

**415. R. Stoermer und K. Cruse: Die Sonderstellung der  $\epsilon$ -Truxillsäure; Truxillketone (XIX. Mittel.).**

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

(Eingegangen am 15. Oktober 1935.)

Von den drei *cis*-Dicarbonsäuren der Truxillsäure-Reihe bilden nur die  $\gamma$ - und die *peri*-Säure monomolekulare Anhydride, die  $\epsilon$ -Säure (I) — vollkommen symmetrisch gebaut mit 2 Carboxylen in *cis*- und 2 Phenylen in *trans*-Stellung am Cyclobutan-Ring — ist auffallenderweise dazu nicht befähigt, obwohl sie ein monomolekulares Imid und Phenyl-imid bildet<sup>1) 2)</sup>. Alle Versuche zu seiner Gewinnung hatten stets zu einem amorphen, polymeren Anhydrid geführt. Es ist schon früher darauf hingewiesen worden, daß die Nachbarschaft von Phenylgruppen in *cis*-Stellung zu den Carboxylen die Bildung und Existenz monomolekularer und krystallisierter Anhydride wesentlich erleichtert und stabilisiert, so daß das am leichtesten sich bildende und beständigste das der *peri*-Säure ist, die alle vier Gruppen auf einer Seite enthält. Auch die jetzt erneut von uns angestellten und nach den verschiedensten Richtungen hin abgeänderten Versuche haben nicht zu dem gewünschten Anhydrid geführt, so daß dessen Nicht-existenz sicher behauptet werden kann.

Am meisten Erfolg versprachen wir uns von den Versuchen, die Anhydrid-Bildung aus der  $\epsilon$ -Truxillsäure durch Erhitzen auf 250° im Vakuum zu erzwingen, oder sie durch Depolymerisation des polymeren Produkts im Hochvakuum bei 0.5 mm zu erreichen. Bei letzterem Versuch ergab sich die überraschende Tatsache, daß mit der Depolymerisierung nur eine Isomerisierung verbunden war und das polymere  $\epsilon$ -Anhydrid nach und nach in die stabileren Gebilde des monomolekularen  $\gamma$ -Anhydrids und sogar des *peri*-Anhydrids überging, so daß anscheinend alle Umwandlungen der Truxillsäuren bei genügend hoher Temperatur in dieses dann stabilste Gebilde ausmünden. Während sonst die  $\epsilon$ -Säure allen umlagernden Agenzien gegenüber den allergrößten Widerstand entgegensetzt, bildet diese neu aufgefundene Tatsache den bisher einzigen Fall einer Änderung der  $\epsilon$ -Konfiguration.

Gerade diese Beständigkeit der  $\epsilon$ -Säure veranlaßte uns, einen analogen Abbau an ihr zu versuchen, wie er in der auf S. 2102 vorangehenden Abhandlung<sup>3)</sup> geschildert ist, nämlich aus ihr durch Einwirkung von Methylmagnesiumbromid die zugehörige Alkohol-säure II darzustellen, daraus Wasser abzuspalten und die zu erwartende ungesättigte Säure III zu ozonisieren. Wir wären dann im weiteren Verlauf zu einer neuen Diphenylcyclobutan-monocarbonsäure mit eindeutigem Bau gelangt oder bei der Ringspaltung der primär zu gewärtigenden Keton-säure — immer die Beständigkeit der  $\epsilon$ -Konfiguration vorausgesetzt —, zu einer der beiden Phenyl-benzyl-bernsteinsäuren<sup>3)</sup>, deren sterische Konfiguration sich auf diesem Wege hätte erschließen lassen.

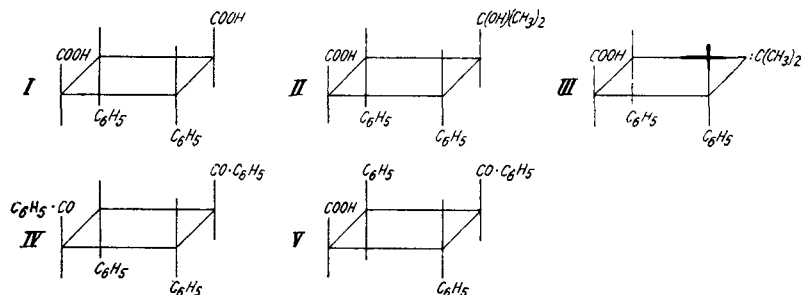
Aber gerade hier zeigte sich die Sonderstellung der  $\epsilon$ -Truxillsäure von ihrer unangenehmsten Seite. Zunächst traten bei der Einwirkung des Grignard-Reagens auf die Truxill-methylester-säure sehr erhebliche Mengen des ditertiären Alkohols auf, die zwar etwas herabgesetzt werden konnten, als wir die Menge des Methyl-magnesiumbromids verminderten,

1) Stoermer u. Emmel, B. 53, 497 [1920].

2) Stoermer, Neumaerker u. Schmidt, B. 58, 2707 [1925].

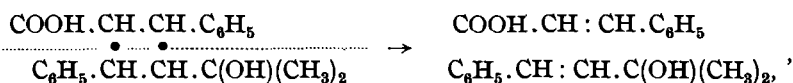
3) Stoermer u. Stroh, S. 2102; vergl. a. S. 2112.

aber die Ausbeute an diesem Diol war doch viel größer, als in anderen ähnlichen Fällen und deutete auf eine vorherige Disproportionierung der Ester-säure zu Doppel-ester und freier  $\epsilon$ -Säure, gerade wie die  $\epsilon$ -Amid- bzw. Anilid-säure so leicht in Diamid bzw. Dianilid und freie  $\epsilon$ -Säure aufgeteilt wird<sup>2)</sup>). Diese Disproportionierung hat zur Folge, daß die Ausbeute an der



„ $\epsilon$ -Oxy-säure“ II viel geringer war als erwünscht, und dann, daß bei der Einwirkung von Magnesium-brombenzol ein ganz neues Produkt entsteht, das kaum erwartet werden konnte und von dem unten die Rede sein wird.

Wurde diese „Oxy-säure II“ nach den Erfahrungen von Stoermer und Stroh mit wasser-entziehenden Mitteln behandelt, so wurde in keinem einzigen Falle eine ungesättigte Säure der Formel III erhalten, die ja bei der  $\gamma$ -Form so überaus leicht und glatt entsteht, vielmehr wurde die ganze Molekel vollkommen gespalten, und zwar in so unerwarteter Weise, wie sie bisher in dem gesamten Gebiet der Truxillsäuren noch niemals beobachtet wurde. Neben einem soda-unlöslichen, sehr hochsiedenden und völlig unverseifbaren Öl wurde in jedem Falle — Zimtsäure erhalten, so daß also die Spaltung schon unter verhältnismäßig schonenden Bedingungen folgendermaßen erfolgt war:

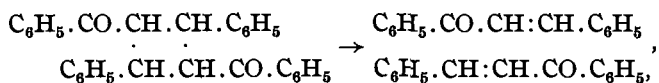


wobei der indifferente Anteil sich offenbar polymerisiert hatte zu einem nicht ringförmigen, ungesättigten Produkt, das, da es kein Interesse bot, nicht weiter untersucht wurde. Wir hofften dann, eher zum Ziele zu gelangen, wenn wir die Methylgruppen durch Phenyle ersetzen, aber diese Versuche lieferten Ergebnisse, die die Sonderstellung der  $\epsilon$ -Truxillsäure nur noch weiter bestätigten. Die erwartete „ $\epsilon$ -Diphenyl-oxy-säure“ wurde hier überhaupt nicht erhalten, als wir auf die  $\epsilon$ -Truxill-methylester-säure Phenyl-magnesiumbromid einwirken ließen, sondern neben reichlichen Mengen freier  $\epsilon$ -Säure wurde ein soda-unlösliches Produkt (Schmp. 207 bis 208<sup>0</sup>) gewonnen, das unverseifbar und gesättigt war, aber auch nicht das sonst noch mögliche  $\epsilon$ -Tetraphenyl-truxilldiol<sup>4)</sup> darstellte, mit dem gemischt, es eine starke Schmelzpunkts-Erniedrigung zeigte, sondern sich auf Grund seines Verhaltens und der Analyse als ein  $\epsilon$ -Truxillsäure-diphenylketon (IV) zu erkennen gab. Als sehr auffällig muß die Ent-

<sup>4)</sup> Stoermer, Neumaerker u. Schmidt, B. 58, 2711 [1925]; Schmp. 219<sup>0</sup>.

stehung dieses Diketons angesehen werden, das sich sogar bei Anwendung eines Überschusses von Phenyl-magnesiumbromid in ziemlich großen Mengen bildete.

Daß es sich wirklich um ein Truxillketon handelte, konnte durch einen Vergleich mit den ihm sehr ähnlichen Truxillketonen von Stobbe<sup>5)</sup> erbracht werden. Ebenso wie jene, war unser Keton nicht befähigt, ein Oxim oder Semicarbazon zu bilden; vielmehr lagerte es sich bei dem Versuch, mit alkalischer Hydroxylamin-Lösung ein Oxim darzustellen, gerade wie das Stobbesche Diketone (vom Schmp. 225—226<sup>0</sup>), in ein neues Diketone um vom Schmp. 222<sup>0</sup>, das aber auch mit keinem der Diketone von Stobbe identisch zu sein scheint. Sicher ließ sich das nicht erweisen, da Vergleichs-Präparate dieses Forschers nicht zu erlangen waren. Die Konstitution unseres Diketons und seines durch Umlagerung erhaltenen Isomeren wurde durch ihre Depolymerisations-Produkte sicher erwiesen: beide Produkte wurden bei vorsichtiger Destillation unter gewöhnlichem Druck zu Benzal-acetophenon aufgespalten, das durch seinen eigentümlichen Geruch, seinen Schmelzpunkt, sein Semicarbazon und das mit Phenyl-hydrazin erhältliche Triphenyl-pyrazolin nachgewiesen bzw. identifiziert werden konnte. Die Spaltung war also folgendermaßen erfolgt:



d. h. genau so wie bei den Stobbeschen Truxillketonen. Für das Keton vom Schmp. 207—208<sup>0</sup> darf man ohne weiteres die  $\epsilon$ -Konfiguration annehmen, für das höher schmelzende (222<sup>0</sup>) ist sie ungewiß, ebenso wie für die von Stobbe und seinen Mitarbeitern erhaltenen Ketone, die durch Licht-Polymerisation von Benzal-acetophenon gewonnen waren. Mit großer Wahrscheinlichkeit würde sich die Lage der vier Gruppen am Cyclobutan-Ring ergeben, wenn es gelänge, die verschiedenen Truxillsäuren direkt in ihre Phenylketone zu verwandeln. Zu diesem Zwecke versuchten wir zunächst, die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Truxillsäure über ihre Dichloride hinweg in Benzol-Lösung nach der Friedel-Craftsschen Reaktion in die Truxillketone zu verwandeln. Das  $\alpha$ -Truxillsäure-chlorid gab aber hierbei ausschließlich das schon früher so erhaltene  $\alpha$ -Truxon; bei der  $\gamma$ -Säure versuchten wir daher, die Reaktion schrittweise in der gewünschten Richtung zu lenken, indem wir die gelegentlich schon von Runge<sup>6)</sup> dargestellte Benzoyl-diphenyl-cyclobutan-carbonsäure (V) („ $\gamma$ -Benzoyl-säure“) über ihr Säure-chlorid hinweg mit Benzol zur Umsetzung brachten. Diese Säure, deren Konstitution durch Depolymerisation zu Benzal-acetophenon und Zimtsäure feststeht, gab aber leider bei der Friedel-Craftsschen Reaktion nur äußerst geringe Mengen eines bei 92—93<sup>0</sup> schmelzenden, indifferenten Stoffes, dessen Analyse nur sehr angenähert auf ein Truxillketone paßte, und von dem wir unentschieden lassen müssen, ob er in diese Gruppe hineingehört.

Dagegen wurde noch bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf in Benzol gelöstes  $\gamma$ -Truxillsäure-anhydrid, neben der obigen Benzoyl-säure und  $\gamma$ -Truxonsäure<sup>7)</sup>, zuweilen ein sehr schön krystallisierender, indifferenten Stoff (Schmp. 77—78<sup>0</sup>) in sehr kleiner Menge erhalten, dessen

<sup>5)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 123, 16 ff. [1929].

<sup>6)</sup> Dissertat., Rostock 1928.

<sup>7)</sup> vergl. die auf S. 2124 folgende Abhandlung von Stoermer u. Möller.

Analysenwerte sehr genau auf ein Truxillketon stimmen, dessen Entstehung aber offenbar von der Beschaffenheit des Aluminiumchlorids abhängt, da er mit einem solchen Präparat anderer Herkunft nicht sicher erhalten wurde. Bei dieser Reaktion entstehen je nach der Menge des Chlorids, der Dauer der Einwirkung und der Menge des Benzols oft sehr verschiedenartige Nebenprodukte, deren Identifizierung noch aussteht.

### Beschreibung der Versuche.

Versuche zur Darstellung des monomeren  $\epsilon$ -Truxillsäure-anhydrids.

Als beste Methode zur Gewinnung des polymeren  $\epsilon$ -Anhydrids stellte sich das Erhitzen der  $\epsilon$ -Säure mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid während 6 Stdn. heraus, wonach Essigsäure und deren Anhydrid im Vakuum bei 10 mm abdestilliert wurden. Das nach dem Erkalten glasig erstarrende polymere  $\epsilon$ -Anhydrid ist in Petroläther und in Ligroin unlöslich, leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigester. Beim gelinden Erwärmen mit Anilin zerfällt es, wie alle solchen polymeren Anhydride, in  $\epsilon$ -Truxillsäure-dianilid (Schmp. 284°),  $\epsilon$ -Anilid-säure (Schmp. 239°) und freie  $\epsilon$ -Säure (Schmp. 192°), während die monomeren Anhydride nur Anilid-säuren geben. Am charakteristischsten von den drei Produkten ist die  $\epsilon$ -Anilid-säure, die schon mit verd. Sodalösung das leicht kolloidal erstarrende, gallertartige Natriumsalz liefert, wobei selbst größere Mengen anderer Truxillsäuren nicht stören.

Bei der häufig wiederholten Destillation des polymeren Anhydrids im Hochvakuum von 0.4 mm destillierte die Hauptmenge (etwa 70—80%) zwischen 240° und 270° als hellgelbes, rasch erstarrendes Öl, der Rest blieb als kohligler Rückstand im Kolben. Das krystallinisch erstarrte Öl war gesättigt und fast ganz in Soda unlöslich; der in Benzol schwer lösliche Anteil vom Schmp. 290° wurde als *peri*-Truxillsäure-anhydrid erkannt (Misch-Schmelzpunkt und *peri*-Truxill-anilid-säure vom Schmp. 247°<sup>8</sup>). Aus der Benzol-Lösung fiel mit Petroläther etwas  $\gamma$ -Truxillsäure-anhydrid vom Schmp. 180—183° aus (Misch-Schmelzpunkt mit  $\gamma$ -Anhydrid vom Schmp. 194° und  $\gamma$ -Anilid-säure vom Schmp. 228°, sowie Verseifung zur  $\gamma$ -Säure vom Schmp. 228°).

Bei einem weiteren Versuch zwecks Darstellung des monomeren  $\epsilon$ -Anhydrids gingen wir von der  $\epsilon$ -Methylester-säure aus, die wir in das Methyl-ester-chlorid überführten, um daraus Chlormethyl abzuspalten.

Die unten beschriebene  $\epsilon$ -Methylester-säure (12 g) erhitzen wir mit Thionylchlorid (4.8 g) in wasser-freiem Benzol unter Feuchtigkeits-Ausschluß, befreien das entstandene Ester-chlorid durch mehrfaches Abdampfen mit Benzol im Vakuum von Resten des Thionylchlorids und unterwarfen das zurückbleibende ölige Ester-chlorid durch Erhitzen im Kohlensäure-Strom der Chlormethyl-Abspaltung. Nach etwa 40 Min. zeigte es keine Chlor-Reaktion mehr — das abdestillierende Chlormethyl wurde durch Einleiten in AgNO<sub>3</sub>-Lösung nachgewiesen —, und das zurückbleibende, nicht krystallisierende Anhydrid wurde im Vakuum bei 10 mm destilliert. Dabei trat Spaltung in Zimtsäure und Zimtsäure-methylester ein, welch letzterer auf Zersetzung von nicht in das Chlorid übergeführter Ester-säure zurückgeführt wurde.

<sup>8</sup>) Stoermer u. Bachér, B. 57, 15 [1924]; der Schmp. des *peri*-Anhydrids wurde früher bei 285° gefunden.

$\epsilon$ -Truxill-methylester-säure, Schmp. 131<sup>0</sup>.

Diese bisher nicht bekannte und anfangs nicht eben bequem zugängliche Säure haben wir zuerst aus  $\epsilon$ -Truxill-anilid-säure dargestellt, die sich durch Dimethylsulfat in ihren Methylester überführen ließ, welcher letzterer nach dem Verfahren von Stoermer und Klockmann<sup>9)</sup> durch salpetrige Säure zersetzt wurde. Später haben wir es vorgezogen, die Ester-säure durch halbseitige Verseifung des  $\epsilon$ -Dimethylesters herzustellen.

Zu diesem Zwecke wurden 11 g Dimethylester (Schmp. 64<sup>0</sup>) mit 1.8 g KOH in Methylalkohol 6 Stdn. gekocht, der nicht verseifte Doppel-ester mit etwas Wasser gefällt und dann durch weiteren Wasser-Zusatz das Gemisch von  $\epsilon$ -Säure und deren Halbest. Eine Titration ergab, daß ein Gemisch von 82% Methylester-säure und 18%  $\epsilon$ -Säure vorlag, das sich durch verd. Methylalkohol oder über das schwer lösliche Calciumsalz der Ester-säure gut trennen ließ. Bei der Verseifung des Doppel-esters entsteht die letztere in Ausbeuten bis zu 60%.

Die Säure schmilzt bei 131<sup>0</sup>, liefert ein leicht lösliches Na-Salz, aber ein schwer lösliches Ca-Salz, mit Diazo-methan entsteht leicht wieder der Doppel-ester vom Schmp. 64<sup>0</sup>.

3.327 mg Sbst.: 8.970 mg CO<sub>2</sub>, 1.657 mg H<sub>2</sub>O. — 3.152 mg Sbst.: 8.482 mg CO<sub>2</sub>, 1.612 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (310). Ber. C 73.55, H 5.81.  
Gef. „ 73.53, 73.39, „ 5.57, 5.72.

Die Titration ergab eine einbasische Säure: 0.1049 g Sbst. verbraucht. 3.40 ccm  $n_{10}$ -NaOH, ber. 3.38 ccm.

2<sup>t</sup>.4<sup>t</sup>-Diphenyl-3<sup>c</sup>-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-cyclobutan-1<sup>c</sup>-carbonsäure(II), Schmp. 145<sup>0</sup>.

Zur Gewinnung dieser Säure ließ man auf 20 g  $\epsilon$ -Methylester-säure, in 200 ccm Äther gelöst, in die 4-fach molekulare Menge Methyl-magnesiumbromid, in 30 ccm Äther gelöst, einwirken, erhitze das Reaktionsgemisch noch 1 Stde. auf dem Wasserbade und zersetzte dann mit verd. Salzsäure. Dem Rückstand der ätherischen Lösung entzog man mit Soda die „ $\epsilon$ -Oxy-säure“ und löste den soda-unlöslichen Anteil aus verd. Methanol um. Er krystallisierte in Nadeln und bestand aus dem bisher noch nicht beschriebenen  $\epsilon$ -Tetramethyl-truxilldiol vom Schmp. 146<sup>0</sup>.

2.840 mg Sbst.: 8.512 mg CO<sub>2</sub>, 2.186 mg H<sub>2</sub>O. — 3.198 mg Sbst.: 9.553 mg CO<sub>2</sub>, 2.450 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (324). Ber. C 81.45, H 8.64.  
Gef. „ 81.74, 81.47, „ 8.61, 8.57.

Aus der angesäuerten Sodalösung fiel die „ $\epsilon$ -Oxy-säure“ aus, die, über das schwer lösliche Calciumsalz gereinigt und aus verd. Eisessig oder Methanol umkrystallisiert, rein erhalten wurde und bei 145<sup>0</sup> schmolz. Die Ausbeute daran ließ sich nicht unerheblich steigern, wenn bei der Darstellung nur die dreifache molekulare Menge an Methyl-magnesiumbromid verwendet wurde.

3.680 mg Sbst.: 10.438 mg CO<sub>2</sub>, 2.319 mg H<sub>2</sub>O. — 3.145 mg Sbst.: 8.932 mg CO<sub>2</sub>, 2.006 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (310). Ber. C 77.42, H 7.09.  
Gef. „ 77.36, 77.46, „ 7.05, 7.14.

<sup>9)</sup> B. 58, 1175 [1925].

Bei der Titration stellte sie sich als einbasisch heraus: 0.0691 g verbraucht. 2.25 ccm  $n_{10}$ -NaOH, ber. 2.23 ccm.

Der Methylester, mit Diazo-methan dargestellt, krystallisierte nicht.

Versuche zur Darstellung der ungesättigten Säure (III).

Die Versuche zur Gewinnung der ungesättigten Säure wurden nach dem für die  $\gamma$ -Form ausgearbeiteten Verfahren<sup>3)</sup> ausgeführt, so durch Erhitzen mit Eisessig, mit konz. Salzsäure, ferner mit Eisessig-Chlorzink, Phosphor-pentoxyd in Benzol, konz. und verd. Schwefelsäure und anderen Varianten, aber in allen Fällen, besonders rasch mit konz. Schwefelsäure, trat ein völliger Zerfall ein in Zimtsäure und eine soda-unlösliche, unverseifbare, nicht krystallisierende, sehr hoch siedende Substanz, die nicht weiter untersucht wurde.

2<sup>t</sup>.4<sup>t</sup>-Diphenyl-1<sup>o</sup>.3<sup>o</sup>-dibenzoyl-cyclobutan, Schmp. 207—208<sup>o</sup>  
( $\epsilon$ -Truxillsäure-diphenylketon) (IV).

Die Umsetzung der  $\epsilon$ -Methylester-säure (5 g) mit Phenyl-magnesium-bromid (aus 9 g Brom-benzol und 1.3 g Magnesium) führte, auch bei Anwendung eines Überschusses des letzteren, niemals zu der  $\epsilon$ -Diphenyl-oxy-säure, sondern neben  $\epsilon$ -Truxillsäure nur zu einem soda-unlöslichen, unverseifbaren Öl, das im Vakuum zwischen 130<sup>o</sup> und 150<sup>o</sup> destillierte und sich als etwas Diphenyl herausstellte, und einer in Alkohol sehr schwer löslichen, krystallinen Substanz, die aus Alkohol mit wenig Eisessig umkrystallisiert wurde und dann bei 207—208<sup>o</sup> schmolz. Die Ausbeute an diesem Produkt betrug bis zu 50%. Nach seinen Eigenschaften muß es als  $\epsilon$ -Truxillsäure-diphenylketon angesprochen werden.

4.499 mg Sbst.: 14.250 mg CO<sub>2</sub>, 2.480 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (416). Ber. C 86.54, H 5.77. Gef. C 86.26, H 6.17.

Für das eher zu erwartende  $\epsilon$ -Tetraphenyl-truxilldiol (Schmp. 219<sup>o</sup>)<sup>2)</sup> berechnen sich C 88.10, H 6.34.

Bei vorsichtiger Destillation unter gewöhnlichem Druck entstand Benzal-acetophenon, das durch seinen Schmp. 58<sup>o</sup> und die Überführung in das Triphenyl-pyrazolin nach Knorr<sup>10)</sup> identifiziert wurde.

Isomeres Truxillketon, Schmp. 222<sup>o</sup>.

Wurde das Truxillketon vom Schmp. 207—208<sup>o</sup> mit salzsaurem Hydroxylamin und alkohol. Kalilauge 15 Stdn. erhitzt, so krystallisierte aus der filtrierten Lösung beim Einengen das in absol. Alkohol recht schwer lösliche neue Keton vom Schmp. 222<sup>o</sup>. Dieses völlig stickstoff-freie Produkt wurde nur so, nicht aber durch Erhitzen mit alkohol. Kalilauge allein, erhalten, da es hierbei unverändert blieb. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck verhielt es sich gradeso wie das vorige.

3.870 mg Sbst.: 12.250 mg CO<sub>2</sub>, 2.245 mg H<sub>2</sub>O. — 3.544 mg Sbst.: 11.205 mg CO<sub>2</sub>, 2.030 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (416). Ber. C 86.54, H 5.77.

Gef. „ 86.53, 86.23, „ 6.49, 6.41.

<sup>10)</sup> B. 21, 1210 [1888].

2<sup>c</sup>.4<sup>t</sup>-Diphenyl-3<sup>c</sup>-benzoyl-cyclobutan-1<sup>c</sup>-carbonsäure (V)  
(„ $\gamma$ -Benzoyl-säure“), Schmp. 227°.

Diese schon gelegentlich<sup>6)</sup> dargestellte Säure erhält man sicher, wenn man 5 g  $\gamma$ -Truxillsäure-anhydrid mit 10 g Aluminiumchlorid in 200 g Benzol 5 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, das Benzol abdestilliert, den Rückstand mit konz. Salzsäure zersetzt und ihn unter Erwärmen in 2-n. Soda-lösung löst. Beim Erkalten fällt das schwer lösliche Natriumsalz der  $\gamma$ -Benzoyl-säure aus, die, in Benzol schwer löslich, daraus in langen Nadeln krystallisiert und bei 227° schmilzt. Sie bildet ein ebenfalls schwer lösliches Ammoniumsalz und kann durch diese Eigenschaften von den nebenher entstandenen anderen Säuren,  $\gamma$ -Truxillsäure und  $\gamma$ -Truxonsäure, getrennt werden.

2.860 mg Sbst.: 8.549 mg CO<sub>2</sub>, 1.400 mg H<sub>2</sub>O. — 3.430 mg Sbst.: 10.211 mg CO<sub>2</sub>, 1.570 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (356). Ber. C 80.90, H 5.62.  
Gef. „ 81.52, 81.19, „ 5.48, 5.12.

Die Titration in Methanol läßt eine Carboxylgruppe erkennen: 0.0290 g Sbst. verbraucht 0.84 ccm *n*<sub>10</sub>-NaOH, ber. 0.81 ccm.

Der mit Diazo-methan gewonnene Methylester schmilzt bei 169°, der Äthylester bei 162°. Das durch Erhitzen mit Phenyl-hydrazin in Alkohol dargestellte gelbe Phenyl-hydrazon schmilzt, aus Benzol-Petroläther krystallisiert, unter heftigem Aufschäumen und offenbar unter Lactambildung, stets bei 100° und ist dann soda-unlöslich.

10.970 mg Sbst.: 0.638 ccm N (16.2°, 740 mm).

C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (446). Ber. N 6.28. Gef. N 6.61.

Die Säure wird durch Erhitzen, aber noch einfacher durch kurze Behandlung mit konz. Schwefelsäure, zu Zimtsäure und Benzal-acetophenon depolymerisiert, das in der schon beschriebenen Weise identifiziert wurde.

Das Chlorid der Säure, in Benzol mit Thionylchlorid erhalten, schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther bei 150—152°. Ausbeute 75%.

Läßt man das Säure-chlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Benzol einwirken und zieht das dunkelbraune Reaktionsprodukt nach dem Zersetzen mit konz. Salzsäure mit Soda aus, so bleibt ein darin unlösliches, gesättigtes Öl zurück, das nach der Destillation im Vakuum teilweise erstarrt und nach dem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol bei 92—93° schmilzt. Die Analysen-Ergebnisse weichen nicht unbeträchtlich von den für ein Diketon berechneten Werten ab.

3.860 mg Sbst.: 12.435 mg CO<sub>2</sub>, 1.975 mg H<sub>2</sub>O. — 5.203 mg Sbst.: 16.690 mg CO<sub>2</sub>, 2.860 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 86.54, H 5.77.  
Gef. „ 87.86, 87.86, „ 5.72, 6.17.

Der Stoff konnte wegen zu geringer Ausbeute einstweilen nicht weiter untersucht werden.

Truxillketon, Schmp. 77—78°.

3 g  $\gamma$ -Truxillsäure-anhydrid werden mit 6 g etwas verwittertem Aluminiumchlorid in 50 ccm Benzol 5 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, wonach die Aufarbeitung in üblicher Weise erfolgte. Das erhaltene,

soda-unlösliche, hellgelbe Öl krystallisierte zum Teil beim Behandeln mit absol. Alkohol. Man erhielt das neue Diketon nach dem Umlösen daraus in langen, derben Prismen vom Schmp. 77—78°, die nach dem Verfahren von Stobbe<sup>5)</sup> keine Umlagerung in ein anderes Diketon erlitten. Leider reichten die erhaltenen Mengen nicht zu einem Depolymerisations-Versuch aus, auch wurde der Stoff nicht jedesmal erhalten, und es ist fraglich, ob die mit reinem, frischem Aluminiumchlorid gewonnene, nur ölige Verbindung damit identisch ist.

4.130 mg Sbst.: 13.095 mg CO<sub>2</sub>, 2.219 mg H<sub>2</sub>O. — 3.645 mg Sbst.: 11.537 mg CO<sub>2</sub>, 1.933 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (416). Ber. C 86.54, H 5.77.  
Gef. „ 86.47, 86.32, „ 6.01, 5.93.

Bei dem gleichen Versuch, nur unter Verwendung von 10 g  $\gamma$ -Anhydrid und 6—7 g verwittertem Aluminiumchlorid in Benzol, wurde aber öfters eine ebenfalls soda-unlösliche Substanz erhalten, die aus absol. Alkohol in prächtigen Nadeln krystallisierte, bei 195° schmolz und in einer Ausbeute von nur 5% auftrat. Es lag nahe, diese Verbindung für identisch mit dem von Stobbe und Bremer<sup>11)</sup> durch Umlagerung gewonnenen Truxillketon D (Schmp. 195°) zu halten, doch ergaben die Analysen-Zahlen ganz abweichende Werte, die auf eine Substanz der Formel (C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub> stimmten.

3.140 mg Sbst.: 8.962 mg CO<sub>2</sub>, 0.965 mg H<sub>2</sub>O. — 3.570 mg Sbst.: 10.182 mg CO<sub>2</sub>, 1.110 mg H<sub>2</sub>O.

(C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>. Ber. C 77.65, H 3.53.  
Gef. „ 77.84, 77.78, „ 3.44, 3.48.

Wie man sieht, sind die Reaktionsprodukte zwischen  $\gamma$ -Anhydrid und Benzol je nach der Art und Güte des Aluminiumchlorids, Temperatur und Dauer der Einwirkung so verschieden, ganz abgesehen von den dabei erhaltenen Säuren, daß diese Umsetzung noch eines eingehenden Studiums bedarf.

Rostock, Oktober 1935.

#### 416. R. Stoermer und Fr. Möller: Die Halb-truxonsäuren der Truxillsäure-Reihe und das noch fehlende Truxon, das *peri*-Truxon (XX. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Rostock.]  
(Eingegangen am 15. Oktober 1935.)

Von den fünf Truxillsäuren<sup>1)</sup> sind theoretisch vier Halb-truxonsäuren, kurz Truxonsäuren genannt, ableitbar. und zwar von der  $\alpha$ -,  $\gamma$ -, *peri*- und *epi*-Truxillsäure (I—IV), während die  $\epsilon$ -Truxillsäure (V) dazu nicht befähigt ist. Von den Truxonsäuren (Ia—IVa) sind wiederum nur zwei imstande, Diketone, Truxone, zu bilden, von denen eines (Ib) seit langer Zeit bekannt ist und bereits zu eingehenden Versuchen Veranlassung gegeben hat, während das *cis*- oder *peri*-Truxon (IIIb) bisher in der Reihe fehlte.

<sup>11)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **123**, 16 f. [1929].

<sup>1)</sup> Der Firma E. Merck-Darmstadt sind wir zu größtem Dank verpflichtet wegen der Überlassung reichlicher Mengen der aus peruanischer Coca erhältlichen Roh-truxillsäuren.