

40.90-proz. Flußsäure gelöst. Die Lösung wurde eine Stunde aufbewahrt, dann wurde nach dem Neutralisieren mit Silbernitrat gefällt. Dabei wurde möglichst unter den Bedingungen des Versuchs b gearbeitet. Der Silberniederschlag wurde analysiert. Erhalten 0.0800 g  $Mg_2P_2O_7$ , entsprechend 76.18 % des angewandten Salzes. Nach Berücksichtigung des durch die Löslichkeit des Silbersalzes verursachten Fehlers ergab sich, daß sich ca. 20 % des Pyrophosphates in Monofluorphosphorsäure umgewandelt hatten.

Versuch Nr. 63: Zur Untersuchung der Kinetik wurden 4.2399 g der 100.45-proz. Phosphorsäure in einen Platintiegel eingebracht. Die Säure wurde in einem Schwefelsäure-Bade auf  $10^\circ$  temperiert, dann nach dem Herausnehmen aus dem Bade unverzüglich mit 1.16 g der 40.90-proz. Flußsäure versetzt, sofort umgerührt und darauf in ein Schwefelsäure-Bad von  $20^\circ$  gebracht. Im Augenblick des Umrührens begann die Zeitmessung. Mit paraffinierten Glas-Pipetten wurden zu bestimmten Zeiten Proben des Säure-Gemisches entnommen und in gewogene Erlenmeyer-Kölbchen eingetragen, die eine zur Neutralisation hinreichende Menge von Alkalilauge enthielten und mit Gummistopfen verschlossen wurden. Durch Wägung konnte dann das Gewicht der eingetragenen Säure-Proben ermittelt werden. In üblicher Weise wurde in jeder so erhaltenen Lösung der Gehalt an noch vorhandener freier Phosphorsäure bestimmt, so daß daraus die Zusammensetzung des Säure-Gemisches für die gegebenen Zeitpunkte berechnet werden konnte. Durch zahlreiche Versuche war ermittelt worden, daß bei der geschilderten Arbeitsweise das Säure-Gemisch mit dem Tiegel durch die beim Mischen frei werdende Wärme von  $10^\circ$  grade auf die Versuchs-Temperatur von  $20^\circ$  gebracht wurde. Die Tabelle 10 enthält die Zeiten, nach deren Ablauf die Proben entnommen wurden, die entnommenen Substanz-Mengen und die erhaltenen Magnesium-pyrophosphat-Mengen.

Tabelle 10.

t in sec. ....	146	209.5	310.5	592	906	1.409	9000
entnommene Substanz in g....	0.5172	0.4968	0.7194	0.6870	0.7329	0.7621	0.8344
erhalten $Mg_2P_2O_7$ in g .....	0.4112	0.3823	0.5290	0.4642	0.4677	0.4676	0.5033

Bei einigen kinetischen Versuchen wurden zu Beginn der Umsetzung Geschwindigkeits-Koeffizienten bis zu 0.0027 gefunden, die mit fortschreitender Zeit schnell kleiner wurden. Diese abweichenden Resultate sind wohl auf anfängliche Erwärmung der Gemische über die Versuchs-Temperatur von  $20^\circ$  hinaus zurückzuführen.

Der Forschungs-Gemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die gewährte Unterstützung ergebenster Dank ausgesprochen.

#### 453. R. Stoermer und W. Keller: Der Abbau der $\alpha$ -Truxillsäure. — Einwirkung von Nitrosylbromid auf $\gamma$ -Amino-säuren (XV. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Rostock.]  
(Eingegangen am 9. Oktober 1931.)

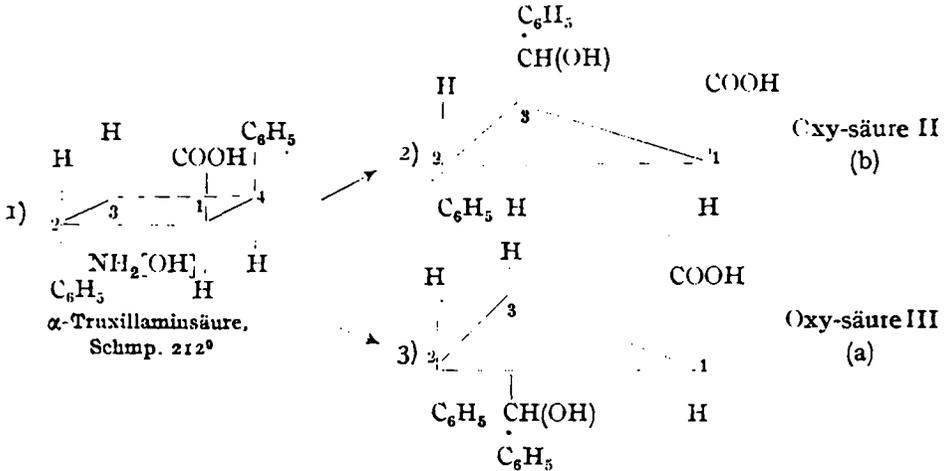
In der XIII. und XIV. Mitteil.<sup>1)</sup> ist der Beweis erbracht worden, daß die durch den Hofmannschen Abbau aus  $\gamma$ - und  $\epsilon$ -Truxillamidssäure entstehenden Amino-säuren durch die Einwirkung von Nitrosylbromid weitgehend verändert und unter Ringverengerung in Cyclopropan-Derivate

\*) Der Firma E. Merck-Darmstadt bin ich nach wie vor wegen der freigebigen Überlassung von Roh-truxillsäuren zu größtem Danke verpflichtet. Stoermer.

<sup>1)</sup> R. Stoermer u. Fr. Schenck, B. 60, 2566 [1927], 61, 2312 [1928].



halten worden war<sup>3)</sup>. Letztere wurde also bei der Reaktion auffallenderweise nicht erhalten. Der Vorgang läßt sich folgendermaßen erläutern:



Wenn man noch an dem früher<sup>4)</sup> gegebenen Reaktions-Mechanismus der Ringverengerung festhält, so ist leicht einzusehen, daß nach Ersatz der Aminogruppe durch Br oder OH und nachfolgender Abspaltung von Bromwasserstoff oder Wasser vom gleichen Kohlenstoffatom sowohl bei der  $\gamma$ - wie bei der  $\alpha$ -Truxillaminsäure das gleiche Zwischenprodukt entstehen muß, da sich beide Säuren eben nur durch die *cis*- bzw. *trans*-Stellung der (später abgelösten) Aminogruppe unterscheiden. Man sollte daher hier nicht das Auftreten einer *trans*-Oxy-säure, sondern nur dieselben Umwandlungsprodukte wie in der  $\gamma$ -Reihe erwarten. Andererseits ist durch zahlreiche Versuche mit aller Bestimmtheit festgestellt, daß, wie erwähnt, diese *trans*-Oxy-säure III (a) niemals bei der Einwirkung von Nitrosylbromid oder salpetriger Säure auf die  $\gamma$ -Truxillaminsäure entsteht; sie hätte uns bei der so häufigen und sorgfältigen Aufarbeitung und der genauen Kenntnis ihrer Eigenschaften nicht entgehen können.

Daraus muß der Schluß gezogen werden, daß der bisher angenommene Mechanismus der Ringverengerung, so wie er von verschiedenen Seiten und auch von uns vertreten wurde, nicht mehr haltbar ist<sup>5)</sup>.

Vor kurzem haben G. Zemplén<sup>6)</sup> und Z. Csürös<sup>7)</sup> festgestellt, daß  $\gamma$ -Amino-säuren, wie  $\gamma$ -Amino-buttersäure, und auch noch höher aminierte Fettsäuren bei der Einwirkung von Nitrosylbromid im wesentlichen unverändert bleiben, jedenfalls keine Brom-fettsäuren liefern. Im Gegensatz dazu ist hier in zahlreichen Fällen eine außerordentlich leichte Umsetzung von Nitrosylbromid mit  $\beta$ - oder  $\gamma$ -amino-substituierten Cyclobutan-carbonsäuren

<sup>3)</sup> Von den acht theoretisch möglichen Oxy-säuren sind auf dem geschilderten Wege aus Truxill- und Truxinsäuren nur fünf erhalten worden. Über die noch fehlenden drei wird demnächst durch Hrn. Dr. Fr. Schenck berichtet werden.

<sup>4)</sup> B. 60, 2573 [1927]. <sup>5)</sup> Hierüber wird später berichtet werden.

<sup>6)</sup> Géza Zemplén, B. 62, 2118 [1929]. <sup>7)</sup> Zoltán Csürös, C. 1930, I 1461.

beobachtet worden<sup>1)</sup>, wobei freilich nur in wenigen Fällen brom-haltige Säuren erhalten wurden, obwohl man die Umsetzung in ätherischer Lösung unter starker Kühlung vornahm, während die genannten Autoren in wäßriger Lösung arbeiteten. Worauf dies unterschiedliche Verhalten zurückzuführen ist, ob auf die Arbeitsweise oder den cyclischen Bau unserer Amino-säuren, vermögen wir nicht anzugeben, jedenfalls wird der von den ungarischen Forschern aufgestellte Satz der Nicht-umsetzbarkeit von  $\gamma$ -Amino-säuren mit Nitrosylbromid nicht in vollem Umfange aufrecht erhalten werden können. Die von den verschiedenen Truxillsäuren sich ableitenden Truxillaminsäuren sind alle  $\gamma$ -Amino-säuren, und die primären Reaktionsprodukte, die wegen der so überraschend leicht eintretenden Ringverengerung meist nicht faßbar oder ihrer Konstitution nach noch nicht ergründet sind, dürften bromierte Säuren sein, die dann nach der Umlagerung in das Ringsystem des Cyclopropans der Hydrolyse verfallen oder direkt in Lactone übergehen. Wurde die Umsetzung der Truxill- oder Truxinaminsäuren mit salpetriger Säure in wäßriger Lösung vorgenommen, so verlief die Reaktion zwar auch im selben Sinne, doch meist viel langsamer oder in anderen Fällen mit sehr viel schlechteren Ausbeuten<sup>8)</sup>.

Die Produkte der Umsetzung von  $\alpha$ -Truxillaminsäure mit Nitrosylbromid sind teils in Soda unlöslich, teils darin löslich. Unter den ersteren findet sich das schon mehrfach beobachtete stabile 1,4-Diphenyl-butadien-(1,3) und das erwähnte Lacton der Oxy-säure IIb (Formel 2), das auch bei der gleichen Reaktion aus  $\beta$ -Truxinaminsäure<sup>9)</sup>, wie aus der  $\gamma$ - und  $\varepsilon$ -Truxillaminsäure<sup>10)</sup> erhalten worden war. Von den soda-löslichen Bestandteilen war bemerkenswert neben der ebenfalls erwähnten *trans*-Oxy-säure IIIa (3*t*-Benzoxyl-3*t*-phenyl-cyclopropan-1'-carbon- (Formel 3) eine bisher noch nie bei solcher Umsetzung beobachtete ungesättigte Säure vom Schmp. 148–149<sup>0</sup>, die nur mühsam und in geringen Mengen zugänglich war, deren Konstitutions-Ermittlung aber im Hinblick auf den ganzen Reaktionsvorgang wichtig erschien. Sie zeigte indessen mit zwei anderen, schon früher durch sekundäre Aufspaltung der Cyclopropansäuren erhaltenen Verbindungen insofern eine gewisse Verwandtschaft, als sie mit Alkalien ebenfalls Benzaldehyd abspaltete. Von jenen Säuren hatte sich die eine herausgestellt als das Acetat der  $\alpha$ -Benzoxyl- $\beta$ -benzal-propionsäure,  $C_6H_5.CH(O.Ac).CH(COOH).CH:CH.C_6H_5$  (4) (Schmp. 152–153<sup>0</sup>), die durch Alkalien in Benzaldehyd, Essigsäure und  $\beta$ -Benzal-propionsäure zerfiel, und in der Tat ließ sich nun durch sehr vorsichtige saure Verseifung mit Schwefelsäure, Wasser und Eisessig hieraus die gleiche obige Säure vom Schmp. 148–149<sup>0</sup> erhalten und so einer Untersuchung leichter zugänglich machen. Die neue Säure erschien zwar als die nicht acetylierte Muttersubstanz jener älteren Säure, ließ sich aber durch Acetylierung auf keine Weise in das höherschmelzende Acetat umwandeln, sondern ging dabei stets in  $\alpha, \beta$ -Dibenzal-propionsäure über. Dies kann als Hinweis auf die Lage der Hydroxylgruppe in  $\beta$ -Stellung zum Carboxyl angesehen werden, wie man auch aus der feststehenden Konsti-

<sup>8)</sup> vergl. die auf S. 2793 folgende Abhandlung.

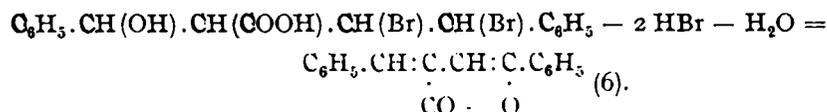
<sup>9)</sup> Stoermer u. Pansegrau, B. 60, 2586 [1927].

<sup>10)</sup> B. 60, 2575 [1927], 61, 2317 [1928].

tution dieser bekannten Säure wird schließen dürfen, daß die ungesättigte Gruppe sich wahrscheinlich auch schon in  $\beta, \gamma$ -Stellung befindet.

Aus dem Übergang der Säure vom Schmp. 148—149° in den Kohlenwasserstoff  $\alpha, \delta$ -Diphenyl-butadien bei weiterem energischem Kochen mit Eisessig, Wasser und Schwefelsäure ergab sich, daß eine Kohlenstoffkette vorhanden ist, in der die beiden Phenyle durch vier Kohlenstoffatome getrennt sind, und daß es sich somit wahrscheinlich um die bisher nicht bekannte  $\alpha$ -Benzoxyl- $\beta$ -benzal-propionsäure,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(COOH) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$  (5), handelte. Diese Säure ließ sich zwar nicht zu einer entsprechenden Ketonsäure oxydieren, aus der unter  $CO_2$ -Verlust das schon von Wieland<sup>11)</sup> dargestellte Keto-diphenyl-buten  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$  hätte hervorgehen müssen, wohl aber katalytisch hydrieren zu einer gesättigten Säure, deren Bau bekannt und durch Oxydation zu dem auch synthetisch zugänglichen 1.4-Diphenyl-butanon-(1),  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , sichergestellt war<sup>12)</sup>.

Daß die Säure tatsächlich  $\beta, \gamma$ -ungesättigt ist, ergab sich aus der Umsetzung mit zwei Atomen Brom, wobei Entfärbung und Bromwasserstoff-Entwicklung eintrat; das entstandene brom-haltige Lacton ging durch Kochen mit Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid in das gelbe  $\alpha$ -Benzal- $\gamma$ -phenyl-isocrotonlacton vom Schmp. 152° über, dessen Konstitution von Thiele<sup>13)</sup> aufgeklärt ist:



Das gleiche gelbe Lacton konnte übrigens auf demselben Wege auch aus dem früher erhaltenen Acetat vom Schmp. 152—153° gewonnen werden, womit die Konstitution und enge Zusammengehörigkeit beider Verbindungen sichergestellt ist. Gelang zwar, wie erwähnt, die Acetylierung der freien Oxy-säure auf keine Weise, so war diese Reaktion doch durchführbar, als der mittels Diazo-methans gewonnene Methylester (Schmp. 92—93°) mit Acetanhydrid und Pyridin kurz behandelt wurde. Hierbei entstand der schon früher beschriebene<sup>14)</sup> Methylester des Acetats der  $\alpha$ -Benzoxyl- $\beta$ -benzal-propionsäure, der sich auch insofern anders als die freie Säure verhält, als ihm die Fähigkeit abgeht, mit Alkalien Benzaldehyd abzuspalten.

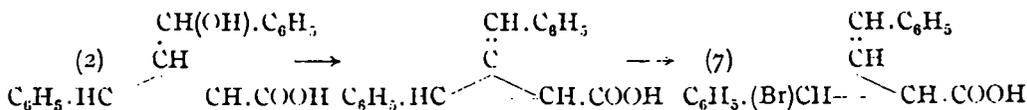
Soweit war zwar die Frage nach dem Bau der ungesättigten Oxy-säure geklärt, aber noch kein Einblick in ihre Entstehung gewonnen. Das mehrfach erwähnte Acetat (4) war früher erhalten durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure und Eisessig auf gewisse Benzoxyl-phenyl-cyclopropan-carbonsäuren (Oxy-säure IIb und IIIa) (2 und 3), wodurch es auch verhältnismäßig leicht zugänglich war. Diese Reaktion ist in ihren einzelnen Phasen bereits geschildert worden<sup>15)</sup>; ein Zwischenprodukt kann aber die ungesättigte Oxy-säure hierbei nicht sein, da eine direkte Acetylierung ja nicht möglich ist. Eine Erklärung wurde jedoch gefunden beim Studium der Einwirkung von trockenem Bromwasserstoff auf die ungesättigte Oxy-säure in ätherischer Lösung. Hierbei entsteht eine brom-haltige Säure (Schmp. 167°), die auf

<sup>11)</sup> B. 40, 4830 [1907].    <sup>12)</sup> Stoermer u. Buschmann, B. 61, 2319f. [1928].

<sup>13)</sup> Thiele, A. 306, 157 [1899].    <sup>14)</sup> B. 61, 2318 [1928].

<sup>15)</sup> B. 61, 2313f. [1928].

dieselbe Weise auch aus den Cyclopropan-säuren IIb und IIIa gewonnen werden kann. Im ersteren Falle bildet sich die Brom-säure (7) einfach durch Ersatz der Hydroxylgruppe durch Brom, im letzteren Falle durch Wasser-Abspaltung, Ringsprengung und Anlagerung von Bromwasserstoff:



Beim Kochen dieser Brom-säure mit Sodalösung wird die Reaktion zum Teil wieder rückläufig (unter Bildung der Cyclopropan-säure IIb), teils wird Benzaldehyd abgespalten und daneben auch noch  $\alpha, \delta$ -Diphenyl-butadien gebildet. Vor allem aber, und das ist das Wesentliche, geht sie bei vorsichtiger Verseifung in saurer Lösung wieder in das Ausgangsmaterial, die ungesättigte Oxy-säure, über. Bei der Einwirkung von Nitrosylbromid auf die  $\alpha$ -Truxillaminsäure wird aber viel Bromwasserstoff gebildet, und in der wäßrig-sauren Lösung werden die Oxy-säuren IIb und IIIa, die ja gerade hier nebeneinander entstehen, in die Bromverbindungen übergeführt und dann z. T. verseift worden sein. Daß die gebromte Säure bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte nicht gefaßt und überhaupt nur in geringer Menge gebildet wurde, erklärt sich aus der Behandlung mit Soda.

Ein Analogon der gebromten Säure ist die schon von Stoermer und Buschmann<sup>16)</sup> beschriebene  $\alpha$ -[ $\alpha'$ -Chlor-benzyl]- $\beta$ -benzal-propionsäure, die aus der ringförmigen Oxy-säure IIb durch trocknes Salzsäuregas erhalten worden war und in ihrem Verhalten gegen Soda usw. ganz der Brom-säure entspricht; auch kann sie aus dem Acetat der ungesättigten Oxy-säure durch Salzsäuregas gewonnen werden, allerdings nicht direkt aus dieser selbst, sondern nur in Form ihres Esters, wenn man den Methylester der  $\alpha$ -Benzoxyl- $\beta$ -benzal-propionsäure mit Thionylchlorid und Pyridin behandelt.

Somit sind die Beziehungen der gechlorten und gebromten Säure, sowie der Acetyl-estersäure und der freien ungesättigten Oxy-säure zueinander geklärt, und allen liegt der gleiche Bau zugrunde.

### Beschreibung der Versuche.

#### $\alpha$ -Truxillamidsäure und $\alpha$ -Truxillaminsäure.

Diese bisher wenig untersuchte Säure<sup>17)</sup> läßt sich aus dem (di- oder trimolekularen) Anhydrid der  $\alpha$ -Truxillsäure durch Umsetzung mit trockenem Ammoniak gewinnen, ist aber von der nebenher zurückgebildeten zweibasischen Säure nur unbèquem zu trennen. Wir haben deswegen darauf verzichtet und den Gehalt des Gemisches an  $\alpha$ -Truxillamidsäure nur durch Titration ermittelt; er ergab sich bei zahlreichen Versuchen fast immer genau zu 60%.

20 g  $\alpha$ -Truxillsäure-chlorid<sup>18)</sup>, dargestellt mittels sorgfältig gereinigten Thionylchlorids<sup>19)</sup>, wurden mit 21 g scharf getrocknetem und pulverisiertem  $\alpha$ -truxill-saurem Natrium in 300 ccm Benzol oder Xylol 20 Stdn. zum Sieden im Ölbad erhitzt. Hierauf wurde in die noch heiße Masse  $\frac{1}{2}$  Stde. lang ganz trocknes Ammoniakgas ein-

<sup>16)</sup> B. 61, 2313 [1928].

<sup>17)</sup> Stoermer, Wegner u. Carl, B. 56, 1686 [1923].

<sup>18)</sup> Besthorn, B. 42, 2097 [1909].

geleitet und noch  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abfiltriert und mit 10-proz. Ammoniak zwecks Lösung der Säuren bzw. Ammoniumsalze aufgeköcht und wiederum filtriert. In dem Rückstand fanden sich 7.8 g  $\alpha$ -Truxillsäure-diamid (Schmp. 265°), in der wäßrigen Lösung nach Fällung mit Salzsäure ein Gemisch von 27.6 g  $\alpha$ -Säure und  $\alpha$ -Truxillamidsäure.

Die Trennung der Säuren erübrigte sich, da die beim Abbau nach A. W. Hofmann entstehende Amino-säure bequem von der  $\alpha$ -Truxillsäure geschieden werden konnte. 80 g des Säure-Gemisches, enthaltend nach der Titration 47.76 g  $\alpha$ -Amidsäure (= 59.7%), wurde mit 680 ccm einer  $n/2$ -NaOCl-Lösung übergossen und 2–3 Stdn. auf 35–38° gehalten, nicht höher. Die schließlich von einer leichten Trübung abfiltrierte, klare Lösung wurde mit 10-proz. Salzsäure angesäuert, aufgeköcht und von der ausgefallenen  $\alpha$ -Säure abfiltriert. Das klare Filtrat gab nach reichlichem Zusatz von konz. Salzsäure bald eine Ausscheidung des Hydrochlorids der  $\alpha$ -Truxillaminsäure (I) (2', 4'-Diphenyl-3'-amino-cyclobutan-1'-carbonsäure) in großen, langen Nadeln (41 g = 83.5% d. Th.). Schmp. 280° unt. Zers.

0.2406 g Sbst.: 0.5874 g CO<sub>2</sub>, 0.1267 g H<sub>2</sub>O. — 0.2026 g Sbst.: 8.5 ccm N (21°, 763.5 mm). — 0.1040 g Sbst.: 0.0480 g AgCl.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>NCl (303.6). Ber. C 67.19, H 5.97, N 4.61, Cl 11.68.  
Gef. „ 66.6, „ 5.89, „ 4.88, „ 11.42.

Die freie  $\alpha$ -Truxillaminsäure läßt sich nicht, wie in anderen Fällen, nach der Neutralisation der Salzsäure durch Kohlendioxyd ausfällen, da sie offenbar eine größere Acidität besitzt, als die bisher untersuchten *cis*-Säuren, vor allem als die  $\gamma$ -Truxillaminsäure, von der sie bestimmt verschieden ist. Eine Änderung der Asymmetrie am Kohlenstoffatom 3 (Formel I) hat also nicht stattgefunden. Um die freie Amino-säure zu erhalten, wurden 4 g des Hydrochlorids mit 0.6986 g wasser-freier Soda ( $\frac{1}{2}$  Mol.) in möglichst wenig Wasser erwärmt; nach dem Erkalten schied sich die freie Amino-säure quantitativ in drusenförmigen Nadelchen ( $\pm 3$  H<sub>2</sub>O) ab. Beim Liegen an der Luft tritt bald Verwitterung ein, und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol erhält man die wasser-freie Säure vom Schmp. 212° (unter Aufschäumen). Sie ist verhältnismäßig schwer löslich in Wasser, absol. Alkohol und Methanol, leicht in Propylalkohol und Amylalkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Toluol, Chloroform.

0.2571 g Sbst.: 10.4 ccm N (24°, 747 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N + 3H<sub>2</sub>O (321.2). Ber. N 4.36. Gef. N 4.57.

0.2606 g Sbst.: 0.7282 g CO<sub>2</sub>, 0.1526 g H<sub>2</sub>O. — 0.234 g Sbst.: 10.85 ccm N (23°, 752.5 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N (267.15, wasser-frei). Ber. C 76.36, H 6.42, N 5.24.  
Gef. „ 76.21, „ 6.55, „ 5.28.

Der Methylester der  $\alpha$ -Truxillaminsäure entsteht in der gewöhnlichen Weise mit Hilfe von Methanol und Salzsäuregas und durch nachfolgendes Eintragen des Reaktionsproduktes in eiskaltes wäßriges Ammoniak. Aus Petroläther mehrfach umkrystallisiert, zeigt er den Schmp. 73°, während der des  $\gamma$ -Truxillaminsäure-esters bei 83–84° liegt.

0.2508 g Sbst.: 0.7083 g CO<sub>2</sub>, 0.1558 g H<sub>2</sub>O. — 0.1500 g Sbst.: 6.9 ccm N (20°, 747 mm).  
C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N (281.16). Ber. C 76.83, H 6.81, N 4.98. Gef. C 77.02, H 6.95, N 5.26.

Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen der Amino-säure mit Acetanhydrid wird die Acetylierung der Aminogruppe bewirkt, und man erhält quantitativ die Monoacetyl- $\alpha$ -truxillaminsäure vom Schmp. 248° ( $\gamma$ -Form: Schmp. 236–237°).

0.2052 g Subst.: 0.5534 g CO<sub>2</sub>, 0.1134 g H<sub>2</sub>O. — 0.2061 g Subst.: 8.5 ccm N (23°, 754.5 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N (309.16). Ber. C 73.74, H 6.19, N 4.53. Gef. C 73.55, H 6.18, N 4.72.

#### $\alpha$ -Truxillaminsäure und Nitrosylbromid.

Das Nitrosylbromid kam in derselben Weise zur Einwirkung, wie es früher schon genauer geschildert wurde<sup>19)</sup>, d. h. in ätherischer Lösung. 20 g  $\alpha$ -Truxillaminsäure werden in Äther aufgeschwemmt, stark abgekühlt und mit einer Nitrosylbromid-Lösung, hergestellt aus 16 g Brom in 300 ccm Äther, unter dauernder Kühlung übergossen. Es trat sofort stürmische Stickstoff-Entwicklung ein, und die Reaktion war nach 2–3 Stdn. beendet, wobei alle Amino-säure in Lösung gegangen war. Die braune Äther-Lösung wurde mit etwas Bisulfit und Wasser gewaschen und, um ihr die sauren Bestandteile zu entziehen, längere Zeit mit 2.5-proz. Soda-Lösung durchgeschüttelt. Aus der getrockneten und von der Soda-Lösung (B) getrennten Äther-Lösung (A) krystallisierten nach dem Verdampfen der Hauptmenge des Äthers zweierlei Krystalle aus, aus denen sich lange Tafeln vom Schmp. 152° aussondern ließen, die als  $\alpha$ ,  $\delta$ -Diphenyl-butadien erkannt wurden (Misch-Schmp.). Das daneben vorhandene Lacton wurde von dem Kohlenwasserstoff durch kurze Behandlung mit 10-proz. alkohol. Kalilauge auf dem Wasserbade getrennt. Die alkalische Lösung, verdünnt, vom übrigen Kohlenwasserstoff abfiltriert, nochmals ausgeäthert und dann angesäuert, lieferte nun beim Ausschütteln mit Äther neben ganz geringen Mengen von Schmierien die derben Krystalle der Benzoxyl-phenyl-cyclopropan-carbonsäure IIb (Formel 2) vom Schmp. 168° (unter Aufschäumen), was durch Misch-Schmp. bestätigt wurde. Andere Bestandteile konnten in der Äther-Lösung A nicht aufgefunden werden.

Aus der Soda-Lösung B schied sich beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure ein gelbbraunes, schmieriges Harz aus, dessen ätherische Lösung getrocknet und mit Petroläther versetzt wurde. Hierbei schieden sich 7 g eines festen, stark ungesättigt reagierenden Säure-Gemisches aus, das abfiltriert und einer fraktionierten Krystallisation aus Äther + Petroläther unterworfen wurde. Der hierbei erhaltene, höchstschmelzende Anteil vom Schmp. 186° erwies sich als Benzoxyl-phenyl-cyclopropan-carbonsäure IIIa (Formel 3), während der andere Bestandteil vom unscharfen Schmp. 135–145° nur durch häufige Fraktionierung aus Xylol gereinigt werden konnte und dann bei 148–149° schmolz. Die Säure war stark ungesättigt und erwies sich später als  $\alpha$ -Benzoxyl- $\beta$ -benzal-propionsäure (Formel 5). Ihre Menge war durch die mühsame Reinigung so stark zusammengeschmolzen, daß an eine eingehendere Untersuchung nicht gedacht werden konnte. Mit Alkalien erwärmt, spaltet sie Benzaldehyd ab, entfärbt Bronnlösung und Permanganat sofort, ist schwer löslich in Petroläther, ziemlich leicht in Äther und Xylol.

0.2078 g Subst.: 0.5804 g CO<sub>2</sub>, 0.1124 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (268.13). Ber. C 76.08, H 6.02. Gef. C 76.17, H 6.05.

Ihr Methylester, mit Diazo-methan bereitet, schmilzt bei 92–93° und spaltet beim Kochen mit Soda keinen Benzaldehyd ab.

<sup>19)</sup> B. 60, 2577 (1927).

Wie oben im theoretischen Teil dargelegt, entsteht die Säure auch durch Verseifung ihres leichter zugänglichen Acetats (Formel 4), das selbst wieder am bequemsten aus der Cyclopropan-säure IIIa mittels Eisessigs und Schwefelsäure zugänglich ist. Diese Säure IIIa bildet sich zwar bei der eben geschilderten Reaktion, ist aber so im reinen Zustande ebenfalls nur schwierig zu erhalten und wurde daher durch Umlagerung aus dem Lacton der Cyclopropan-säure Ia dargestellt, das in reichlichen Mengen beim Abbau der  $\gamma$ -Truxillaminsäure mittels Nitrosylbromids entsteht<sup>20)</sup>. So konnten aus 2 g der Oxy-säure IIIa 1.6 g des reinen Acetats vom Schmp. 152° erhalten werden. Zur Verseifung derselben werden 0.7 g mit einer Mischung von 9 ccm Eisessig, 18 ccm Wasser und 10 Tropfen konz. Schwefelsäure 8–9 Stdn. auf 100° erwärmt. Hierbei trat nach 2 Stdn. Lösung ein, und gegen Ende der Reaktion fielen geringe Mengen von  $\alpha, \delta$ -Diphenyl-butadien aus, von denen heiß abfiltriert wurde. Über Nacht schied sich dann die Hauptmenge der Benzoxyl-benzal-propionsäure aus, die durch Umkrystallisieren aus Xylol und dann aus Äther-Petroläther in feinen Nadelchen vom Schmp. 148–149° erhalten wurde. Aus der Mutterlauge konnte durch Wasser-Zusatz eine weitere Menge der gleichen Säure gewonnen werden.

Während die freie Säure auf keine Weise wieder in ihr Acetat zurückverwandelt werden konnte, gelang dies ziemlich leicht mit ihrem Methylester (Schmp. 92–93°) bei 2-tägigem Stehen mit Pyridin und Acetanhydrid. Nach Zusatz von Wasser fiel dann ein allmählich erstarrender Körper aus, der nach dem Waschen mit verd. Schwefelsäure und Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther bei 87° schmolz und identisch war mit dem früher<sup>21)</sup> aus dem Acetat und Diazo-methan gewonnenen Ester (Misch-Schmp.).

Leicht gelang die katalytische Hydrierung der ungesättigten Oxy-säure mit Hilfe von Palladium-Bariumsulfat in alkohol. Lösung. Nach 1½ Stde. war die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen, und nach Einengen der alkohol. Lösung wurde eine Säure vom Schmp. 112° gewonnen, die sich als identisch mit der früher<sup>21)</sup> beschriebenen  $\alpha$ -Benzoxyl- $\gamma$ -phenylbuttersäure erwies.

Beim Behandeln der ungesättigten Säure mit Acetanhydrid und Pyridin tritt an Stelle von Acetylierung selbst in der Kälte Wasser-Abspaltung ein, und aus der gelb gewordenen Lösung wird durch Zugabe von Wasser die allmählich erhärtende  $\alpha, \beta$ -Dibenzal-propionsäure gewonnen, die, aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert, in schönen, hellgelben Nadelchen vom Schmp. 168° herauskommt (Misch-Schmp.).

Bromierung der ungesättigten Oxy-säure und ihres Acetats: 0.5 g der  $\alpha$ -Benzoxyl- $\beta$ -benzal-propionsäure werden in Chloroform gelöst und mit einer Brom-Chloroform-Lösung titriert, die 3.1 g Brom in 40 ccm Chloroform enthielt. Nach Zugabe von 3.93 ccm dieser Lösung blieb die Gelbfärbung bestehen, und die verbrauchte Brommenge (0.3 g) entsprach fast genau einer Anlagerung von 2 Atomen Brom. Das Chloroform und der deutlich entwickelte Bromwasserstoff wurden im Vakuum abgesogen, und es hinterblieb ein fester, weißer, brom-haltiger Körper von ganz unscharfem Schmp. 155–170°. Durch kurzes Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entstand eine gelbe Lösung, aus der durch Wasser ein zähes, rotgelbes Öl gefällt wurde. Nach dessen Aufnahme in heißem Methylalkohol krystallisierte allmählich das gelbe  $\alpha$ -Benzal- $\gamma$ -phenyl-isocrotonlac-

<sup>20)</sup> Stoermer u. Schenck, B. 60, 2318 [1927].    <sup>21)</sup> B. 61, 2318 [1928].

ton (Formel 6) vom Schmp.  $152^{\circ}$ , das mit dem synthetischen Produkt keine Erniedrigung gab.

Auch aus dem Acetat der Oxy-säure konnte nach Aufnahme von 2 At. Brom und nachfolgender Behandlung mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat das gleiche gelbe Lacton gewonnen werden, noch leichter, wenn das primäre Brom-Anlagerungsprodukt 10 Min. mit 10-proz. Soda-Lösung gekocht wurde.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf die ungesättigte Säure: 0.3 g der ungesättigten Säure werden in 30 ccm trockenem Äther gelöst und mit ganz trockenem Bromwasserstoff<sup>22)</sup>, aus Resorcin und Brom hergestellt, bis zur Sättigung behandelt. Am nächsten Tage wurde die Lösung mit Wasser gründlich vom Bromwasserstoff befreit und nach dem Trocknen verdunstet. Es hinterblieb eine brom-haltige Säure, die aus Äther-Petroläther rein weiß und vom Schmp.  $167^{\circ}$  (unter Aufschäumen) erhalten wurde, die  $\alpha$ -[ $\alpha'$ -Brom-benzyl]- $\beta$ -benzal-propionsäure (Formel 7).

0.2641 g Sbst.: 0.5956 g CO<sub>2</sub>, 0.1112 g H<sub>2</sub>O. — 0.1523 g Sbst.: 0.0856 g AgBr.  
C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Br (331). Ber. C 61.62, H 4.57, Br 24.14. Gef. C 61.51, H 4.71, Br 23.92.

Mit Diazo-methan entsteht sehr leicht der Methylester dieser Säure, der in langen, weißen Nadeln vom Schmp.  $118$ — $119^{\circ}$  aus Äther-Petroläther erhalten wird und beim Kochen mit Soda keinen Benzaldehyd mehr abspaltet, während die freie Säure dies tut.

0.1402 g Sbst.: 0.0758 g AgBr.  
C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. Br 23.16. Gef. Br 23.01.

Wird die gebromte Säure, genau wie oben die Acetyl-estersäure, mit Eisessig, Wasser und Schwefelsäure gekocht, so geht sie nach einiger Zeit in Lösung, und es fallen geringe Mengen von  $\alpha$ ,  $\delta$ -Diphenyl-butadien aus. Aus dem Filtrat hiervon fällt  $\alpha$ -Benzoxyl- $\beta$ -benzal-propionsäure völlig halogen-frei und vom Schmp.  $148$ — $149^{\circ}$  aus. Durch Behandeln mit Silberoxyd kann die brom-haltige Säure nicht entbromt werden.

Die gleiche Brom-säure entsteht aus dem Benzoxyl-phenyl-cyclopropan-carbonsäuren IIb und IIIa, wenn man diese in absol. Äther unter Kühlung mit trockenem Bromwasserstoff sättigt, wobei die Säuren allmählich in Lösung gehen. Die Reinigung wird dann ebenso vorgenommen, wie bei der obigen Darstellung aus der ungesättigten Säure, und man erhält in allen drei Fällen genau die gleiche Verbindung vom Schmp.  $167^{\circ}$ . Bei allzulanger Einwirkung von Bromwasserstoff bildeten sich aber viel Schmierchen, die nicht fest erhalten werden konnten.

Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die  $\alpha$ -Benzoxyl- $\beta$ -benzal-propionsäure entstand merkwürdigerweise die analoge Chlorverbindung nicht, vielmehr blieb die Säure unverändert. Dagegen konnte das Acetat dieser Säure bei der gleichen Einwirkung ohne Schwierigkeit in die  $\alpha$ -[ $\alpha'$ -Chlor-benzyl]- $\beta$ -benzal-propionsäure vom Schmp.  $156^{\circ}$  verwandelt werden, die schon von Stoermer und Buschmann<sup>22)</sup> aus der Cyclopropan-säure IIb durch Ringspaltung erhalten worden war. Wurde andererseits der Methylester der freien Oxy-säure in ätherischer Pyridin-Lösung mit Thionylchlorid auf dem Wasserbade behandelt, so konnte, wenn auch nur in geringer Mengen, eine Umsetzung zu dem Methylester der gechlorten Säure erzielt werden. Schmp.  $97^{\circ}$ , keine Depression mit den früher<sup>23)</sup> erhaltenen Ester vom Schmp.  $98$ — $99^{\circ}$ .

Rostock, Oktober 1931.

<sup>22)</sup> Ephraim, B. 61, 2164 [1928].

<sup>23)</sup> B. 61, 2322 [1928].