

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 Stobbe⁵⁾ 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 CO₂, 2.219 mg H₂O. — 3.645 mg Sbst.: 11.537 mg CO₂, 1.933 mg H₂O.

C₃₀H₂₄O₂ (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 γ -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 Bremer¹¹⁾ durch Umlagerung gewonnenen Truxillketon D (Schmp. 195°) zu halten, doch ergaben die Analysen-Zahlen ganz abweichende Werte, die auf eine Substanz der Formel (C₁₁H₈O₂)_n stimmten.

3.140 mg Sbst.: 8.962 mg CO₂, 0.965 mg H₂O. — 3.570 mg Sbst.: 10.182 mg CO₂, 1.110 mg H₂O.

(C₁₁H₈O₂)_n. Ber. C 77.65, H 3.53.
Gef. „ 77.84, 77.78, „ 3.44, 3.48.

Wie man sieht, sind die Reaktionsprodukte zwischen γ -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.).

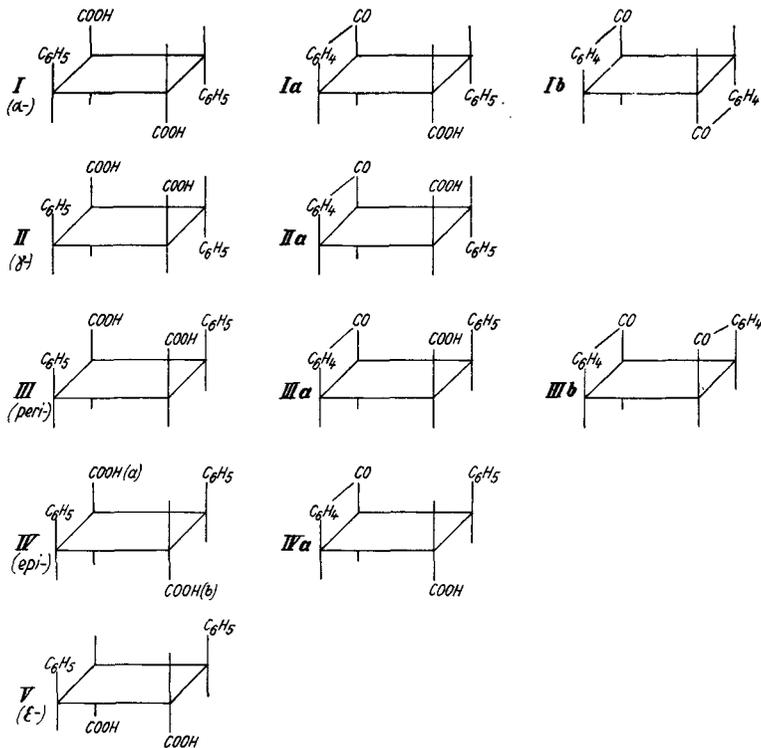
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Rostock.]
(Eingegangen am 15. Oktober 1935.)

Von den fünf Truxillsäuren¹⁾ sind theoretisch vier Halb-truxonsäuren, kurz Truxonsäuren genannt, ableitbar. und zwar von der α -, γ -, *peri*- und *epi*-Truxillsäure (I—IV), während die ϵ -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.

¹¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **123**, 16 f. [1929].

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

Zwei Wege führen zu den Truxonsäuren, einmal die intramolekulare Kondensation der Säure-anhydride mit Aluminiumchlorid, soweit die Säuren *cis*-Formen darstellen und ein Phenyl ebenfalls in *cis*-Stellung enthalten, also bei der γ - und *peri*-Säure (II und III), sodann bei den *trans*-Säuren, der α - und *epi*-Säure (I und IV), die Friedel-Craftssche Reaktion mit den Säure-ester-chloriden, wie das zuerst in der Truxinsäure-Reihe von Stoermer und Asbrand²⁾ bei der *neo*-Truxinsäure durchgeführt wurde. Die intramolekulare Kondensation mit konz. Schwefelsäure, bei der Liebermann das α -Truxon (Ib) erhalten hat, führt nicht zu den Truxonsäuren oder ist wegen der leichten Sulfurierbarkeit der Säuren zu verlustreich. Auch das α -Truxon entsteht ja viel glatter und bequemer aus dem α -Säure-chlorid nach Friedel-Crafts³⁾.



Die γ -Truxonsäure IIa ist so schon nach dem ersten Verfahren von Stoermer und Runge⁴⁾ dargestellt, aber noch nicht eingehend genug untersucht worden. Sie ist ausgezeichnet dadurch, daß sie allen Umlagerungs-Versuchen, bei denen sonst die γ -Form in die α -Form übergeht, den härtesten Widerstand entgegensetzt. Sie bildet ein Oxim und ein Phenyl-hydrzon. Auch die *peri*-Truxonsäure konnte auf dem gleichen Wege aus dem *peri*-Anhydrid gewonnen werden; aus ihr ist dann das lange gesuchte *peri*-Truxon (IIIb) erhalten worden, dem freilich wegen der Schwerzugänglichkeit und Kostbarkeit der *peri*-Truxillsäure noch keine sehr sorgfältige Untersuchung

²⁾ B. 64, 2769 [1931].

³⁾ Stoermer u. Förster, B. 52, 1259 [1919].

⁴⁾ Dissertat. von Runge, Rostock 1928.

gewidmet werden konnte. Die übrigen Keton-säuren, α - und *epi*-Form, sind dann durch das Ester-chlorid-Verfahren zugänglich geworden, nachdem dieses an der γ -Säure ausprobiert war und zum γ -Truxonsäure-methylester geführt hatte.

Unregelmäßigkeiten traten zuerst bei der Darstellung der α -Truxonsäure auf, denn deren nach Friedel-Crafts gewonnener Methylester erlitt bei der alkalischen Verseifung Umlagerung zur γ -Truxonsäure. Verseifte man ihn indessen in saurer Lösung, so erhielt man die α -Truxonsäure, die bei der Methylierung mit Diazo-methan den gleichen, bei der Synthese erhaltenen Methylester zurückerlieferte. Ihr Chlorid gab dann nach Friedel-Crafts wieder das bekannte α -Truxon, dessen Phenyl-hydrazon mit dem von Liebermann dargestellten identisch war.

Erheblich größer waren die Schwierigkeiten bei der *peri*- und *epi*-Truxonsäure, einmal wegen der Labilität der ersteren, sodann wegen der mühsamen Gewinnung der *peri*-Truxillsäure (III), aus der allein die *epi*-Säure (IV) erhalten werden kann, und nicht zuletzt wegen der Ungleichheit der beiden Carboxylgruppen in der *epi*-Säure (IV), welche zwei verschiedene Ester-säuren und Ester-chloride liefern muß, deren Darstellung und Konstitution erst zu ermitteln waren. Wir haben zunächst danach getrachtet, die Darstellung der *peri*-Truxillsäure⁵⁾ zu verbessern, was uns dadurch gelang, daß wir das dazu nötige γ -Anhydrid nicht mehr im Hochvakuum auf 300°, sondern im Rohr in einer Stickstoff-Atmosphäre auf nur etwa 280° erhitzen. Hierbei wird eine Zerstörung der γ -Säure durch den Luft-Sauerstoff weitgehend vermieden, diese Säure in erheblicher Menge rein wiedergewonnen und damit die Ausbeute an *peri*-Säure-anhydrid indirekt auf etwa 29% gesteigert. Bei dieser Umlagerung scheint sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Anhydriden einzustellen, das unterhalb 260° noch völlig auf der Seite des γ -Anhydrids liegt, sich dann bei steigender Temperatur immer mehr nach der des *peri*-Anhydrids verschiebt und sich oberhalb von 280° wohl noch weiter nach dieser Seite verschieben würde, wenn nicht die beginnende Zersetzung, besonders durch den Luft-Sauerstoff, die Ausbeute nach oben hin begrenzte.

Die weitere Untersuchung war abhängig von der genauen Erforschung und Konstitutions-Ermittlung einiger Derivate der noch nicht genügend eingehend untersuchten *peri*- und *epi*-Säure, die dann in die Gewinnung der beiden möglichen *epi*-Estersäuren ausmündete. Stoermer und Bachér⁴⁾ hatten aus dem *peri*-Anhydrid durch Erhitzen mit konz. wäßrigem Ammoniak eine Amidsäure, Schmp. 264°, erhalten, von der sie offen ließen, ob sie zur *peri*- oder *epi*-Reihe gehörte. Die Verseifung mit salpetriger Säure führte nun zur *epi*-Truxillsäure, so daß also die *peri*-Form sich nicht nur durch starke, sondern auch schon durch schwache Basen bei höherer Temperatur in die *epi*-Form umlagert. Das daneben gebildete, äußerst stabile monomolekulare Imid gehört der *peri*-Truxillsäure zu, von der allein sich ein solches Imid ableiten kann. Die wahre *peri*-Truxill-amidsäure (Schmp. 253°) entsteht dagegen bei der Behandlung von *peri*-Anhydrid mit gasförmigem Ammoniak in alkohol. Suspension; sie geht durch Erhitzen mit wäßrigem Ammoniak — unter teilweiser Imidbildung — in die obige *epi*-Amidsäure über, die mit der *peri*-Amidsäure eine starke Schmelzpunkts-Erniedrigung

⁵⁾ Stoermer u. Bachér, B. 57, 15 [1924].

gibt. Bei der Verseifung der *peri*-Amid-säure mit salpetriger Säure entstand sofort, ebenso wie beim bloßen Kochen mit Eisessig, sehr reines *peri*-Anhydrid von Schmp. 287° (früher 285°), was für die Gewinnung dieses Stoffes in reinster Form von Bedeutung wurde.

Wie schon erwähnt, sind die beiden Carboxylgruppen in der *epi*-Säure (IV) nicht gleichwertig; wir haben die allein auf einer Seite des Cyclobutan-Ringes stehende mit *b*, die andere, von Phenylen eingeschlossene mit *a* bezeichnet, entsprechend der bei der *neo*-Truxinsäure²⁾ eingeführten Nomenklatur. Es stellte sich nun später heraus, daß bei der Umlagerung der *peri*-Amidsäure zur *epi*-Form allein die Gruppe $-CO.NH_2$ den Stellungswechsel erleidet, während das Carboxyl bei den Phenylen verbleibt. Diese Säure ist danach als *epi*-Truxill-*b*-amidsäure zu bezeichnen.

Wurde die *peri*-Amidsäure durch Diazo-methan verestert und der entstandene Methylester mit salpetriger Säure behandelt, so entstand ohne Umlagerung die bekannte *peri*-Estersäure, vom Schmp. 193°⁵⁾. Die reine *epi*-Truxill-*a*-methylester-säure hat den Schmp. 204.5°⁵⁾, die isomere *b*-Estersäure den Schmp. 141°, wie unten gezeigt wird. Daß die *peri*-Amidsäure bei der Verseifung durch Alkalien Umlagerung zur *epi*-Truxillsäure erfuhr, war bei dem in dieser Richtung schon bekannten Verhalten der *peri*-Säure nicht zu verwundern.

Wurde die obige *epi*-Amidsäure (264°) mit Diazo-methan verestert und der erhaltene *epi*-Amidsäure-methylester (228°) mit salpetriger Säure behandelt, so ergab sich eine *epi*-Truxill-methylester-säure vom Schmp. 204.5°. Dieser selbe Halbester war früher⁵⁾ bei der halbseitigen Verseifung des Doppelesters der *epi*-Truxillsäure entstanden. Man durfte nach den Erfahrungen von Stoermer und Asbrand²⁾ bei der *neo*-Truxinsäure wohl annehmen, daß bei dem Doppelester die alleinstehende Estergruppe (*b* in IV) früher bei der Verseifung erfaßt würde, als die zwischen den Phenylen stehende (*a*), wonach die erhaltene Estersäure die *epi*-Truxill-*a*-methylester-säure sein müßte. Umgekehrt müßte bei der Veresterung der freien Säure die *b*-Gruppe zuerst verestert werden, und in der Tat wurde beim Behandeln von *epi*-Truxillsäure mit Methanol und Salzsäure in der Kälte eine reine, wesentlich tiefer schmelzende Estersäure (vom Schmp. 141°) erhalten, die im Gegensatz zu der isomeren Säure ein schwer lösliches Natriumsalz lieferte und also die *b*-Estersäure darstellen müßte. Aus beiden Estersäuren ließ sich mit Diazo-methan derselbe Doppelester vom Schmp. 111—112° erhalten⁵⁾.

Bei diesem Verfahren der vorsichtigen Veresterung würde sich also die *epi*-Truxillsäure ganz der Victor Meyerschen Ester-Regel anschließen.

Der Beweis, daß diese Überlegungen richtig waren, wurde folgendermaßen erbracht: Konnte man die letztere Estersäure in ihr Estersäurechlorid verwandeln, so mußte die einem Phenyl benachbart stehende CO.Cl-Gruppe bei der Friedel-Craftsschen Reaktion mit diesem reagieren unter Bildung des Esters der *epi*-Truxonsäure, andernfalls müßte, wie im Falle der einen *neo*-Truxin-estersäure, die Umsetzung ausbleiben. Der Versuch entschied im erwarteten Sinne und ergab den *epi*-Truxonsäure-methylester, der sich zur freien *epi*-Truxonsäure (IVa) ohne Umlagerung verseifen und daraus durch Diazo-methan wiedererhalten ließ. Die Ketogruppe wurde durch Oxim-Bildung nachgewiesen.

Die *peri*-Truxonsäure (III) wurde, wie erwähnt, aus dem *peri*-Anhydrid direkt mittels Aluminiumchlorids gewonnen. Sie hat von allen Truxonsäuren den höchsten Schmelzpunkt, steht aber bezüglich der Löslichkeit zwischen der α - und γ -Truxonsäure. Ihre Salze sind alle spielend leicht löslich. Mit Hydroxylamin und Alkali entstand das Oxim der *epi*-Truxonsäure, durch Erhitzen mit Kalilauge wurde sie in die gleiche Säure umgelagert. Keine Umlagerung trat ein bei der Bildung des Phenyl-hydrazons; diese Stoffe sind bei den einzelnen Keton-säuren alle verschieden, doch schmilzt das Phenyl-hydrazon unscharf, was darauf hindeutet, daß die Säure, wie auch ihr Schmelzpunkt (221—224°) zeigt, trotz oftmaliger Reinigung, noch nicht völlig einheitlich war. Das hängt damit zusammen, daß das bei ihrer Darstellung verwendete Aluminiumchlorid Veranlassung zu einer sonst auf diesem Gebiete noch nicht beobachteten Umlagerung gab; neben der *peri*-Truxonsäure wurde — trotz Verwendung reinsten *peri*-Säure-anhydrids — u. a. immer γ -Truxonsäure aufgefunden, die sich durch ihr schwer lösliches Calciumsalz nur nahezu vollständig abtrennen ließ. Jedenfalls war die Reindarstellung der *peri*-Truxonsäure äußerst zeitraubend und mühevoll; ihr Methylester war daher auch nur ölig zu erhalten oder zerfloß sehr rasch wieder beim Abpressen auf Ton.

Die wichtigsten Konstanten der vier Truxonsäuren seien hier zusammengestellt:

	α -	γ -	<i>peri</i> -	<i>epi</i> -
Truxonsäure	216°	152°	221—224°	160°
Methylester	186°	128°	—	106—107°
Oxim	—	207°	—	260°
Phenyl-hydrazon	239°	225°	189° (unscharf)	—

Von den Salzen ist folgendes erwähnenswert: Die α -Truxonsäure bildet ein so gut wie unlösliches Calcium- und Natriumsalz, ein schwer lösliches Ammoniumsalz, bei der γ - und *epi*-Säure sind nur die Calciumsalze schwer löslich, die *peri*-Säure bildet nur leicht lösliche Salze.

Das *peri*-Truxon (IIIb), dessen Darstellung schon von Stoermer und Bachér⁶⁾ vergeblich versucht worden war, war also nicht direkt aus der *peri*-Truxillsäure, wohl aber schrittweise über die *peri*-Truxonsäure, zu gewinnen. Ihr Chlorid wurde in Schwefelkohlenstoff der Friedel-Crafts'schen Reaktion unterworfen. Das neue Truxon unterschied sich auffallend von dem lange bekannten α -Truxon. Während dies letztere höchstens in Eisessig, und auch darin nur sehr schwer, löslich ist, löste sich das *peri*-Truxon darin leicht, ebenso wie in Aceton. Der Schmelzpunkt lag, entsprechend der größeren Löslichkeit, erheblich, fast 100°, tiefer als der des α -Truxons, was um so auffälliger ist, als die Schmelzpunkte der Truxill- und Truxonsäuren ziemlich nahe bei einander liegen.

	Truxillsäure	Truxonsäure	Truxon
α -	285°	216°	293°
<i>peri</i> -	266°	221—224°	194°

Eine Umlagerung des neuen Truxons in das alte haben wir auf keine Weise herbeiführen können, weder durch bloßes Erhitzen über den Schmelzpunkt, noch durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr bei 180°, während Stoermer und Förster³⁾ bei den Diphenyl-truxonen eine solche Umlagerung schon durch Erhitzen allein bewirken konnten. Der Nachweis der Keto-gruppen wurde durch die Bildung eines Mono- und Diphenyl-hydrazons erbracht, von denen das erstere gelb, das letztere aber rein weiß war.

Beschreibung der Versuche.

1) γ -Truxonsäure-methylester (127—128°) und γ -Truxonsäure (IIa) (Schmp. 152°).

Die γ -Truxill-methylester-säure (Schmp. 184°) kann, außer durch Erwärmen des γ -Anhydrids mit Methanol und etwas Soda⁶⁾, auch sehr bequem durch halbseitige Veresterung der γ -Truxillsäure mit Methanol und gasförmiger Salzsäure in der Kälte gewonnen werden. Man gießt danach in Wasser und zieht den Niederschlag mit heißer, 10-proz. Sodalösung aus, aus der beim Erkalten das schwer lösliche Natriumsalz der Estersäure nahezu vollständig ausfällt (Mutterlauge: γ -Säure, ungelöst: Doppel-ester). Die Estersäure krystallisiert aus Methanol in dicken Nadeln, Ausbeute 68%. Mit Diazo-methan entsteht der Doppel-ester vom Schmp. 127°.

Das γ -Truxill-methylester-säurechlorid entsteht leicht beim Kochen der Estersäure in benzolischer Suspension mit überschüssigem Thionylchlorid bis zur völligen Lösung. Nach dem Verjagen der flüchtigen Bestandteile hinterbleibt das Esterchlorid fest vom Schmp. etwa 86°. Es wird ohne weitere Reinigung in reinem Schwefelkohlenstoff mit der 5-fachen Menge Aluminiumchlorid etwa 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, das Lösungsmittel danach abdestilliert und der Rückstand mit konz. Salzsäure zerlegt. Der entstandene γ -Truxonsäure-methylester wird abfiltriert oder mit Benzol ausgeschüttelt, dann aus Methanol umkrystallisiert. Schöne Nadeln vom Schmp. 127—128°. Ausbeute 85% d. Th.

Die bei der Verseifung mit alkohol. Kali entstandene γ -Truxonsäure wurde aus Methanol oder Aceton in Form von mattglänzenden Blättchen vom Schmp. 152° erhalten. Die Säure kann nach Runge⁷⁾ auch aus γ -Truxillsäure-anhydrid mit Aluminiumchlorid in CS₂ wie die unten beschriebene *peri*-Truxonsäure erhalten und von der γ -Truxillsäure durch das schwer lösliche Calciumsalz getrennt werden. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, kaum in Ligroin und Petroläther.

0.1410 g Sbst.: 0.4005 g CO₂, 0.0710 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₃ (278). Ber. C 77.79, H 5.03. Gef. C 77.46, H 5.63.

Die Säure titriert sich in Alkohol einbasisch: 0.0549 g Sbst. verbraucht. 1.968 ccm n₁₀-KOH, ber. 1.974 ccm.

Mit Diazo-methan entsteht der obige Methylester vom Schmp. 127 bis 128°. Das Oxim, in stark alkalischer Lösung dargestellt, schmilzt, aus Methanol umkrystallisiert, bei 207° und bildet lange Nadeln.

0.0879 g Sbst.: 3.57 ccm N (17°, 775 mm).

C₁₈H₁₆O₃N (293.6). Ber. N 4.7. Gef. N 4.87.

Das Chlorid der Säure, mittels PCl₅ gewonnen, wurde in ätherischer Lösung mit Ammoniak-Gas in das Säure-amid übergeführt, das, aus Alkohol krystallisiert, bei 236—237° schmilzt.

0.0830 g Sbst.: 3.6 ccm N (20°, 776 mm).

C₁₈H₁₆O₂N (277.6). Ber. N 5.05. Gef. N 5.04.

⁶⁾ Schenck, B. **63**, 2708 [1930].

⁷⁾ Dissertat. von Runge, Rostock 1928. Einige der folgenden Analysen sind dieser Arbeit entnommen.

Das Phenyl-hydrizon der Truxonsäure wurde aus Methanol in schönen, hellgelben, glänzenden Fäden vom Schmp. 225° erhalten.

2) α -Truxonsäure, Schmp. 216°, α -Truxon, Schmp. 293°.

Die zunächst nötige α -Truxill-methylester-säure wurde erhalten beim sehr raschen Sättigen der in Methanol suspendierten α -Truxillsäure mit Salzsäure-Gas und Eingießen der heiß gewordenen Lösung in Wasser, sobald alles nahezu in Lösung gegangen war. Die Aufarbeitung war dieselbe wie oben bei der γ -Estersäure, Reinigung über das sehr schwer lösliche Natriumsalz. Die Methylester-säure schmilzt bei 195°, sie ging durch Diazo-methan in den bekannten Dimethylester vom Schmp. 174° über. Das Estersäure-chlorid wurde wie bei der γ -Form dargestellt und genau wie bei dieser in den α -Truxonsäure-methylester übergeführt, der aus Methanol in Nadeln vom Schmp. 186° krystallisierte. Ausbeute 88% d. Th.

Die Verseifung zur α -Truxonsäure ohne Umlagerung wurde durch Erhitzen mit Eisessig, einigen Tropfen konz. Schwefelsäure und etwas Wasser erzielt und die ausgefällte Säure durch Überführung in ihr sehr schwer lösliches Natriumsalz gereinigt. Weißes Krystallpulver vom Schmp. 216°; leicht löslich in Aceton, Eisessig und Methanol, schwer in Äther. Das Calciumsalz ist fast unlöslich, schwer löslich auch das Ammoniumsalz. Mit Diazo-methan entstand der obige Methylester zurück.

0.0471 g Subst. verbraucht. 1.699 ccm n_{10} -KOH, ber. 1.694 ccm.

Das Phenyl-hydrizon der α -Truxonsäure entsteht beim Erhitzen mit essigsäurem Phenyl-hydrazin und bildet aus Methanol ein weißes, am Licht sich hellgelb färbendes Krystallpulver vom Schmp. 239°.

4.931 mg Subst.: 0.325 ccm N (18°, 765 mm).

$C_{24}H_{20}O_2N_2$ (368). Ber. N 7.61. Gef. N 7.61.

Das Chlorid der α -Truxonsäure wurde mittels Thionylchlorids in Benzol dargestellt und ohne weitere Reinigung in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid umgesetzt, wie von Stoermer und Förster³⁾ für die Gewinnung des Truxons aus α -Truxillsäure-chlorid angegeben. So wurde dasselbe α -Truxon vom Schmp. 293° erhalten und durch Misch-Schmelzpunkt und den Schmelzpunkt des von Liebermann⁸⁾ dargestellten Phenyl-hydrazons (270°) identifiziert.

3) *peri*-Truxillsäure-anhydrid, Schmp. 287°.

Das Verfahren zur Darstellung dieses bisher immer nur in kleinen Mengen erhältlichen Anhydrids⁵⁾ wurde folgendermaßen mit Erfolg abgeändert.

Die Bombenrohre wurden zu $\frac{1}{3}$ mit reinem, trockenem und feingepulvertem γ -Anhydrid besckicht, mit Stickstoff gefüllt und im elektrischen Bombenofen 20—24 Stdn. nur auf etwa 280° erhitzt. Je höher die Temperatur ist, um so mehr vergrößern sich die Menge der Zersetzungsprodukte und der darin herrschende Druck. Nach vorsichtigem Öffnen der Rohre wurde die gelbe bis braune, zuweilen krystallinisch erstarrte Masse mit Eisessig herausgelöst und 5 Stdn. damit erhitzt, wobei das unveränderte γ -Anhydrid verseift wird, das *peri*-Anhydrid aber als solches bestehen bleibt und nach dem raschen Filtrieren der noch heißen Lösung beim Erkalten und beim weiteren Eindampfen sich in flachen, glitzernden Täfelchen ausscheidet. Das etwas braune *peri*-Anhydrid

⁸⁾ Liebermann u. Bergami, B. 22, 785 [1889].

schmilzt schon bei 283°; zur Gewinnung des ganz reinen Stoffes über die Amidsäure braucht es nicht weiter gereinigt zu werden. Die direkte Ausbeute beträgt 12% bei 62% wiedergewonnener γ -Säure, oder 29% des tatsächlich umgesetzten Ausgangsmaterials.

Zur Wiedergewinnung der γ -Säure wurde die braune, essigsäure Mutterlauge mit Wasser vollständig ausgefällt und der Niederschlag mit Sodalösung verrieben, wobei eine braune bis schwarzbraune, humus-ähnliche, unverseifbare Substanz zurückbleibt.

4) *peri*-Truxillamidsäure, Schmp. 256.5°.

In die alkohol. Aufschwemmung des fein gepulverten *peri*-Anhydrids wurde gasförmiges Ammoniak bis zur Lösung eingeleitet, die Lösung mit dem halben Volumen verd. Ammoniaks versetzt und mit Tierkohle möglichst entfärbt. Beim Ansäuern der filtrierten, noch warmen Lösung schied sich die *peri*-Amidsäure in feinen Nadeln aus, der Rest beim Einengen.

Zur Reinigung wurde die Amidsäure in Alkohol suspendiert und mit trockenem Ammoniakgas in Lösung gebracht. Dies Verfahren wurde mit der wieder in Freiheit gesetzten Säure unter Verwendung von Tierkohle so oft wiederholt, bis die Lösung des Ammoniumsalzes farblos war und die beim Ansäuern erhaltene Amidsäure (im geschlossenen Röhrchen) scharf bei 256.5° unter Aufschäumen schmolz. Fast unlöslich in Alkohol, mäßig löslich in Eisessig.

Die *peri*-Amidsäure verliert ihre Amidgruppe unter Übergang in ganz reines *peri*-Anhydrid (Schmp. 287°) nicht bloß beim Behandeln der Eisessig-Lösung mit salpetriger Säure, sondern schon durch bloßes Kochen dieser Lösung. Dieses so erhaltene, reinste Präparat bildet große, glänzende, durchsichtige Täfelchen, die im auffallenden Lichte schwach blaue Fluoreszenz zeigen. Daneben entstehen geringe Mengen freier *peri*-Säure und vielleicht Spuren der *epi*-Säure.

Zwecks Überführung in ihren Methylester wurde die *peri*-Amidsäure wegen ihrer großen Schwerlöslichkeit in einer Lösung von Äthylglykol mit Diazo-methan behandelt; beim Verdünnen mit Wasser fiel der Ester in Form von Nadeln aus, die aus Methanol mit dem Schmp. 197—198° herauskamen.

5) Umlagerung in die *epi*-Estersäure, *epi*-Amidsäure und *epi*-Truxillsäure.

Wurde der *peri*-Truxill-amidsäure-ester in Eisessig gelöst und bis zur Grünfärbung mit salpetriger Säure behandelt, so erhielt man nach mehrstündigem Stehen mit Wasser einen Niederschlag, der bei 190—193° schmolz. Nach Zusatz von reiner *peri*-Truxillestersäure⁵⁾ trat keine Erniedrigung des Schmp. ein. Die Titration ergab, daß nur reiner Halbestervorlag.

0.0631 g Subst. verbraucht. 1.976 ccm n_{10} -KOH, ber. 1.985 ccm.

Wurde die *peri*-Amidsäure mit konz. Ammoniak im Rohr 5 Stdn. auf 110° erhitzt, so entstand ein Gemisch von *peri*-Imid mit *epi*-Truxillamidsäure, von denen ersteres aus der Lösung, die letztere beim Ansäuern ausfiel. Sie schmolz bei 263° und ergab mit der Amidsäure von Stoermer und Bachér⁵⁾ keine Schmelzpunkts-Erniedrigung, wohl aber mit der obigen *peri*-Amidsäure. Sie stellt die *epi*-Truxill-*b*-amidsäure dar (s. u.).

Erhitzte man dagegen die *peri*-Amidsäure mit 10-proz. Natronlauge mehrere Stunden auf dem Wasserbade, so schmolz die dann aus Alkohol um-

krystallisierte, stickstoff-freie, zweibasische Säure bei 286° und gab mit *epi*-Truxillsäure anderer Herkunft⁵⁾ keine Schmelzpunkts-Depression.

$C_{18}H_{14}O_4$. 0.0397 g Sbst. verbraucht. 2.680 ccm n_{10} -KOH, ber. 2.681 ccm.

6) *peri*-Truxillsäure-imid, Schmp. 237°.

Für das eben erwähnte *peri*-Imid, dessen Schmp. übereinstimmend mit der Angabe von Stoermer und Bachér bei 237° gefunden wurde, war noch nicht ermittelt worden, ob es monomolekular war und damit notwendig der *peri*-Reihe angehörte, oder etwa bimolekular und damit etwa in die Reihe eines andern Isomeren zu setzen war. Die Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast ergab einfache Molekulargröße.

0.0576 g Sbst. in 0.5821 g Campher: $\Delta = 14.2^\circ$. — 0.0598 g Sbst. in 0.6037 g Campher: $\Delta = 13.4^\circ$. — 0.0542 g Sbst. in 0.5471 g Campher: $\Delta = 15.0^\circ$.

$C_{18}H_{16}O_2N$. Mol.-Gew. Ber. 277.1, gef. 278.7, 295.7, 264.2.

7) Die *epi*-Truxill-methylester-säuren (IV).

Wurde die oben erwähnte *epi*-Truxill-(*b*-)amidsäure vom Schmp. 263° in Methanol mit Diazo-methan behandelt, so krystallisierte ihr (*a*-)Methylester in langen Nadeln aus, der, aus Methanol umgelöst, bei 228° schmolz. Dieser wurde in Eisessig gelöst und mit salpetriger Säure bis zur Grünfärbung behandelt. Beim Verdünnen mit Wasser fiel die Ester-säure aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 204.5° schmolz und sich als identisch mit der von Stoermer und Bachér⁵⁾ durch halb-seitige Verseifung des *epi*-Truxillsäure-dimethylesters erhaltenen erwies und beim Behandeln mit Diazo-methan wieder in den letzteren Ester vom Schmp. 111—112° überging.

Die isomere (*b*-)Methylestersäure wurde gewonnen beim Sättigen der methylalkohol. Aufschwemmung von *epi*-Truxillsäure mit Salzsäure-Gas in der Kälte (unter 20°), Eingießen in Wasser und Isolierung mittels ihres schwer-löslichen Natriumsalzes. Sie krystallisierte aus Methanol in Schuppen oder derben Krystallen vom Schmp. 141°. Ausbeute 25—30% d. Th. Mit Diazo-methan entstand auch aus ihr der obige Dimethylester vom Schmp. 111—112°.

8) *epi*-Truxonsäure-methylester und *epi*-Truxonsäure (IVa), Schmp. 106—107° und 160°.

Die obige *epi*-(*b*-)Methylestersäure wurde, wie oben bei der γ -Methyl-estersäure beschrieben, in ihr Ester-chlorid und dieses nach Friedel-Crafts in den *epi*-Truxonsäure-methylester verwandelt, der aus Methanol in schönen Nadeln vom Schmp. 106—107° krystallisierte. Damit war die Konfiguration der Methylestersäure vom Schmp. 141° und ebenso die der isomeren Verbindung vom Schmp. 204.5° festgelegt, welche letztere danach die *a*-Form ist.

Bei der Verseifung des *epi*-Truxonsäure-esters mit methylalkohol, Kali entstand glatt die *epi*-Truxonsäure, die aus Methanol oder Aceton in Blättchen vom Schmp. 160° krystallisierte und darin, wie in Eisessig, ziemlich leicht, schwerer in Benzol oder Äther löslich ist. Mit Diazo-methan entstand wieder der gleiche Methylester (Schmp. 106—107°), so daß bei der Verseifung keine Umlagerung eingetreten war.

$C_{18}H_{14}O_3$ (278). 0.0601 g Sbst. verbraucht. 2.152 ccm n_{10} -KOH, ber. 2.161 ccm.

Das Oxim der *epi*-Truxonsäure bildete sich in alkalischer Lösung mit Hydroxylamin und schmolz (aus Aceton) bei 260° unt. Zers.

9.120 mg Sbst.: 0.380 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{18}H_{15}O_3N$ (293). Ber. N 4.73. Gef. N 4.84.

9) *peri*-Truxonsäure (Schmp. 221—224°) (IIIa).

Reinstes *peri*-Truxillsäure-anhydrid wurde mit der 5-fachen Menge Aluminiumchlorid verrieben und in Schwefelkohlenstoff-Suspension 12 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie beim γ -Anhydrid, nur wurde das Reaktionsgemisch, bestehend aus *peri*-Anhydrid, *peri*- und γ -Truxonsäure, mit Ammoniak ausgezogen und die aus der Lösung ausgefallenen Truxonsäuren nach dem Trocknen mit kaltem Äther behandelt, wobei die *peri*-Säure zurückblieb. Die mühsame Abtrennung der γ -Truxonsäure von der *peri*-Säure konnte auch dadurch erfolgen, daß die ammoniakalische Lösung der Säuren mit 50-proz. Chlorcalcium-Lösung versetzt wurde, wodurch die γ -Form allmählich gefällt wurde, die sich durch ihren Methylester identifizieren ließ.

Die *peri*-Truxonsäure schmolz trotz öfteren Umkrystallisierens aus Methanol (Nadeln) oder Aceton (lange, an den Enden zugespitzte Plättchen) nicht ganz scharf bei 221—224°. Sie erwies sich bei der Titration als einbasisch.

$C_{18}H_{14}O_3$ (278). 0.0347 g Sbst. verbraucht. 1.239 ccm $n/10$ -KOH, ber. 1.247 ccm.

Das Phenyl-hydrizon der Keton-säure entstand beim Erwärmen mit überschüssigem Phenyl-hydrazin in 50-proz. Essigsäure. Aus Methanol kanariengelbe Krystalle vom unscharfen Schmp. 189°.

5.018 mg Sbst.: 0.366 ccm N (21°, 777 mm).

$C_{24}H_{20}O_2N_2$ (368.2). Ber. N 7.61. Gef. N 7.73.

10) *peri*-Truxon, Schmp. 194° (IIIb).

Die Umwandlung der *peri*-Truxonsäure in ihr Chlorid und dessen Kondensation zum *peri*-Truxon gelang genau so, wie beim α -Truxon geschildert. Aus Methanol umkrystallisiert, bildete es große Würfel und Prismen vom Schmp. 194°; die Ausbeute betrug 90—93% d. Th.

6.636 mg Sbst.: 20.093 mg CO_2 , 2.945 mg H_2O . — 6.598 mg Sbst.: 19.966 mg CO_2 , 2.608 mg H_2O . — 7.496 mg Sbst.: 22.684 mg CO_2 , 3.201 mg H_2O .

$C_{18}H_{12}O_2$ (260.2). Ber. C 83.05, H 4.65.

Gef. „ 82.58, 82.55, 82.53, „ 4.97, 4.42, 4.65.

Beim Erhitzen des *peri*-Truxons mit essigsäurem Phenyl-hydrazin bildet sich nur das Mono-phenylhydrazon, ein gelbes Krystallpulver (aus Methanol) vom Schmp. 217°.

3.181 mg Sbst.: 0.220 ccm N (21°, 751 mm).

$C_{24}H_{18}ON_2$ (350.2). Ber. N 8.02. Gef. N 7.94.

Das Di-phenylhydrazon wurde aus dem vorigen oder aus dem Truxon direkt erhalten beim Erhitzen mit reinem Phenyl-hydrazin im Paraffinbade auf 150—160°, wobei Stickstoff eingeleitet wurde. Nach etwa 4 Stdn.

war ein Niederschlag von feinen Nadeln entstanden, der, mit Äther behandelt, rein weiß wurde und bei etwa 280° unt. Zers. schmolz.

4.025 mg Stbst.: 0.453 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{30}H_{24}N_4$ (440.2). Ber. N 12.73. Gef. N 13.0.

Beim Erhitzen des *peri*-Truxons mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180° konnte eine Umlagerung in das α -Truxon nicht sicher beobachtet werden, doch wurde eine glasige Masse erhalten, die bedeutend höher schmolz als *peri*-Truxon.

Rostock, Oktober 1935.

417. L. Zechmeister und G. Tóth: Über Cellotriose (Bemerkungen zu den jüngsten Arbeiten der HHRn. K. Hess und K. Dziengel, sowie C. Trogus und K. Hess).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Pécs, Ungarn.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1935.)

Die im August-Heft der „Berichte“ erschienenen Abhandlungen der genannten Autoren¹⁾ bringen neues Versuchsmaterial über das drittletzte Spaltprodukt der Cellulose; namentlich werden die Kenntnisse auf diesem Gebiete durch Überführung unserer Peracetyl-cellotriose²⁾ in die Hendekamethyl-triose von K. Freudenberg³⁾ bereichert und abgerundet. Leider ist aber die Einstellung gewisser Tatsachen in den zitierten Mitteilungen eine derartige, daß wir zur nachfolgenden Entgegnung gezwungen sind.

Schon früher wurde, gemeinsam mit H. Mark⁴⁾, darauf aufmerksam gemacht, daß die Auffassung der Hessschen Schule über die Oligosaccharide der Cellulose-Reihe mehrfach Wandlungen durchgemacht hat, und daß sogar in einer und derselben Abhandlung Ansichten geäußert wurden, die schwer miteinander in Einklang zu bringen sind. So steht z. B. bei K. Dziengel, C. Trogus und K. Hess⁵⁾ (S. 1455) der Satz: „Wir stimmen daher der Auffassung von Zechmeister zu, daß in der Cellotriose ein einheitliches chemisches Individuum vorliegt“. Dennoch wird (S. 1457) geschlossen, „daß in der Cellotriose eine unter den bisherigen Versuchsbedingungen in Lösung nur in geringem Umfange in die Komponenten zerfallende Molekülverbindung vorliegt, an deren Aufbau Hydrat-cellulose beteiligt und deren zweite reduzierende Komponente noch unbekannt ist“.

Trotzdem wir zu den Einwänden von K. Hess und Mitarbeitern bereits vor 2 $\frac{1}{2}$ Jahren Stellung genommen hatten⁴⁾ und die Reinheit und Homogenität unserer Triose-Präparate erneut, und zwar auch röntgenometrisch, erhärteten, machen uns nun K. Hess und K. Dziengel (l. c.) den folgenden

¹⁾ B. 68, 1594, 1605 [1935].

²⁾ R. Willstätter u. I. Zechmeister, B. 62, 722 [1929]; L. Zechmeister u. G. Tóth, B. 64, 854 [1931].

³⁾ K. Freudenberg, C. C. Andersen, Y. Go, K. Friedrich u. N. W. Richtmyer, B. 63, 1961 [1930]; K. Freudenberg, K. Friedrich u. I. Bumann, A. 494, 41 [1932]; vergl. auch W. N. Haworth, E. L. Hirst u. H. A. Thomas, Journ. chem. Soc. London 1931, 824.

⁴⁾ B. 66, 269 [1933].

⁵⁾ B. 65, 1454 [1932].