

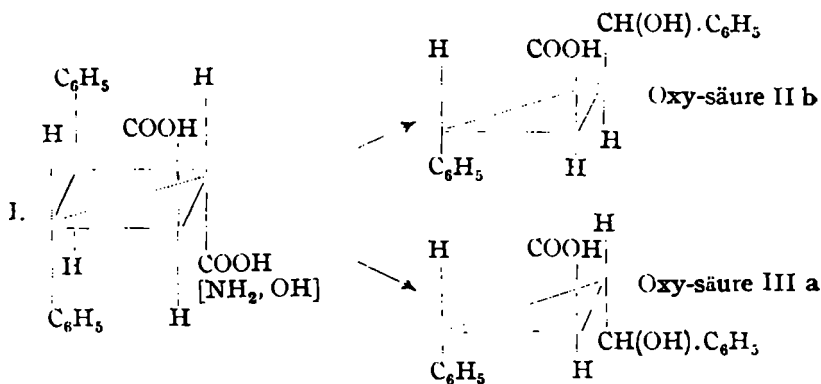
454. R. Stoermer und E. Asbrand:  
Der Abbau der  $\delta$ -Truxinsäure (XVI. Mittel. <sup>1)</sup>).

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

(Eingegangen am 9. Oktober 1931.)

Aus den bisherigen Untersuchungen über die Einwirkung von Nitrosylbromid auf die verschiedenen Truxill- und Truxinaminsäuren<sup>2)</sup> geht hervor, daß dabei in jedem Falle unter Ringverengerung Benzoxyl-phenyl-cyclopropan-carbonsäuren oder deren Lactone gebildet werden, deren sterischer Bau verständlich ist, wenn angenommen wird, daß die von der Reaktion nicht direkt berührten Carboxyl- und Phenylgruppen in bezug auf die Ringfläche des Cyclopropan genau dieselbe Stellung beibehalten, die sie vorher am Cyclobutaning inne gehabt hatten. Wenn letzteres, wie es scheint, stets zutrifft, so läßt sich beim Abbau bisher in dieser Richtung noch nicht untersuchter Säuren mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit vorhersagen, welche der vier bzw. acht theoretisch möglichen *cis*- und *trans*-Oxy-säuren des Cyclopropan entstehen werden (Ia b, IIa b, IIIa b, IVa b).

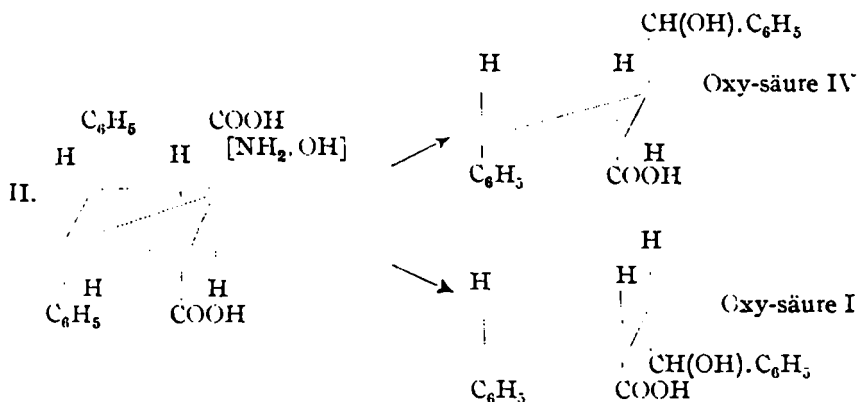
Um die Probe auf das Exempel zu machen, haben wir die bisher noch nicht dargestellte  $\delta$ -Truxinaminsäure der Einwirkung von Nitrosylbromid unterworfen. Bei der  $\delta$ -Truxinsäure konnte dabei vielleicht eine endgültige Unterscheidung zwischen den beiden für diese Säure noch offenen Truxinsäure-Formeln getroffen werden. Zwar haben sich Stoermer und Bachér<sup>3)</sup> bei dieser *trans*-Dicarbonsäure auf Grund bestimmter Reaktionen und Überlegungen für die Formel I entschieden, u. a. weil sich aus der Säure kein dem Truxon der Truxillsäure-Reihe entsprechendes Truxinon und keine Truxinonsäure erhalten ließ, doch war bei diesem negativen Befund die Formel II für die  $\delta$ -Säure noch nicht gänzlich ausgeschlossen. Wird nun die  $\delta$ -Truxinamidsäure nach A. W. Hofmann zur  $\delta$ -Truxinaminsäure abgebaut, so muß diese unter den obigen Voraussetzungen bei der durch Nitrosylbromid eintretenden Ringverengerung, je nachdem die Formel I ode. II zutrifft, je zwei verschiedene Benzoxyl-phenyl-cyclopropan-carbonsäuren geben können:



<sup>1)</sup> Vorhergehende Mitteilungen: B. **60**, 2566 [1927], **61**, 2312 [1928].

<sup>2)</sup> Zur Nomenklatur vergl. die voranstehende Abhandlung XV.

<sup>3)</sup> B. **55**, 1860 [1922].



Es sei noch bemerkt, daß hier — im Gegensatz zu den Truxillaminsäuren — eine Ringöffnung an zwei verschiedenen Stellen nicht in Frage kommt, weil sonst Säuren ganz anderen Charakters als Benzoxyl-phenyl-cyclopropan-carbonsäuren gebildet werden müßten.

Die Produkte der Umsetzung waren, wie auch in den andern Fällen, sowohl neutraler wie saurer Natur. Unter den ersteren befand sich eine größere Menge des  $\alpha, \delta$ -Diphenyl-butadiens, sowie seines Tetrabromids<sup>4)</sup> und vor allem das Lacton der Oxy-säure IIb vom Schmp.  $112^\circ$ , unter den soda-löslichen sauren Bestandteilen die nicht lacton-bildende *trans*-Oxy-säure IIIa (Schmp.  $185^\circ$ ) und eine ungesättigte Säure vom Schmp. ca.  $132^\circ$ , die beim Kochen mit Alkalien Benzaldehyd abspaltete und mit der in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen Säure nahe verwandt oder identisch ist. Aus den nebenher entstandenen Schmierern konnten auch nicht Spuren eines andern Lactons oder einer andern Oxy-säure isoliert werden, obwohl in sorgfältigster Weise danach gesucht wurde. Es sind also nur die Stoffe erhalten worden, die gemäß der Formel I erwartet werden konnten, und man wird den Schluß nicht abweisen können, daß damit jene Formel der  $\delta$ -Truxinsäure nunmehr völlig gesichert erscheint.

Um zu sehen, ob freie salpetrige Säure in wäßriger Lösung zu denselben Produkten, eventuell in noch besserer Ausbeute führe, wie Nitrosylbromid, wurde die Umsetzung der  $\delta$ -Truxinaminsäure auch mit Natriumnitrit und Ameisensäure vorgenommen, doch war nach einer Woche nur ein sehr geringer Teil der Amino-säure umgesetzt, und von den erwarteten Produkten der Reaktion konnte sicher nur die Oxy-säure IIIa nachgewiesen werden.

Theoretisch bemerkenswert erscheint noch die Beobachtung, daß die  $\delta$ -Truxinsäure bei dem Versuche, sie in ihr Säure-chlorid zu verwandeln, unter dem Einfluß des Thiouylchlorids zu einem kleinen Teile in  $\gamma$ -Truxinsäure umgelagert und in deren Anhydrid verwandelt wurde.

### Beschreibung der Versuche.

#### $\delta$ -Truxinamidsäure und $\delta$ -Truxinaminsäure.

Die  $\delta$ -Truxinamidsäure entsteht am einfachsten durch halbseitige Verseifung des  $\delta$ -Truxinsäure-diamids<sup>5)</sup>. Zur Gewinnung des letzteren

<sup>4)</sup> B. 60, 2577 (1927); hier aus  $\gamma$ -Truxillaminsäure erhalten.

<sup>5)</sup> Stoermer u. Klockmann, B. 58, 1175 (1925).

wurde  $\delta$ -Truxinsäure in Benzol mit Thionylchlorid in das  $\delta$ -Truxinsäure-chlorid übergeführt und danach mit trockenem Ammoniak umgesetzt. Hierbei wurde die neue Beobachtung gemacht, daß die  $\delta$ -Säure durch das Thionylchlorid zu einem kleinen Teil umgelagert und in  $\zeta$ -Truxinsäure-anhydrid übergeführt wird, denn unter den Produkten der Ammoniak-Einwirkung befand sich  $\zeta$ -Truxin- $\alpha$ -amidsäure<sup>6)</sup>, die durch Überführung in das  $\zeta$ -Säure-imid (beim Schmelzen) von etwas unveränderter  $\delta$ -Säure getrennt werden konnte. Aus 300 g reiner  $\delta$ -Säure entstanden so etwa 15 g  $\zeta$ -Säure-imid.

Der Abbau zur  $\delta$ -Truxinaminsäure gelingt leicht folgendermaßen: 2.95 g Amidsäure wurden mit 40 ccm einer  $n/2$ -Hypochlorit-Lösung<sup>6)</sup> übergossen und 2 Stdn. auf 35–38° erwärmt, dann leitet man in die mit Salzsäure annähernd neutralisierte Lösung Kohlendioxyd, wobei die  $\delta$ -Truxinaminsäure alsbald ausfällt. Schmp. 198° unter Aufschäumen, Ausbeute 70%. Sie wird umkrystallisiert aus Methanol oder Aceton, worin sie schwer löslich ist; unlöslich ist sie in Benzol, Äther, Ligroin, Petroläther, sehr wenig löslich auch in Alkohol. Die Säure krystallisiert mit 3 H<sub>2</sub>O, das aber selbst bei vorsichtigem Erwärmen in der Trockenpistole nicht entfernt werden kann, ohne Zersetzung und Gelbbraunfärbung hervorzurufen.

0.1130 g Sbst.: 4.02 ccm N (14°, 766 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 4.27.

In konz. Salzsäure löst sich die Amino-säure auf, und nach einiger Zeit fällt das Hydrochlorid aus, das denselben Schmp. zeigt wie die Amino-säure.

Der Methylester der  $\delta$ -Truxinaminsäure entsteht als Hydrochlorid in der üblichen Weise aus Methanol und Salzsäuregas, Schmp. 188°; der freie Amino-säure-ester entsteht bei tropfenweisem Zusatz von Ammoniak unter guter Kühlung. Er schmilzt, aus verd. Methanol umkrystallisiert, im zugeschmolzenen Röhrchen bei 126° unt. Zers. und ist nur wenige Tage haltbar, da er bald ölig zerfließt. Mit Diazo-methan hergestellt, hat er dieselben Eigenschaften, während das Hydrochlorid beständig ist. Es schmeckt übrigens stark und anhaltend pfefferartig, während der freie Ester geschmacklos ist.

0.1017 g Sbst.: 4.1 ccm N (13°, 768 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N (281.2). Ber. N 4.98. Gef. N 4.86.

Zur Charakterisierung der Amino-säure wurde noch durch 1-stdg. Kochen mit Acetanhydrid die Acetyl-amino-Verbindung hergestellt, die, aus Methanol umkrystallisiert, bei 228° schmilzt.

0.1686 g Sbst.: 6.9 ccm N (13°, 748 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N (309.2). Ber. N 4.53. Gef. N 4.80.

Ihr mit Diazo-methan hergestellter Methylester hat den Schmp. 103°. Mit Salzsäure und Methanol ließ er sich nicht rein erhalten.

#### $\delta$ -Truxinaminsäure und Nitrosylbromid.

Die Umsetzung erfolgte in ganz ähnlicher Weise wie schon geschildert. Die trockne ätherische Lösung des Bromids, hergestellt durch Sättigen einer ätherischen Lösung von 21 g Brom mit Stickoxyd, wurde unter starker Kühlung mit einer ätherischen Suspension von 15 g der Amino-säure bei –5 bis –6° zur Reaktion gebracht, die unter lebhafter Stickstoff-Entwick-

<sup>6)</sup> Graebe, B. 35, 2753 [1902].

lung verlief und nach kurzer Zeit beendet war. Von etwas unveränderter Amino-säure wurde abfiltriert und das Filtrat mit Bisulfit geschüttelt, wobei sich an der Trennungsfläche der beiden Flüssigkeiten ziemlich viel (2.5 g)  $\alpha$ ,  $\delta$ -Diphenyl-butadien-tetrabromid, zusammen mit etwas Diphenyl-butadien, ausschied (Schmp. ca. 230°).

Durch Entbromen mit Zinkstaub und Aceton konnten daraus leicht die Krystalltafeln des reinen  $\alpha$ ,  $\delta$ -Diphenyl-butadiens vom Schmp. 152° erhalten und durch Misch-Schmp. identifiziert werden.

Beim Abdunsten der ätherischen Lösung schieden sich in Öl eingebettete Krystalle aus, die durch Auswaschen mit Äther-Petroläther, Lösen in Soda und Wiederausfällen als reine Oxy-säure IIIa vom Schmp. 185° erwiesen werden konnten.

Der Äther-Petroläther-Auszug wurde mit Soda kräftig durchgeschüttelt und gab an diese noch eine ungesättigte Säure ab, aber keine andere der Benzoxyl-phenyl-cyclopropan-carbonsäuren. Diese ungesättigte Säure, die nicht ganz rein erhalten wurde und bei ca. 132° schmolz, konnte durch Auswaschen mit Xylol und Umlösen aus Äther-Petroläther fest erhalten werden. Sie dürfte identisch mit der in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen  $\alpha$ -Benzoxyl- $\beta$ -benzal-propionsäure sein (Schmp. 148–149°), da sie beim Kochen mit Alkali Benzaldehyd abspaltete. Die Säure, die sich dabei nebenher bilden mußte, die  $\beta$ -Benzal-propionsäure (Phenyl-isocrotonsäure), konnte rein (Schmp. 86°) erhalten und durch Misch-Schmp. identifiziert werden.

Aus dem soda-unlöslichen Öl wurde zunächst kein fester Körper mehr erhalten. Es wurde mit 10-proz. alkohol. Kali kalt verseift, wobei sich nach dem Verdünnen mit Wasser als alkali-unlöslich noch etwas  $\alpha$ ,  $\delta$ -Diphenyl-butadien abschied. Die mit Äther davon befreite Lösung wurde angesäuert und ebenfalls mit Äther ausgeschüttelt. Bei dessen Verdunsten schieden sich in Öl eingelagerte Krystalle aus, die, mit Äther-Petroläther ausgewaschen, bei 168° schmolzen und identisch waren mit der Oxy-säure IIb; das daraus zurückgebildete Lacton, das ursprünglich vorhanden war (0.7 g), schmolz bei 112° (Mischprobe). Weitere lacton-bildende Säuren dieser Gruppe waren nicht nachweisbar.

Rostock, Oktober 1931.

#### 455. R. Stoermer und E. Asbrand: Zur Kenntnis der *neo*-Truxinsäure (XVII. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 9. Oktober 1931.)

Die Konstitution und Konfiguration der *neo*-Truxinsäure (I) stellt seit den eingehenden, früheren Untersuchungen<sup>1)</sup> fest; es ist eine unsymmetrische *trans*-Dicarbonsäure, die in naher Beziehung zu der symmetrischen *cis*-Form, der  $\beta$ -Truxinsäure, steht (II), was durch die zahlreichen Übergänge der einen in die andere Form zum Ausdruck kommt. Wegen der so gut wie identischen Schmelzpunkte (*neo*: 209°,  $\beta$ : 209–210°) wurden zahlreiche Deri-

<sup>1)</sup> Stoermer u. Laage, B. 54, 96 [1921]; Stoermer u. Bachér, B. 55, 1860 [1922].