so entsteht leicht die  $\alpha$ -Phenacyl-hydrozimtsäure (IX)<sup>9)</sup> vom Schmp. 172–173°, aus welcher mit Methanol und Salzsäure leicht ihr Methylester (Schmp. 70°) erhalten wird. Die Misch-Schmelzpunkte mit synthetisch hergestellter Säure und ihrem Ester ergaben keine Depression.

Reduziert man nach Kohler und Steele den Äthylester der Ketonsäure III durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit Zinkstaub und Eisessig, filtriert und verseift das ausgefallte Reaktionsprodukt mit alkoholischem Kali, so läßt sich die erhaltene Säure durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol in  $\alpha$ -Phenacyl-hydrozimtsäure und  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl-*n*-buttersäure (X) ( $\beta$ -Phenacyl-hydrozimtsäure) vom Schmp. 156° zerlegen. Die Identität der letzteren Säure ergab sich durch Vergleich mit der nach Vorländer<sup>10)</sup> synthetisch gewonnenen Verbindung.

## 12. 3'-Benzoyl-2<sup>c</sup>-phenyl-cyclopropan-1<sup>c</sup>-carbonsäure (Ketonsäure IV, Schmp. 136–137°).

1 g des Methylesters der Ketonsäure I wird 1 Min. mit alkohol. Kali gekocht. Die rotbraune Lösung bleibt auf Zusatz von Wasser klar. Nach dem Abkühlen wird die Ketonsäure durch Salzsäure gefällt und aus Äther-Petroläther krystallisiert. Es werden weiße, harte, bei 136–137° schmelzende Krystalle gewonnen, die gegen Brom in Chloroform beständig sind. 1-stdg. Kochen mit Pyridin lagert die Säure IV nicht um, ebenso nicht  $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen mit 4 ccm Eisessig, 1.5 ccm Wasser und 6 Tropfen konz. Schwefelsäure. Weder Fehlingsche Lösung, noch ammoniakalische Silberlösung werden durch sie reduziert.

8.128 mg Sbst.: 22.986 mg CO<sub>2</sub>, 3.746 mg H<sub>2</sub>O. — 5.603 mg Sbst.: 15.818 mg CO<sub>2</sub>, 2.694 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (266.20). Ber. C 76.70, H 5.30. Gef. C 77.15, 77.02, H 5.15, 5.38.

<sup>21)</sup> Kohler und Steele, Journ. chem. Soc. London **41**, 1093–1105 [1919]; C. **1919**, III 793.

Die Säure gibt mit ätherischer Diazo-methan-Lösung einen bei 66—67.5° schmelzenden Ester. Der Misch-Schmp. mit Ketonsäure-I-methylester (Schmp. 115° bis 116°) liegt bei 62°. Der Ester ist 24 Stdn. beständig gegen Brom in Chloroform.

Das Oxim der Ketonsäure entsteht bei 1½-stdg. Kochen von 0.3 g Ketonsäure IV mit 6 ccm Alkohol, 2 ccm Wasser und 1 g Hydroxylamin-Chlorhydrat. Durch Wasser wird ein Öl gefällt, das in Äther aufgenommen wird. Der Äther wird mit Soda-Lösung geschüttelt. Die Soda-Lösung wird angesäuert und wieder mit Äther geschüttelt. Beim Einengen des Äthers und Zusetzen von Petroläther scheiden sich bei 166—167° schmelzende Krystalle aus.

0.508 mg Sbst.: 0.375 ccm N (10°, 753 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N (281.23). Ber. N 4.99. Gef. N 4.71.

Reduziert man die Ketonsäure IV mittels Wasserstoffs und Palladium-Bariumsulfats, so entsteht gleichfalls α-Phenacyl-hydrozimtsäure vom Schmp. 172—173°, die mit Diazo-methan den zugehörigen Ester (Schmp. 70°) ergab. Durch ¼-stdg. Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid liefert das Spaltungsprodukt das schon von Thiele<sup>22)</sup> dargestellte 1-Benzyl-3-phenyl-β-crotonlacton vom Schmp. 102°.

Analyse der Phenacyl-hydrozimtsäure: 10.564 mg Sbst.: 29.376 mg CO<sub>2</sub>, 5.975 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (268.22). Ber. C 76.09, H 6.01. Gef. C 75.85, H 6.33.

### 13. *trans, trans*-α, δ-Diphenyl-α, γ-butadien (Schmp. 152—153°, V).

Dieser Kohlenwasserstoff entsteht bei der Destillation der Lactone Ia (s. Nr. 6) und II b, durch Erhitzen des Methylesters der Oxy-säure Ia, beim Schmelzen von Oxy-säure III a und bei der Darstellung des gebromten Esters (s. Nr. 15) in fluorescierenden, weißen Blättchen. Die Identität ergab sich durch Vergleich mit dem synthetisch nach Thiele<sup>22)</sup> hergestellten Produkt und durch Überführung in das Dibromid<sup>23)</sup> und Tetrabromid<sup>24)</sup>. Letzteres wurde auch als Nebenprodukt bei der Gewinnung von Lacton Ia beobachtet; es krystallisiert aus Eisessig in feinen Nadeln und schmilzt dann unter Verkohlung bei 251°. In Aceton gelöst, geht es durch Zinkstaub in das α, δ-Diphenyl-butadien (Schmp. 151—152°)<sup>24)</sup> über. Das synthetisch hergestellte Tetrabromid schmolz bei 252° unter Verkohlung. Eine Mischung beider Substanzen schmilzt unverändert.

18.093 mg Sbst.: 24.880 mg CO<sub>2</sub>, 4.632 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>4</sub> (525.87). Ber. C 36.53, H 2.68. Gef. C 37.51, H 2.87.

### 14. 1-Benzal-3-phenyl-isocrotonlacton (Schmp. 152°, XI).

Destilliert man die nicht krystallisierenden Rückstände, die bei der Darstellung des Lactons Ia anfallen, im Vakuum, so erhält man ein Öl, aus dem sich nach Zusatz von etwas Äther gelb gefärbte Blättchen ausscheiden. Durch fraktionierte Krystallisation können daraus gelbe Nadeln des 1-Benzal-3-phenyl-crotonlactons und weiße Blättchen des *trans, trans*-α, δ-Diphenyl-butadiens (Nr. 13) gewonnen werden. Das so erhaltene Lacton wurde mit synthetisch hergestelltem Lacton<sup>25)</sup> durch Misch-Schmp. verglichen. Durch Kochen mit alkohol. Kali wurde eine Säure erhalten.

11.197 mg Sbst.: 33.675 mg CO<sub>2</sub>, 5.254 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (248.2). Ber. C 82.26, H 4.87. Gef. C 82.05, H 5.25.

<sup>22)</sup> Thiele, A. **306**, 198 [1899].

<sup>23)</sup> A. **306**, 199 [1899].

<sup>24)</sup> Straus, A. **342**, 240 [1905].

<sup>25)</sup> Thiele, A. **306**, 157 [1899].

## 15. Bromierung des Esters der Oxysäure Ia (VII?).

2.82 g ( $\frac{1}{100}$  Mol.) Oxysäure-Ia-methylester werden in etwas Äther suspendiert und mit 4.31 g ( $\frac{1}{100}$  Mol.) Phosphorpentabromid versetzt. Man rührt, bis das Phosphorpentabromid und der Oxy-ester verschwunden sind. Der Äther und das gebildete Phosphoroxobromid werden im Vakuum-Exsiccator verjagt. Allmählich scheiden sich Krystalle ab, die, mit etwas Äther versetzt, abfiltriert werden. Aus dem Filtrat lassen sich weitere Mengen gewinnen. Das Rohprodukt schmilzt bei  $128^{\circ}$  und wiegt 2.16 g, entspr. ca. 63% d. Th. Aus Alkohol und Wasser krystallisiert, schmilzt der Ester bei  $131-132^{\circ}$ . Er ist gegen Kaliumpermanganat in Alkohol beständig, entfärbt aber brom-haltiges Chloroform in  $\frac{1}{2}-1$  Stde.

Nicht immer ging die Bromierung des Oxyesters glatt. Als etwa 11 g bromiert werden sollten, fand sich neben etwas gebromtem Ester auch noch das *trans-trans*- $\alpha, \delta$ -Diphenyl- $\alpha, \gamma$ -butadien (Nr. 13). Ein Gemisch von beiden ließ sich äußerst schwer trennen. Will man den Kohlenwasserstoff gewinnen, so kann man das Gemisch mit alkohol. Kali behandeln. Beim Verdünnen mit Wasser fällt der Kohlenwasserstoff aus, während die  $\alpha$ -Benzal- $\gamma$ -phenyl-isocrotonsäure in Lösung bleibt.

10.194 mg Sbst.: 23.387 mg  $\text{CO}_2$ , 4.641 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Br}$  (345.15). Ber. C 62.61, H 4.97. Gef. C 62.59, H 5.09.

Verseift man den gebromten Ester mit alkohol. Kali, so wird die  $\alpha, \beta$ -Dibenzal-propionsäure ( $\alpha$ -Benzal- $\gamma$ -phenyl-isocrotonsäure, VI) vom Schmp.  $169-170^{\circ}$  erhalten. Sie wurde auch synthetisch hergestellt<sup>26)</sup>, zeigte denselben Schmp. und verursachte keine Schmp.-Depression. Beide Säuren wurden nach Thiele<sup>27)</sup> mit Natrium-amalgam reduziert und gaben die  $\alpha$ -Benzyl- $\gamma$ -phenyl-isocrotonsäure vom Schmp.  $125-126^{\circ}$ .

Durch Reduktion mit Aluminium-amalgam geht der gebromte Ester in einen öligen, brom-freien Ester über, der nach dem Verseifen mit alkohol. Kali die  $\alpha$ -Benzyl- $\gamma$ -phenyl-isocrotonsäure vom Schmp.  $125^{\circ}$  bis  $126^{\circ}$  liefert, was durch Misch-Schmp. mit der nach Thiele<sup>27)</sup> synthetisch erhaltenen Säure und durch katalytische Reduktion mit Palladium-Bariumsulfat zur  $\alpha, \delta$ -Diphenyl-butan- $\beta$ -carbonsäure vom Schmp.  $55-57^{\circ}$  erwiesen ist. Auch diese letztere Säure<sup>28)</sup> wurde synthetisch hergestellt und durch Misch-Schmp. mit obiger Säure verglichen.

Durch katalytische Reduktion mit Palladium-Bariumsulfat in Alkohol geht der gebromte Ester gleich in einen öligen Ester über, der durch Verseifung mit alkoholischem Kali  $\alpha, \delta$ -Diphenyl-butan- $\beta$ -carbonsäure liefert. Die Säure bleibt leicht ölig, kann aber durch Impfen mit der vorher erhaltenen Säure rasch zur Krystallisation gebracht werden.

B. Der Abbau der  $\beta$ -Truxinsäure.

(Bearbeitet von Dr. E. Pansegrau.)

Während die Einwirkung von salpetriger Säure auf  $\beta$ -Truxin-amidsäure<sup>29)</sup> nicht zu wohldefinierten Produkten führte, gelang es verhältnismäßig leicht, mit Hilfe von Nitrosylbromid in ätherischer Lösung bei tiefer Temperatur gut charakterisierte Abbauderivate zu isolieren. Der Verlauf war insofern anders als bei der  $\gamma$ -Truxillsäure, als hier nur ein ein-

<sup>26)</sup> Thiele, A. **306**, 154 [1899].

<sup>27)</sup> Thiele, A. **306**, 230 [1899].

<sup>28)</sup> Rupe, A. **395**, 116 [1913].

<sup>29)</sup> Dargestellt nach Stoermer und Lachmann, B. **59**, 646 [1926].

ziges Lacton auftrat, das sich als identisch erwies mit dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen Lacton IIb. Neben diesem in überwiegender Menge entstehenden Körper fanden sich die zugehörige Oxysäure IIb und deren Bromwasserstoff-Ester, dessen Zugehörigkeit zu dem Lacton sich aus dem mit Soda-Lösung spielend leicht erfolgenden Übergang in diese Substanz ergab. In kleiner Menge wurde in den Rückständen von der Aufarbeitung wieder der Kohlenwasserstoff  $\alpha, \delta$ -Diphenyl-butadien und das gelbe Benzal-phenyl-isocrotonlacton gefunden. Bei dem Versuch, das Brom in der gesättigten bromierten Säure durch Wasserstoff zu ersetzen, entstand, selbst mit den verschiedenartigsten Reduktionsmitteln, stets eine ungesättigte Säure, deren Schmp.  $125.5^{\circ}$  auf die auch im ersten Teil gelegentlich erhaltene  $\alpha$ -Benzyl- $\gamma$ -phenyl-isocrotonsäure ( $125-126^{\circ}$ ) hinzudeuten schien, und deren Entstehung sich gut mit der Formel der gebromten Säure hätte in Einklang bringen lassen. Die Mischprobe bewies aber völlige Verschiedenheit, und wir enthalten uns vorläufig aller mutmaßlichen Formeln.

2<sup>t</sup>,3<sup>t</sup>-Diphenyl-4<sup>c</sup>-amino-cyclobutan-1<sup>c</sup>-carbonsäure.

15 g  $\beta$ -Truxinamidsäure werden mit 205 ccm frisch bereiteter  $n/2$ -Natriumhypochlorit-Lösung bei  $38^{\circ}$  unter ständigem Schütteln in Reaktion gebracht, wozu etwa 2 Stdn. erforderlich sind. Bei der Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes der Amidsäure ist das Ende des Versuchs leicht am Verschwinden des Salzes zu erkennen; das der Aminosäure ist leicht löslich. Die Temperatur soll nicht viel unter  $38^{\circ}$  sinken und auch nicht über  $40^{\circ}$  steigen, da sonst viel schmierige Nebenprodukte entstehen. Man kühlt dann ab, filtriert von geringen Mengen truxinamidsauren Natriums ab, neutralisiert die stark alkalische Lösung fast mit Salzsäure und fällt die Aminosäure durch einen starken Kohlensäure-Strom vollständig aus. Die Ausbeute beträgt 10.8 g, d. i. 80% d. Th. Zur Reinigung löst man die Aminosäure kalt in möglichst wenig ganz verd. Salzsäure, wobei alles klar in Lösung gehen soll; nötigenfalls wird durch Tierkohle Klärung herbeigeführt. Bei vorsichtigem Neutralisieren mit verd. Soda-Lösung fällt die Aminosäure krystallinisch aus, Schmp.  $161^{\circ}$  unter Aufschäumen. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform, schwer in Aceton, leicht in Essigsäure und sehr verd. Mineralsäuren. Stärkere Salzsäure fällt ein schwer lösliches Hydrochlorid, und ebenso verhält sich Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure.

0.145 g Sbst.: 0.4041 g CO<sub>2</sub>, 0.0892 g H<sub>2</sub>O. — 0.0883 g Sbst.: 4.04 ccm N ( $17^{\circ}$ , 748 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N (267). Ber. C 76.4, H 6.4, N 5.2. Gef. C 76.0, H 6.2, N 5.2.

Durch kurzes Aufkochen mit Essigsäure-anhydrid geht die Aminosäure in eine Acetyl-aminosäure über, die, aus Eisessig umkrystallisiert, bei  $194^{\circ}$  ohne Aufschäumen schmilzt und in Äther schwer löslich ist.

0.1030 g Sbst.: 3.87 ccm N ( $16^{\circ}$ , 750 mm). — C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N (309). Ber. N 4.5. Gef. N 4.3.

Diazo-methan führt die Acetylverbindung in einen aus verd. Methanol in Blättchen krystallisierenden Ester vom Schmp.  $127-128^{\circ}$  über, während die nicht acetylierte Aminosäure so nur ein ganz unscharf zwischen  $60^{\circ}$  und  $80^{\circ}$  schmelzendes Produkt ergab, das wohl z. T. auch am Stickstoff methyliert war.

Ganz auffallend schwierig war es, die Aminosäure durch Methanol und Salzsäure in einen Methyl ester überzuführen. Der hierbei gewonnene Körper bestand nur einige Male zum kleinen Teil aus dem (säure-löslichen) Ester, zum größten Teile aus einem

in Säuren und Soda unlöslichen Stoff vom Schmp. 161°. Der Aminosäure-methylester ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Alkohol und Benzol, Schmp. 64°.

30.5 mg Subst.: 0.99 ccm N (15°, 760 mm). —  $C_{18}H_{19}O_2N$  (281). Ber. N 4.9. Gef. N 4.8.

Die in organischen Lösungsmitteln schwerer lösliche, indifferente Substanz scheint ein gemischtes Anhydrid der Aminosäure und vielleicht der ihr entsprechenden Oxysäure zu sein, löst sich in alkohol. Kali, wird aber durch Säuren daraus wieder unverändert abgeschieden.

20.563 mg Subst.: 0.43 ccm N (15°, 744 mm). — 42.330 mg Subst.: 0.98 ccm N (15°, 750 mm). — Mol.-Gew.-Best. 0.0422 g in 11.8 g Benzol: Sdp.-Erhöhung 0.02°.

$C_{34}H_{29}O_3N$ . Ber. N 2.8, Mol.-Gew. 499. Gef. N 2.6, 2.66, Mol.-Gew. 477.

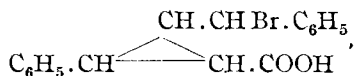
Zuweilen entsteht auch noch eine bei 180° schmelzende Verbindung, aus der durch Salzsäure das Anhydrid (161°) sich zu bilden scheint. Aus der Aminosäure durch Schmelzen ein Lactam zu erhalten, ist nicht gelungen.

Lacton der 3<sup>c</sup>-Benzoxy-1-2<sup>t</sup>-phenyl-cyclopropan-1<sup>c</sup>-carbonsäure  
(Oxy-säure IIb) und 3<sup>c</sup>- $\alpha$ -Brombenzyl-2<sup>t</sup>-phenyl-cyclopropan-  
1<sup>c</sup>-carbonsäure.

Man löst 7 g Brom in 50 ccm Äther, leitet bei  $-5^{\circ}$  bis  $-8^{\circ}$  einen lebhaften Strom von Stickoxyd bis zur Sättigung ein und fügt diese Lösung zu 6 g mit Äther überschichteter und ebenfalls auf  $-5^{\circ}$  bis  $-8^{\circ}$  abgekühlter Aminosäure in 3 Portionen hinzu, wobei die Temperatur nicht über  $-5^{\circ}$  steigen soll. Außerdem fügt man noch ca. 4 ccm Bromwasserstoffsäure (von 48%) in 3 Anteilen hinzu. Unter mäßiger Gas-Entwicklung geht die Aminosäure in  $1\frac{1}{2}$ –3 Stdn. in Lösung, worauf die ätherische Lösung bis zur Entfärbung mit schwefliger Säure geschüttelt wird. Man hebt sie ab, trocknet und verdunstet den Äther im Vakuum. Die Trennung der 3 Hauptprodukte der Reaktion gelingt auf Grund der Tatsache, daß die Oxysäure in Benzol schwer löslich, die Bromsäure und das Lacton darin leicht, aber verschieden schwer löslich sind in Ligroin. Man behandelt also den Äther-Rückstand zunächst mit wenig kaltem Benzol, wobei die Oxysäure zurückbleibt, fällt dann die Benzol-Lösung mit wenig Ligroin, das den Rest der Oxysäure und wenig Bromsäure zur Ausscheidung bringt. Weiterer Ligroin-Zusatz fällt alsdann fast reine Bromsäure, schließlich krystallisiert auf Zugabe von Petroläther das Lacton. Etwaige Gemische müssen auf demselben Wege durch weitere Fraktionierung gereinigt werden. Etwaige schmierige, braune Beimengungen des Lactons können durch wenig kalten Alkohol herausgelöst werden. Die Eigenschaften der Oxysäure und des Lactons stimmen ganz mit den schon beschriebenen (s. I. Teil, Nr. 9) überein.

Verzichtet man auf die Isolierung der Bromsäure, so kann der obige Äther-Rückstand direkt mit Soda-Lösung behandelt werden, welche die gebromte Säure in das Lacton verwandelt. Es ist aber, um die Beimengung von ungesättigten und schmierigen Substanzen zu vermeiden, zweckmäßig, das Reaktionsgemisch vor der Behandlung mit Soda durch Umkrystallisieren aus Benzol + Ligroin + Petroläther von ihnen zu befreien. Aus den Mutterlaugen wurde dann gelegentlich durch Behandeln mit Alkohol das  $\alpha, \delta$ -Diphenyl-butadien (Schmp. 152°) isoliert, sowie das durch seine gelbe Farbe sich verratende  $\alpha$ -Benzal- $\gamma$ -phenyl-isocrotonlacton.

Die 3- $\alpha$ -Brombenzyl-2-phenyl-cyclopropan-carbonsäure,



krystallisiert aus Benzol + Ligroin in verfilzten, spitzen Nadeln vom Schmp. 167°.

0.10 g Sbst.: 0.0587 g AgBr. —  $C_{17}H_{15}O_2Br$  (331). Ber. Br 24.2. Gef. Br 25.1.

Durch Behandeln mit Methanol und Salzsäure entsteht der in kleinen Prismen krystallisierende Methylester vom Schmp. 112°, der mit dem ebenso schmelzenden Lacton eine starke Depression gibt.

0.0852 g Sbst.: 0.0470 g AgBr. —  $C_{18}H_{17}O_2Br$  (344.96). Ber. Br 23.2. Gef. Br 23.5.

Er ist gegen kalte Soda-Lösung und gegen Ammoniak beständig; auch läßt er sich aus dem Oxysäure-methylester durch vorsichtigen Umsatz mit der berechneten Menge  $PBr_3$  erhalten. Die freie bromierte Säure gibt mit Soda-Lösung schon bei Zimmer-Temperatur sehr leicht das Lacton; sie ist in Aceton gegen Permanganat beständig.

Bezüglich der schon beschriebenen Oxysäure IIb (s. I. Teil, Nr. 9) ist noch hinzuzufügen, daß sie sich durch Methanol und Salzsäure nur zum Teil esterifizieren läßt; daneben wird immer Lacton gebildet. In geringerem Maße ist dies bei der Einwirkung von Dimethylsulfat und Soda der Fall; am sichersten erhält man den Ester mit Hilfe von Diazo-methan. Er bildet, aus Äther-Petroläther krystallisiert, große, derbe Krystalle vom Schmp. 86—87°.

Die Analyse der Oxy-säure ergab: 0.0833 g Sbst.: 0.2337 g  $CO_2$ , 0.0443 g  $H_2O$ .  
 $C_{17}H_{16}O_3$  (268). Ber. C 76.1, H 5.9. Gef. C 76.5, H 5.9.

Durch Erhitzen des Lactons mit konz. Ammoniak und einigen Tropfen Alkohol entsteht das Amid der Oxysäure, das bei 142° schmilzt und bei der Verseifung mit salpetriger Säure die Oxysäure zurückliefert.

Die Reduktion der gebromten Säure zu einer halogen-freien Säure wurde mit den verschiedensten Mitteln durchgeführt. Eisessig-Zinkstaub, Jodwasserstoff, Aluminium- und Natrium-amalgam, sowie katalytische Hydrierung mittels Palladium-Bariumsulfats ergaben stets dieselbe, aber ungesättigte Säure vom Schmp. 125—126°; sie ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton usw. und krystallisiert aus Alkohol in derben Prismen, aus Benzol + Ligroin in spitzen Nadeln. Die Analyse paßt am besten auf eine Formel  $C_{17}H_{14}O_2$ .

0.062 g Sbst.: 0.1864 g  $CO_2$ , 0.0318 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{14}O_2$  (250). Ber. C 81.6, H 5.6. Gef. C 82.0, H 5.7.

Die Säure (0.132 g) nahm nur die einer Doppelbindung entsprechende Menge Brom (0.0844 g) auf; Permanganat wird sofort entfärbt. Die Untersuchung soll fortgesetzt werden.

Bevor der beschriebene Abbau der  $\beta$ -Truxinsäure nach Hofmann ausgeführt wurde, war der ähnliche nach Curtius über die Hydrazidsäure in Angriff genommen worden. Es stellte sich jedoch heraus, daß die Azid-säure nicht zu erhalten war, da sie sofort in einen bisubstituierten Harnstoff überging, der seinerseits durch Säuren erst bei sehr hoher Temperatur gespalten, dabei aber weitgehend zersetzt wurde. Somit blieb die Untersuchung vor Erreichung der gewünschten Aminosäure stecken.

$\beta$ -Truxin-hydrazid-säure, Schmp. 182°.

Bringt man  $\beta$ -Truxinsäure-anhydrid (11.12 g) unter Eiskühlung und Umrühren mit 2 Mol. Hydrazin-Hydrat (4.35 g) zusammen, so bildet sich unter heftiger Reaktion das Hydrazin-Salz der  $\beta$ -Truxin-hydrazid-säure, das mit viel Wasser (200—250 ccm) mehrere Stunden erhitzt wird,



wobei unter hydrolytischer Spaltung reine Hydrazidsäure vom Schmp. 182° in harten, spitzen Nadeln ausfällt (6–7 g). Der Rest fällt bei Zusatz von wenig Salzsäure aus.

Die Umsetzung des Säure-anhydrids mit nur 1 Mol. Hydrazin-Hydrat erwies sich als weniger zweckmäßig, da so die Hydrazidsäure erst durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigt werden mußte.

Die Hydrazidsäure löst sich in Soda und Alkalien und wird durch Mineral-säuren bei vorsichtiger Neutralisation wieder ausgefällt, geht aber durch einen Überschuß hieran wieder in Lösung. In verd. organischen Säuren, wie Essigsäure, ist sie kaum löslich, kann aber aus Eisessig unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert werden. Sie ist schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Ihr Natriumsalz ist schwer löslich.

0.1520 g Sbst.: 0.3962 g CO<sub>2</sub>, 0.0779 g H<sub>2</sub>O. — 0.1100 g Sbst.: 8.6 ccm N (15°, 750 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (310). Ber. C 69.7, H 5.8, N 9.0. Gef. C 70.0, H 5.7, N 9.0.

Löst man die Säure (2 g) in Soda und erhitzt die Lösung 1/2—1 Sde. mit Benzaldehyd (0.8 g), so fällt nach Zusatz von konz. Soda-Lösung das Natriumsalz der Benzalverbindung aus, das durch verd. Salzsäure zerlegt wird. Die Benzalhydrazidsäure ist schwer löslich in Eisessig, Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser, Äther, Benzol. Schmp. 214°.

0.0953 g Sbst.: 5.37 ccm N (15°, 752 mm). — 0.138 g Sbst.: 8.18 ccm N (16°, 752 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (398). Ber. N 7.0. Gef. N 6.5, 6.8.

Ihr Methylester, dargestellt mit Methanol und Salzsäure, schmilzt, aus Methylalkohol krystallisiert, bei 142° und ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in Benzol.

0.1850 g Sbst.: 10.81 ccm N (17°, 760 mm).

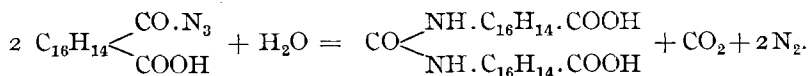
C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (416). Ber. N 6.73. Gef. N 6.75.

Aus dem Angeführten geht hervor, daß sich hier nicht, wie sonst bei Anhydriden zweibasischer Säuren, ein Säure-hydrazid — CO.NH.NH.CO — bildet, doch entsteht ein solches in kleiner Menge aus der Hydrazidsäure beim Erwärmen mit der 10-fachen Menge 5-proz. Salzsäure auf dem Wasserbade neben einem anderen, schwer löslichen Stoff, der sehr hoch schmilzt (250—260°) und vielleicht ein bimolekulares, sekundäres Hydrazid darstellt. Die Trennung läßt sich bewirken auf Grund der Löslichkeit des monomolekularen Hydrazids in warmer Soda-Lösung; dieses schmilzt, aus Essigsäure umkrystallisiert, bei 106—107°. Durch Kochen mit Alkali wird die Hydrazidsäure wiedergewonnen.

0.1230 g Sbst.: 10.17 ccm N (17°, 756 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (292). Ber. N 9.6. Gef. N 9.5.

Die Hydrazidsäure in ein Azid zu verwandeln, ist trotz zahlreicher Versuche nicht gelungen; stets bildet sich, wie es scheint, eine Harnstoffsäure:



Man löst die Hydrazidsäure in möglichst wenig kaltem Eisessig, versetzt mit so viel Wasser, daß sie noch gerade in Lösung bleibt, und fügt langsam die berechnete Menge Natriumnitrit hinzu. Die Harnstoffsäure ist nach

etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. vollständig krystallinisch ausgefallen; aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt sie bei  $224^{\circ}$ . Sie ist löslich auch in Aceton, Benzol und Eisessig, nicht in Wasser und Säuren.

Die Analysen und die Titration sprechen für die angenommene Formel:

0.133 g Sbst.: 0.3695 g  $\text{CO}_2$ , 0.068 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.112 g Sbst.: 0.3121 g  $\text{CO}_2$ , 0.0574 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0985 g Sbst.: 0.2727 g  $\text{CO}_2$ , 0.0496 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.164 g Sbst.: 6.81 ccm N ( $17^{\circ}$ , 760 mm). — 0.50 g Sbst. verbrauchten 19.9 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -NaOH (Titer 1.005).  
 $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{N}_2$ . Ber. C 75.0, H 5.7, N 5.0. Gef. C 75.6, 76.0, 75.5, H 5.7, 5.7, 5.6, N 4.8.  
Ber. Mol.-Gew. 560. Gef. Mol.-Gew. 559.

Die noch in Betracht gezogene Formel einer sekund. Hydrazidsäure, gebildet aus Azidsäure und Hydrazidsäure, weicht im Kohlenstoffgehalt von der Harnstoffsäure um über 2% ab. Die Spaltung der Substanz mit Salzsäure im Rohr lieferte ein gelbliches Pulver von unbekannter Zusammensetzung. Die erwartete Aminosäure wurde nicht gefunden.

Rostock, Oktober 1927.

#### 452. A. M. Nastukoff: Untersuchungen über die Oxy-cellulosen (IV. Mitteilung<sup>1)</sup>; experimentell mitbearbeitet von Frl. O. P. Goloff und Hrn. A. J. Collie).

[Aus d. Techn. Laborat. d. Moskauer Universität.]  
(Eingegangen am 5. November 1927.)

Die Auffassung der Oxy-cellulosen als Gemenge von unveränderter Cellulose mit adsorbierten Produkten ihrer Oxydation und Hydrolyse dringt in die chemische Literatur mehr und mehr ein; von Kurt Heß<sup>2)</sup> wurde sogar jede chemische Individualität der Oxy-cellulosen überhaupt verneint. „Der Oxy-cellulose-Begriff“, sagte er, „hat endgültig aus der systematischen Cellulose-Chemie auszuscheiden“.

Die vorliegende Arbeit ist von dem gerade entgegengesetzten Standpunkt ausgegangen. Bekanntlich habe ich schon längst die Meinung ausgesprochen, es sei wahrscheinlich in den Oxy-cellulosen das Monomere  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$  anzunehmen<sup>3)</sup>; doch blieben alle Versuche, diese hypothetische Verbindung (von Tollens „Celloxin“ genannt) zu isolieren, bis jetzt erfolglos. Stärkere Oxydation führte zu niedrigeren Ausbeuten, keineswegs aber zu einem höheren Prozentgehalt der Oxy-cellulose an Sauerstoff. Es schien vielmehr, als ob die Bildung neuer Mengen Oxy-cellulose von der gleichzeitigen weiteren Oxydation ihrer vermutlichen Aldehydgruppen, die zunächst entstanden sind, begleitet würde. Um diese letzteren vor der fortschreitenden Oxydation zu schützen und die Bildung der Oxy-cellulose ungehindert zu vervollständigen, entschloß ich mich, die Oxydation stufenweise durchzuführen, und zwar wie folgt: Die in der üblichen Weise hergestellte Oxy-cellulose wurde in ihr Hydrazon umgewandelt, das letztere ebenso oxydiert und wiederum mit Phenyl-hydrazin behandelt; das neue Hydrazon wurde dann nochmals oxydiert und in das dritte Hydrazon umgewandelt usw., bis ein maximaler und konstant bleibender Stickstoff-Gehalt der Hydrazone

<sup>1)</sup> Frühere Mitteilungen: B. 33, 2237 [1900], 34, 719, 3589 [1901].

<sup>2)</sup> A. 455, 214 [1927].

<sup>3)</sup> Bull. Soc. ind. Mulhouse 1892.