

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.).

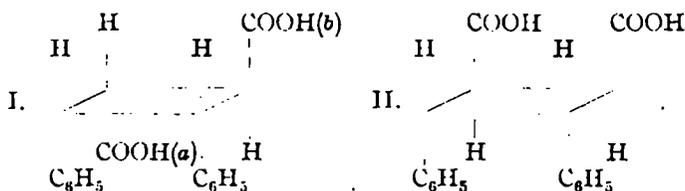
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Rostock.]

(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].

vate Ester, Amide usw. dargestellt, welche die Verschiedenheit deutlich ersichtlich machen. Aber ein Blick auf die Formel zeigt, daß die *neo*-Säure zwei Reihen struktur-isomerer Halbestere, Halbamide usw. bilden muß, die bei der  $\beta$ -Säure nicht bestehen können, deren Kenntnis aber noch aussteht und für den erforderlichen Abbau (vergl. die beiden voranstehenden Mitteilungen) erforderlich ist. Zur Unterscheidung werden die Indices *a* und *b* eingeführt und als *a*-Derivate die bezeichnet, welche die substituierte Carboxylgruppe den beiden Phenylen benachbart enthalten, als *b*-Formen jene bei denen die charakteristische Gruppe isoliert liegt.



Man kann natürlich auf verschiedenen Wegen zu diesen Halbaminen, Estersäuren usw. gelangen, und es lag nahe, wie bei der  $\delta$ -Truxinamidsäure (voranstehende Mitteil.), durch halbseitige Verseifung des *neo*-Diamids zu der einen *neo*-Truxinamidsäure oder zu einem Gemisch beider zu kommen. Dabei war von Wichtigkeit, festzustellen, welche der CO.NH<sub>2</sub>-Gruppen am ehesten der Verseifung anheimfiel. Das Ergebnis war überraschend. Bei Verwendung der zur Verseifung gerade einer Amidgruppe notwendigen Menge alkohol. Kalis wurde neben unverändertem *neo*-Diamid nur  $\beta$ -Truxinamidsäure vom Schmp. 194,5° erhalten, wie sich durch Mischprobe und Verseifung zur  $\beta$ -Truxinsäure mittels salpetriger Säure und Eisessig feststellen ließ. Steigerte man die Menge des alkohol. Kalis auf das 5-fache der angegebenen Quantität, so blieb wiederum ein Teil des *neo*-Diamids unangegriffen, aber die entstandenen Säuren bestanden jetzt aus einem Gemisch von  $\beta$ -Truxinamidsäure und einer *neo*-Truxinamidsäure (Schmp. 214°), die sich später als die *a*-Form herausstellte. Eine Trennung war leicht möglich, da die  $\beta$ -Amidsäure ein in Soda so gut wie unlösliches Natriumsalz liefert, die *neo*-Amidsäure ein darin ganz leicht lösliches. Auch hier erfolgte die weitere Verseifung zur *neo*-Truxinsäure mit Hilfe von salpetriger Säure und Eisessig, wodurch — allen bisherigen Erfahrungen nach — niemals eine Umlagerung erfolgt.

Da somit die Bildung der einen *neo*-Amidsäure über die  $\beta$ -Truxinamidsäure geht, so wurde von da an stets die leicht zugängliche  $\beta$ -Truxinamidsäure als Ausgangsstoff genommen, und bei Verwendung der 5-fachen auf eine Carboxylgruppe berechneten Menge Alkali wurde stets eine Mischung von 30% *neo*-Truxinamidsäure und 70% unveränderte  $\beta$ -Amidsäure erhalten, so daß ein Gleichgewicht vorliegen dürfte.

Derartige Umlagerungen bei stickstoff-haltigen Abkömmlingen der Truxin- und Truxillsäuren sind schon einige Male beobachtet; so geht die  $\alpha$ -Truxillanilidsäure durch alkohol. Kali z. T. in  $\gamma$ -Truxillanilidsäure über<sup>2)</sup>, analog verhält sich die  $\alpha$ -Truxillanilidsäure<sup>3)</sup>, die  $\zeta$ -Truxin-*b*-amidsäure wird zur  $\delta$ -Truxinamidsäure umgelagert<sup>4)</sup>, während

<sup>2)</sup> Stoermer u. Wegner, B. 56, 1685 [1923].

<sup>3)</sup> Stoermer u. Fretwurst, B. 58, 2719 [1925].

<sup>4)</sup> Stoermer u. Klockmann, B. 58, 1175 [1925].

im allgemeinen die nicht substituierten zweibasischen Säuren von solchen Umlagerungen verschont bleiben.

Wurde die Alkalimenge bei dem letzten Verfahren geringer genommen, als angegeben, so sank die Ausbeute an *neo* Amidsäure, wurde sie vergrößert, so sank sie ebenfalls, dafür wurde aber freie  $\beta$ -Truxinsäure neben  $\beta$ -Truxinamidsäure gefunden, offenbar weil letztere rascher verseifbar ist als das *neo*-Derivat und die Verseifung z. T. vor der Umlagerung einsetzt.

Durch Veresterung der *neo-a*-Amidsäure wurden der Methylester (Schmp. 213,5<sup>o</sup>) und der Äthylester (Schmp. 139<sup>o</sup>) gewonnen, von denen ersterer durch den gleichen Schmp. mit der freien Säure auffällt. Durch Verseifung dieser Amid-ester mittels salpetriger Säure und Eisessig entstanden nun die beiden *neo*-Estersäuren (Schmp. der Methylverbindung 234<sup>o</sup>, der Äthylverbindung 123<sup>o</sup>), die den Substituenten an der anderen Carboxylgruppe tragen müssen, als die Amidsäure. Die gleichen (*b*)-Estersäuren, und zwar nur diese, entstehen nun auch leicht und unter Umständen sogar fast quantitativ durch partielle Veresterung von *neo*-Truxinsäure mit den Alkoholen und Salzsäure, so daß also die eine Carboxylgruppe sterisch behindert zu sein scheint oder die andere stärker sauer ist.

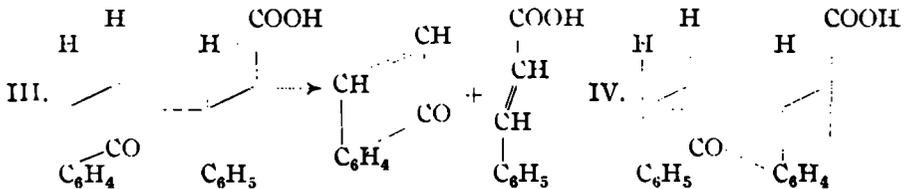
Der Beweis für die Stellung der esterifizierten Carboxylgruppe in der (*b*)-Methylester-säure wurde folgendermaßen erbracht: Wird die *neo*-Truxinsäure mit Thionylchlorid in das Säurechlorid verwandelt und letzteres mit Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht, so entsteht leicht in guter Ausbeute eine Ketonsäure, die *neo*-Halbtruxinonsäure (III), ein Isomeres der früher von Stoermer und Klockmann aus  $\zeta$ -Truxinsäure gewonnenen  $\zeta$ -Halbtruxinonsäure<sup>5)</sup>. Der leicht hieraus darstellbare Methylester kann nun direkt erhalten werden, wenn man die obige *neo*-Truxinmethylester-säure in ihr Esterchlorid verwandelt und dieses der Einwirkung von Aluminiumchlorid unterwirft. Wird dagegen die isomere, später zu erwähnende (*a*)-Estersäure der gleichen Reaktion unterworfen, so entsteht kein Truxinon-Derivat, sondern es tritt fast völlige Verharzung ein. Es kann also nur die nicht esterifizierte Carboxylgruppe nach ihrer Überführung in CO.Cl mit einem benachbarten Phenyl unter Keton-Bildung reagiert haben, da die Estergruppe unberührt geblieben ist, die in diesem Falle also die isoliert liegende *b*-Gruppe ist. Hieraus folgt, daß die durch Umlagerung von  $\beta$ -Truxinamidsäure erhältliche *neo*-Truxinamidsäure vom Schmp. 214<sup>o</sup> die *a*-Amidsäure darstellt.

Daß bei der geschilderten Ketonsäure-Bildung übrigens die Ketogruppe mit dem benachbarten und nicht etwa mit dem diametral gegenüberliegenden Phenyl in Bindung getreten ist, ist — ebenso wie für die isomere  $\zeta$ -Halbtruxinonsäure — jetzt durch folgende Reaktion bewiesen worden: Durch trockne Destillation der Ketonsäure über freier Flamme im Reagensglase tritt eine Spaltung der Molekel ein in Indon<sup>6)</sup> und *trans*-Zimtsäure, ersteres

<sup>5)</sup> B. 58, 1170 [1925].

<sup>6)</sup> Das hier erwähnte Indon ist bisher nicht beschrieben worden; bekannt wurden nur seine aus verschiedenen *allo*-Zimtsäuren zugänglichen Homologen (Stoermer u. Volt, A. 409, 55 ff. [1915], Stoermer u. Jaage, B. 50, 981 [1917]), bei denen der furchtbar stechende, in der Wärme an Phenylcyanat erinnernde Geruch ebenso deutlich hervortritt. Erhalten wurde dies äußerst veränderliche und kaum aus *allo*-Zimtsäure zugängliche Keton durch Kondensation von Inden mit Nitroso-dimethylanilin mittels Natrium-amids und nachfolgende Spaltung mit verd. Schwefelsäure als gelbe, sehr

kenntlich an seiner intensiv gelben Farbe und seinem beißenden und zu Tränen reizenden Geruch, letztere an ihrem Schmp. 133° (Mischprobe). Eine Molekel, bei der die Keton-Bildung in der anderen angedeuteten Weise (IV) erfolgt wäre, könnte nicht in diese beiden Spaltstücke zerfallen:



es sei denn, daß eine vorherige hydrolytische Aufspaltung des die CO-Gruppe enthaltenden Ringes stattgefunden hätte. Die dabei zu erwartenden Spaltsäuren, *trans*- und *cis*-Zimtsäure, gehen aber beide, für sich auf höhere Temperaturen erhitzt, keine Spur des gelben Indons. *cis*-Zimtsäure destilliert dabei sogar fast ohne jede Zersetzung, und die bei der Hydrolyse zu erwartende Truxinsäure gibt bei der trocknen Destillation ebenfalls keine Spur des gelben Ketons, sondern nur ein farbloses Sublimat, in dem Zimtsäure nachweisbar ist.

Die *neo*-Halbtruxinonsäure entspricht also der Formel III und nicht der Formel IV.

Zu der isomeren Ester- und Amid-säuren sind wir auf folgendem Wege gelangt: Es durfte erwartet werden, daß, wie sich bei der partiellen Veresterung die freistehende Carboxylgruppe leichter in die Carboxalkylgruppe überführen läßt, diese bei der halbseitigen Verseifung des Doppelesters auch leichter ihr Alkyl verlieren müßte. Diese Vermutung bestätigte sich durchaus, und aus dem festen *neo*-Truxinsäure-dimethylester (Schmp. 127°) wurde so durch die Einwirkung der berechneten Menge Alkali die *neo*-Truxin-*a*-methylester-säure (Schmp. 139°) und aus dem öligen Diäthylester die *a*-Äthylester-säure (Schmp. 163–164°) gewonnen. Bei diesem Verseifungsverfahren (in der Kälte) blieben etwa 70% der Doppelesters unangegriffen, und die entstandenen Estersäuren waren einheitlich. Mit Diazo-methan entstand aus der ersteren Säure wieder der *neo*-Doppelster vom Schmp. 127°.

Um zu der isomeren *b*-Amidsäure zu gelangen, schien es nur nötig, die *a*-Estersäure über das Chlorid hinweg in das *a*-Ester-*b*-amid zu verwandeln und dann die Estergruppe zu verseifen. Das war aber auf keine Weise zu

bald sich zu Truxon und zahlreichen anderen Stoffen polymerisierende Flüssigkeit, die nur im Hochvakuum einigermaßen ohne Veränderung destillierbar ist. Sdp.<sub>0,35</sub> 69–70°.

0.1691 g Sbst.: 0.5171 g CO<sub>2</sub>, 0.0738 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O. Ber. C 83.08, H 4.62. Gef. C 83.40, H 4.88.

Das Dibromid vom Schmp. 64–65° bildet farblose Nadeln aus verd. Eisessig.

0.1287 g Sbst.: 0.1667 g AgBr.

C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>OBr<sub>2</sub>. Ber. Br 55.17. Gef. Br 55.12.

Das sich sehr leicht bildende hell-citronengelbe Semicarbazon färbt sich bei 240–250° dunkel und zersetzt sich ohne Schmelzpunkt.

3.492 mg Sbst.: 0.652 ccm N (12°, 760 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>3</sub> (187.15). Ber. N 22.16. Gef. N 22.37.

Stoermer.

erreichen. Vorsichtige Einwirkung von alkohol. Kali verseifte wohl die Estergruppe, aber die gewonnene Amidsäure war die bekannte  $\beta$ -Truxin-amidsäure, so daß also wieder Umlagerung stattgefunden hatte. Durch saure Verseifung mit Eisessig, Schwefelsäure und Wasser wurde teils *neo*-Truxin-*a*-methylestersäure, teils *neo*-Truxinsäure erhalten, niemals wurde die Estergruppe allein verseift.

So wurde versucht, durch halbseitige Chlorid-Bildung und nachherige Einwirkung von Ammoniak zu der gewünschten *b*-Amidsäure zu gelangen, da zu vermuten war, daß bei vorsichtiger Einwirkung der berechneten Menge Thionylchlorid zuerst die freistehende Carboxylgruppe angegriffen werden würde, analog wie bei der gleichen selektiven Veresterung. Diese Hoffnung erfüllte sich nur zum Teil, da stets ein Gemisch von *neo*-Säure, *neo*-Truxinsäure-dichlorid und *a*- und *b*-Chloridsäure entstand, woraus durch Ammoniak neben dem Diamid die beiden Amidsäuren gebildet wurden. Nach vielen Versuchen gelang schließlich die Trennung dieser beiden, fast gleich schmelzenden (*a*: 214°, *b*: 213°) Verbindungen und der unveränderten *neo*-Säure auf Grund der verschiedenen Löslichkeiten der Ammoniumsalze in Alkohol, da das  $\text{NH}_4$ -Salz der *neo*-Säure darin fast ganz unlöslich, das der *a*-Amidsäure sehr leicht löslich ist.

Zur Kontrolle war es nur noch nötig, die Ester der neuen *b*-Amidsäure herzustellen; sie waren identisch mit den aus dem *a*-Methyl- bzw. Äthylester-*b*-chlorid erhaltenen Esteramiden. Letztere wurden noch der Verseifung mit salpetriger Säure und Eisessig unterworfen und ergaben die schon bekannten *a*-Methyl- bzw. Äthylestersäuren.

Beim Vergleich der verschiedenen isomeren Derivate ergibt sich folgendes Bild:

	Schmp.		Schmp.
<i>neo</i> -Truxin- <i>a</i> -amidsäure . . . . .	214°	<i>neo</i> -Truxin- <i>b</i> -amidsäure . . . . .	213°
<i>neo</i> -Truxin- <i>a</i> -amid- <i>b</i> -methylester . .	213.5°	<i>neo</i> -Truxin- <i>b</i> -amid- <i>a</i> -methylester . .	153.5°
<i>neo</i> -Truxin- <i>a</i> -amid- <i>b</i> -äthylester . . .	139°	<i>neo</i> -Truxin- <i>b</i> -amid- <i>a</i> -äthylester . . .	142.5°
<i>neo</i> -Truxin- <i>a</i> -methylester-säure . . .	139°	<i>neo</i> -Truxin- <i>b</i> -methylester-säure . . .	234°
<i>neo</i> -Truxin- <i>a</i> -äthylester-säure . . . .	163.5°	<i>neo</i> -Truxin- <i>b</i> -äthylester-säure . . . .	123°

Auffallend ist der fast gleiche Schmelzpunkt der *a*-Amidsäure und ihres Methylesters, eine Anomalie, die in ähnlicher Weise schon bei den  $\zeta$ -Truxinamid- und -anilidsäuren und ihren Methylestern beobachtet wurde<sup>7)</sup>, wo die meisten Methylester sogar höher schmelzen als die zugehörigen Säuren. Auch der höhere Schmp. der *a*-Äthylestersäure gegenüber dem der Methylverbindung und der sehr hohe Schmp. der *b*-Methylestersäure gegenüber dem der *neo*-Truxinsäure selbst (209°) sind Unregelmäßigkeiten, die nicht allzu häufig vorkommen.

Auch die Löslichkeitsverhältnisse der *a*- und *b*-Derivate bzw. ihrer Salze verdienen einige Beachtung. Sämtliche Estersäuren, außer der *a*-Äthylestersäure, und die *b*-Amidsäure geben in kalter 10-proz. Sodalösung schwer bzw. sehr schwer lösliche Natriumsalze, die eine Trennung von den Isomeren bzw. der *neo*-Truxinsäure sehr erleichtern. Ferner ist das Ammoniumsalz der *b*-Amidsäure in kaltem Alkohol nur so wenig löslich, daß sich mit seiner Hilfe eine Trennung von dem der *a*-Amidsäure leicht bewerkstelligen läßt.

<sup>7)</sup> Stoermer u. Klockmann, B. 58, 1168f. [1925].

**Beschreibung der Versuche.***neo*-Truxinsäure, Schmp. 209°.

Zur Gewinnung der *neo*-Säure eignet sich am besten folgendes zusammenfassende und in Anlehnung an frühere Angaben<sup>8)</sup> etwas verbesserte Verfahren: Je 20 g  $\beta$ -Truxinsäure werden mit 140 ccm Wasser im Druckgefäß 6 Stdn. auf 215–220° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird nach scharfem Abpressen 2-mal mit ziemlich viel 5-proz. Alkohol ausgekocht, wobei durch etwas  $\beta$ -Säure verunreinigte *neo*-Truxinsäure in Lösung geht, die nach dem Erkalten ausfällt. Sie wird nach dem Trocknen in der 25-fachen Menge Alkohol gelöst, und in die Lösung wird sorgfältig getrocknetes Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Kocht man die ausgefallenen Ammoniumsalze 2-mal mit Alkohol aus, so gibt der unlöslich gebliebene Anteil nach Auflösen und Ansäuern reine *neo*-Truxinsäure. Ausbeute 25%.

*neo*-Truxin-*a*-amidsäure, Schmp. 214°.

Das hierfür nötige *neo*-Truxindiamid wird unter Verwendung des früheren Verfahrens<sup>9)</sup> mit einer Modifikation, die auch für alle folgenden ähnlichen Amid-Bildungen gilt, gewonnen, indem man 1 Tl. der Säure mit 2 Tln. Thionylchlorid und 10 Tln. Benzol bis zum Klarwerden kocht, das überschüssige Thionylchlorid durch mehrmaliges Destillieren mit frischem Benzol entfernt und das gebildete Säurechlorid, ohne es zu isolieren, mit trockenem Ammoniak bis zur Sättigung behandelt. Der erhaltene Niederschlag wird abgepreßt, mit Wasser ausgewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 249°. Dies Diamid wird durch salpetrige Säure und Eisessig zu reiner *neo*-Truxinsäure (209°) verseift.

Bei der Verseifung mit der berechneten Menge alkohol. Kalis (1 g Diamid, 0.19 g KOH, 10 Min. gekocht) entstand eine Säure, die roh bei 190°, nach der Reinigung über das sehr schwer lösliche Natriumsalz bei 194.5° unter Aufschäumen schmolz und sich dadurch als wahrscheinlich nicht zur *neo*-Reihe gehörig erwies. Die Säure titrierte sich mit  $n_{10}$ -NaOH einbasisch:

0.1457 g Sbst.: 4.99 ccm  $n_{10}$ -NaOH. — Ber. für  $C_{18}H_{17}O_3N$  4.94 ccm,

und ging bei der Verseifung mit salpetriger Säure und Eisessig in  $\beta$ -Truxinsäure über (Mischprobe). Mit  $\beta$ -Truxinamidsäure gab die Substanz keine Depression, und beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt wurde das bekannte  $\beta$ -Truxinimid von Schmp. 224–225° gebildet.

Würde das *neo*-Truxindiamid (1 g) aber mit dem 5-fachen der für die halbseitige Verseifung berechneten Menge alkohol. Kalis (0.95 g) 10 Min. gekocht, so war in dem Filtrat vom unveränderten Diamid ein Gemisch von  $\beta$ -Amidsäure und *neo*-Truxin-*a*-amidsäure vorhanden, das sich auf Grund der großen Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes der ersteren Säure leicht trennen ließ. Aus heißem verd. Aceton umkrystallisiert, schmolz die neue Säure bei 214° und bildete dünne Nadeln, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Aceton. Die beiden Säuren,  $\beta$ - und *neo*-Amidsäure, entstanden bei diesem Verfahren im Verhältnis von 1.4:1; Misch-Schmp. ca. 188°. Mit salpetriger Säure geht die *neo*-Amidsäure in *neo*-Truxinsäure

<sup>8)</sup> Stoermer u. Laage, B. 54, 96 [1921]; Stoermer u. Bachér, B. 55, 1874 [1922].

<sup>9)</sup> Stoermer u. Hagge, B. 55, 1876 [1922].

(209<sup>0</sup>) über; sie bildet ein leicht lösliches Natriumsalz und ein in Alkohol mäßig schwerlösliches Ammoniumsalz.

0.1179 g Sbst.: 4.05 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -NaOH. Ber. 4.09 ccm.

0.0756 g Sbst.: 3.10 ccm N (15<sup>0</sup>, 760 mm).

$C_{18}H_{17}O_3N$  (295.14). Ber. N 4.74. Gef. N 4.86.

Einfacher ist die Gewinnung der *neo-a*-Amidsäure, wenn man die leicht aus  $\beta$ -Truxinsäure-anhydrid und Ammoniak zugängliche  $\beta$ -Amidsäure wie oben mit der 5-fachen Menge Kali 10 Min. erhitzt, wobei letztere zu 30% in erstere umgelagert wird.

Der *neo*-Truxin-*a*-amidsäure-*b*-methylester bildet sich leicht, wenn man in die in Methanol gelöste Säure Diazo-methan einleitet; der schwer darin lösliche Ester fällt alsbald aus, ebenso beim Esterifizieren mit Salzsäure und Methanol. Schmp. 213.5<sup>0</sup>, Mischprobe mit der freien Säure 195<sup>0</sup>.

Der *a*-Amidsäure-*b*-äthylester, wie üblich dargestellt und ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aceton, hat den Schmp. 139<sup>0</sup>.

*neo*-Truxin-*b*-methylestersäure, Schmp. 234<sup>0</sup>.

Der *a*-Amidsäure-*b*-methylester wird in möglichst wenig Eisessig gelöst und bis zur Grünfärbung mit salpetriger Säure behandelt. Nach 3 Stdn. wird in Wasser gegossen und die ausfallende Säure aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aceton, Eisessig, leichter in der Hitze; mit 10-proz. Sodalösung bildet sie ein schwer lösliches Natriumsalz, und beim Verestern mit Diazo-methan gibt sie den bekannten Dimethylester (127<sup>0</sup>).

0.0638 g Sbst.: 2.02 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -NaOH. Ber. für eine einbasische Säure  $C_{18}H_{18}O_4$  (310.14) 2.05 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -NaOH.

Dieselbe *b*-Methylestersäure entsteht auch sehr einfach durch teilweise Veresterung. Man leitet Salzsäuregas in die mit kaltem Wasser gekühlte Methanol-Lösung und gießt nach der Sättigung sofort in Wasser. Die halbseitige Ester-Bildung tritt so gut wie quantitativ ein.

Durch Verseifung des *a*-Amid-*b*-äthylesters mit salpetriger Säure wurde die *neo*-Truxin-*b*-äthylestersäure vom Schmp. 123<sup>0</sup> erhalten, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, Aceton und Eisessig. Das Natrium- und Ammoniumsalz ist ebenfalls schwer löslich.

0.0635 g Sbst.: 1.92 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -NaOH. Ber. 1.97 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -NaOH.

*neo*-Halbtruxinonsäure, Schmp. 224<sup>0</sup> (III).

2.5 g reine *neo*-Säure wurde in der oben beschriebenen Weise mit frisch über Leinöl destilliertem Thionylchlorid in das Chlorid verwandelt; nach ca. 5 Stdn. das Benzol abdestilliert und das Chlorid in Schwefelkohlenstoff 6 Stdn. mit 5 g Aluminiumchlorid auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit heißer verd. Salzsäure behandelt, wobei das Produkt zu einer festen, braunen Masse erstarrte. Beim Auskochen dieser mit Sodalösung blieb ein fast schwarzes Harz zurück, und beim Ansäuern der Lösung fiel in reichlicher Menge eine braune Krystallmasse aus, die mit Tierkohle aus heißem verd. Aceton umkrystallisiert wurde. Schmp. 224<sup>0</sup>; kleine, farblose Nadeln, löslich in heißem Alkohol, Aceton, Eisessig, schwerer in der Kälte. Die Titration ergab eine einbasische Säure.

0.0428 g Sbst.: 1.54 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -NaOH. Ber. für  $C_{18}H_{14}O_3$  (278.1) 1.57 ccm.

Beim 3-stdg. Kochen mit Hydroxylamin und Kalilauge bildet sich das Oxim der Ketonsäure, das aus verd. Aceton umkrystallisiert wurde, aber, ohne einen scharfen Schmp. zu zeigen, sich bei höherer Temperatur zersetzte.

0.0991 g Sbst.: 3.92 ccm N (14°, 764 mm).

$C_{18}H_{16}O_3N$  (293.13). Ber. N 4.78. Gef. N 4.73.

Mit Methanol und Salzsäuregas bildet sich in üblicher Weise der Methylester der *neo*-Halbtruxinonsäure. Schmp. aus verd. Aceton 124°. Derselbe Ester entstand, allerdings in weniger guter Ausbeute als die Säure, bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das *neo*-Truxin-*b*-methylestersäure-*a*-chlorid in Schwefelkohlenstoff. Das in Soda unlösliche Produkt wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verd. heißem Aceton gereinigt und schmolz bei 124° (Mischprobe).

Bei der trocknen Destillation einer größeren Menge der *neo*-Halbtruxinonsäure im Reagensglas über freier Flamme wurde ein citronengelb gefärbtes, krystallinisches Sublimat erhalten, das den äußerst stechenden Geruch des Indons zeigte. Das Sublimat wurde in Soda gelöst, filtriert und angesäuert; die farblosen Krystalle, die ausfielen, erwiesen sich durch Mischprobe als Zimtsäure vom Schmp. 133°.

*neo*-Truxin-*a*-estersäuren,  $CH_3$ : Schmp. 139°,  $C_2H_5$ : Schmp. 163—164°.

Der *neo*-Truxinsäure-dimethylester vom Schmp. 127°, früher mittels Dimethylsulfats dargestellt, läßt sich, ohne daß Umlagerung dabei beobachtet wird, ebenso bequem mit Methanol und Salzsäuregas in der Hitze und längeres Stehen der sauren Lösung erhalten. Wird er (1 g) mit der zur halbseitigen Verseifung berechneten Menge Kali (0.17 g) in Alkohol über Nacht stehen gelassen, so läßt sich aus dem Filtrat von unverändertem Doppel ester (0.7 g) die *neo*-Truxin-*a*-estersäure (0.3 g) ausfällen. Gereinigt wird sie durch Überführung in das schwer lösliche Natriumsalz, aber die — offenbar krystallwasser-haltige — Säure schmilzt stets unscharf. Erst nach vorsichtigem Trocknen bei langsam steigender Temperatur zeigt sie den konstanten Schmp. 139°.

0.0108 g Sbst.: 0.36 ccm  $n_{10}^{20}$ -NaOH. Ber. für  $C_{19}H_{16}O_4$  (310.14) 0.35 ccm  $n_{10}^{20}$ -NaOH.

Mit Diazo-methan gab die Estersäure glatt den reinen Doppel ester vom Schmp. 127°.

Der stets nur ölig erhaltene Diäthylester der *neo*-Säure wurde genau ebenso zur *a*-Äthylestersäure verseift, doch gab das in Wasser gegossene Verseifungsgemisch eine Emulsion, die durch Filtration nicht zu trennen war. Sie wurde mit einem Gemisch von Benzol-Äther und Kochsalz kräftig geschüttelt, wodurch sich die Schichten glatt trennten. Die aus der wäßrigen Lösung ausgefallte Estersäure bildet, nach dem Umkrystallisieren aus heißem, wenig verdünntem Alkohol, schöne Nadeln vom Schmp. 163—164°. Ihr Natriumsalz ist in 10-proz. Sodalösung leicht löslich. Leicht löslich auch in heißem Alkohol, Aceton und Eisessig, schwerer in der Kälte.

*neo*-Truxin-*b*-amidsäure, Schmp. 213°.

Zwecks halbseitiger Chlorid-Bildung wurde *neo*-Truxinsäure (10 g) mit der dafür berechneten Menge frisch über Leinöl destillierten Thionylchlorids (+10% Überschuß = 4.4 g) in Benzol-Lösung so lange gekocht, bis die Lösung klar war und nicht mehr nach Thionylchlorid roch (ca. 48 Stdn.). Die Lösung wurde mit trockenem Ammoniak gesättigt, das ausgefallene Gemisch von Diamid und Ammoniumsalzen scharf abgepreßt und

mit stark verdünnter Ammoniak-Lösung ausgelaugt. Der Rückstand (1.5 g) schmolz bei 240° und war Diamid. Der aus dem angesäuerten Filtrat ausgefallene Niederschlag wurde in viel Alkohol gelöst und wieder mit trockenem Ammoniakgas ausgefällt: das dabei ausgefällte Salz enthielt nahezu reine *neo*-Truxinsäure (1.8 g), Schmp. 206°, Mischprobe. Das alkohol. Filtrat, stark eingengt und nochmals mit Ammoniak gesättigt, gab ein in feinen Nadeln ausfallendes Ammoniumsalz, das beim Ansäuern die gesuchte *neo*-Truxin-*b*-amidsäure lieferte (3.2 g). Das Filtrat hiervon, fast bis zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen und angesäuert, ließ nun die *a*-Amidsäure (1.3 g) ausfallen, die nur durch Spuren von *b*-Amidsäure verunreinigt war.

Die in der Hauptmenge entstandene *b*-Amidsäure, aus heißem, wenig verdünntem Alkohol umkrystallisiert, zeigte den Schmp. 213° und gab mit der fast gleich schmelzenden *a*-Amidsäure eine Schmp.-Erniedrigung bis auf 195°. Sie liefert ein in 10-proz. Sodalösung mäßig schwer lösliches Natriumsalz, während das der *a*-Form leicht löslich ist. Mit salpetriger Säure und Eisessig verseift, gibt sie reine *neo*-Säure vom Schmp. 209° (Mischprobe), und mit Diazo-methan verestert den gleich zu erwähnenden *neo*-Truxin-*b*-amid-*a*-ester vom Schmp. 153–154°.

0.0713 g Sbst.: 2.9 ccm N (15°, 758 mm).

$C_{18}H_{17}O_3N$  (295.14). Ber. N 4.74. Gef. N 4.81.

Dieser *neo*-Truxin-*b*-amid-*a*-methylester kann aus der leicht zugänglichen *a*-Methylestersäure gewonnen werden, wenn man sie mit Thionylchlorid in Benzol-Lösung in das *a*-Ister-*b*-chlorid verwandelt und letzteres direkt mit Ammoniakgas umsetzt. Das Produkt, aus heißem verd. Aceton umkrystallisiert, bildet kleine, farblose Nadeln vom Schmp. 153–154°; leicht löslich in heißem Aceton, Alkohol, Eisessig, etwas schwerer in der Kälte.

In derselben Weise wird der *neo*-Truxin-*b*-amidsäure-*a*-äthylester vom Schmp. 142–143° aus der *a*-Äthylestersäure gewonnen. Behandelt man ihn mit salpetriger Säure und Eisessig, so entsteht die *a*-Äthylestersäure zurück.

Rostock, Oktober 1931.

#### 456. Heinz Ohle und Francisco Garcia y Gonzalez: Modellversuche zur Theorie der alkoholischen Gärung, V. Mitteil.: Die Oxydation der 2-Keto-gluconsäure und der $\beta$ -Diaceton-fructose.

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

(Eingegangen am 3. Oktober 1931.)

In den vorhergehenden Mitteilungen dieser Reihe<sup>1)</sup> war gezeigt worden, daß alle diejenigen Aceton-Derivate der Fructose, welche in Nachbarstellung zur maskierten Carbonylgruppe einen Mineralsäure-Rest enthalten, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in anfangs neutraler Lösung Abkömmlinge der Furfondisäure liefern. Wir konnten nunmehr feststellen, daß auch das Kaliumsalz der Diaceton-2-keto-gluconsäure (I) über ein analog gebautes Zwischenprodukt, das Tri-

<sup>1)</sup> I.: B. 62, 1651 [1929], III.: B. 63, 2912 [1930], IV.: B. 64, 1759 [1931].