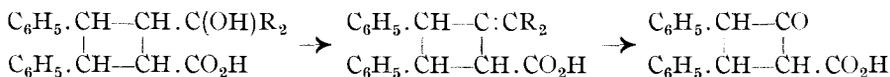


**97. R. Stoermer, H. Starck und H.-E. Anker:
Ring-Erweiterungen im Gebiet der Truxinsäuren (XXII. Mitteil.).**

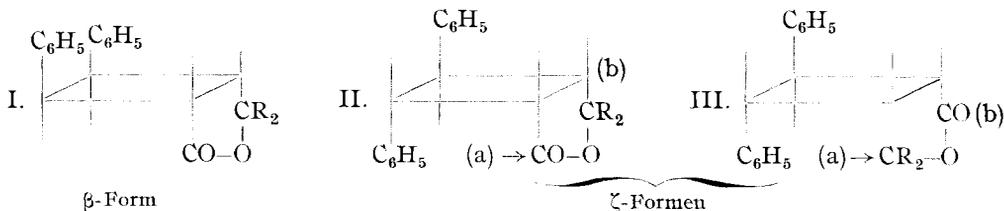
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Rostock.]

(Eingegangen am 12. Februar 1937.)

Der von Stoermer und Stroh¹⁾ erfolgreich durchgeführte Abbau einer Truxillsäure zu einer 2.4-Diphenyl-cyclobutan-1-carbonsäure veranlaßte uns, den gleichen Abbau von Truxinsäuren zu einer analogen 2.3-Diphenyl-cyclobutan-1-carbonsäure zu versuchen. Alle 4 bekannten Truxinsäuren wurden entsprechend dem damals angegebenen Wege über ihre Estersäuren hinweg durch Methyl- bzw. Phenyl-magnesiumbromid in Monocarbonsäuren mit tertiärer Alkoholgruppe verwandelt, aus denen durch Wasser-Abspaltung ungesättigte Säuren mit semicyclischer Doppelbindung hervorgehen sollten, die dann, der Ozonidspaltung unterworfen, cyclische Ketonsäuren hätten liefern können:



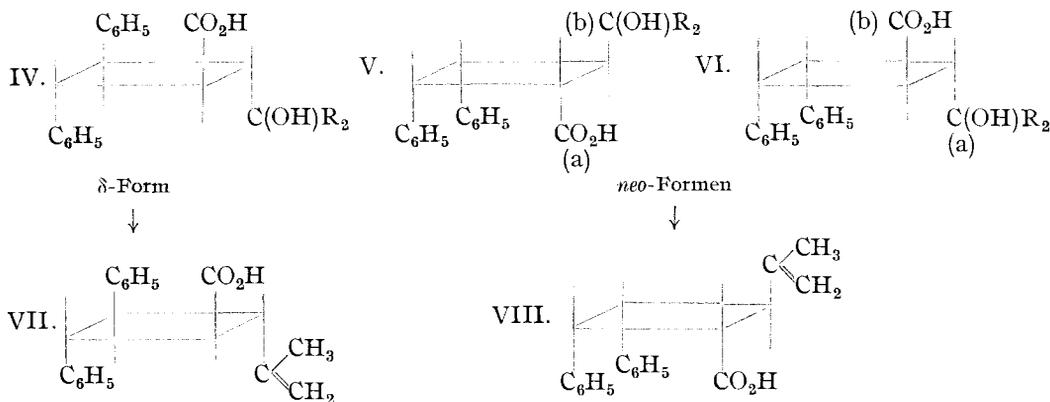
Es zeigte sich bald, daß die beiden *cis*-Formen der Truxinsäuren, nämlich die β -Truxin-estersäure und die beiden strukturisomeren ζ -Truxin-estersäuren sofort oder doch sehr rasch in die entsprechenden γ -Lactone übergeführt wurden, die sich dann jeder weiteren Umwandlung in ungesättigte Säuren widersetzen. So wurden folgende drei Lactone erhalten, in denen R zunächst CH_3 bedeutet:



Mehr Aussicht auf Verwirklichung der geplanten Darstellung ungesättigter Säuren boten daher die *trans*-Formen der Truxinsäuren, nämlich die δ -Truxin-estersäure und die beiden strukturverschiedenen *neo*-Truxin-estersäuren²⁾, bei denen dann die zugehörigen Oxysäuren nicht in Lactone hätten übergehen dürfen, falls nicht Umlagerung eintrat. Die in der Truxillsäure-Reihe wirksamen wasser-abspaltenden Mittel (Salzsäure und Eisessig-Salzsäure) führten nicht zum Ziel, dagegen konnte mit Chlorzink-Eisessig oder Phosphorpenoxyd in Benzol oder Eisessig wenigstens teilweise eine Wasser-Abspaltung bewirkt werden, die aber neben gewissen Lactonen, von denen sogleich die Rede sein wird, nur zu ungesättigten Säuren mit extracyclischer Doppelbindung führte:

¹⁾ B. 68, 2102 [1935].

²⁾ Stoermer u. Asbrand, B. 64, 2796 [1931].



Die Konstitution dieser ungesättigten Säuren konnte einwandfrei dadurch bewiesen werden, daß beim Ozon-Abbau ($-\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2 \rightarrow -\text{CO}.\text{CH}_3$) Diphenyl-acetyl-cyclobutan-carbonsäuren entstanden, die man durch Methyl-magnesiumjodid wieder in die Ausgangs-Oxysäuren IV bzw. V zurückführen oder durch Hypobromit zu den zugehörigen Truxinsäuren abbauen kann.

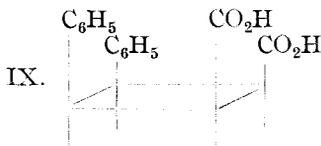
Um dieser unerwünschten Ausweichreaktion den Weg zu verlegen, wurden die Methylene durch Phenyle ersetzt, so daß die Wasser-Abspaltung, wenn sie überhaupt in der gewünschten Richtung vor sich ging, unbedingt zu den ungesättigten Säuren mit semicyclischer Δ -Bindung hätte führen müssen. Es zeigte sich, daß nunmehr überhaupt keine ungesättigten Säuren mehr entstanden, sondern nur noch soda-unlösliche gesättigte Verbindungen vom Charakter mehr oder weniger leicht aufspaltbarer Lactone. Schon in der Methylreihe waren, wie oben erwähnt, solche Lactone entstanden, und zwar je nach der Art des wasser-absplattendes Mittels aus der δ -Form IV zwei Lactone vom Schmp. 159° und 146° , aus der *neo*-Form V eines vom Schmp. 146° , identisch mit dem einen der beiden vorigen. Keines von ihnen stimmte aber mit den Lactonen I, II oder III, die aus den β - bzw. ζ -Formen hervorgegangen waren, überein.

Bei den Diphenyl-oxysäuren war das Ergebnis folgendes. Phosphor-pentoxyd lieferte in siedender Benzol-Lösung aus der δ -Form IV ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) ein Lacton vom Schmp. 163 — 164° , konz. Schwefelsäure in der Kälte oder in der Wärme ein solches vom Schmp. 228° .

Die *neo*-Form V ergab mit Phosphor-pentoxyd (in Eisessig) ein Lacton vom Schmp. 132° , die andere *neo*-Form VI ein solches vom Schmp. 163 — 164° ; das erstere konnte auch leicht mit kalter konz. Schwefelsäure erhalten werden. Die beiden aus verschiedenen Ausgangssäuren erhaltenen Lactone vom Schmp. 163 — 164° erwiesen sich wiederum als identisch. Wurde dieses Lacton mit methylalkoholischem Kali behandelt, so ging die dabei entstehende Oxysäure beim Ansäuern sofort in das obige Lacton vom Schmp. 132° über und das Lacton 228° , wenn auch schwieriger — nämlich erst beim Erhitzen mit glykolischem Kali³⁾ —, über eine noch faßbare *cis*-Oxysäure hinweg in ein weiteres Lacton vom Schmp. 256° .

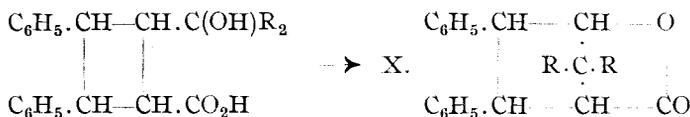
³⁾ Näheres im Versuchsteil unter Nr. 20.

Somit waren vier verschiedene Lactone bekannt, von denen aber nicht eines mit einem der normalen Lactone der Formeln I—III ($R = C_6H_5$) identisch war, die der β - und ζ -Reihe zugehören. So blieb zunächst nur noch die Möglichkeit, daß eines von ihnen der Konfiguration der bisher noch unbekanntesten letzten und auf keine Weise künstlich darstellbaren *cis*-Truxinsäure (IX) entsprach, von der wegen des symmetrischen Baues indessen nur ein einziges Diphenyl-lacton ableitbar ist. Da die obigen vier Lactone immer paarweise zusammenhängen und auseinander entstehen, so wird die Annahme hin-fällig, daß eines dieser Stereoformel IX zugehö-re und die anderen dann einer anderen Konstitu-tion. Vielmehr ist mit Sicherheit anzunehmen, daß sie alle die gleiche Konstitution besitzen und das gleiche Ringsystem aufweisen, bei dem die verschiedenen Grup-pen in *cis*- und *trans*-Stellung dann die Isomerien bedingen.



Wie nach früheren Arbeiten des einen von uns das Ringsystem des Cyclobutans bei den Truxill- und Truxinsäuren eine Ring-Verengerung erfährt, wenn eine Carboxylgruppe durch eine Oxygruppe ersetzt wird, die unmittelbar am Ring haftet, so kann dasselbe Ringsystem ebenso einer Ring-Erweiterung verfallen, wenn, wie im vorliegenden Falle, diese Gruppe an einem dem Ring benachbarten Kohlenstoffatom haftet, gerade so wie nach Kischner⁴⁾ bekanntlich das Oxy-isopropyl-cyclobutan in das *gem*-Dimethyl-oxy-cyclopentan übergeht.

Ohne auf den noch immer strittigen Mechanismus der Ring-Erweiterung einzugehen, würde diese Umwandlung nach folgendem Schema vor sich gehen:



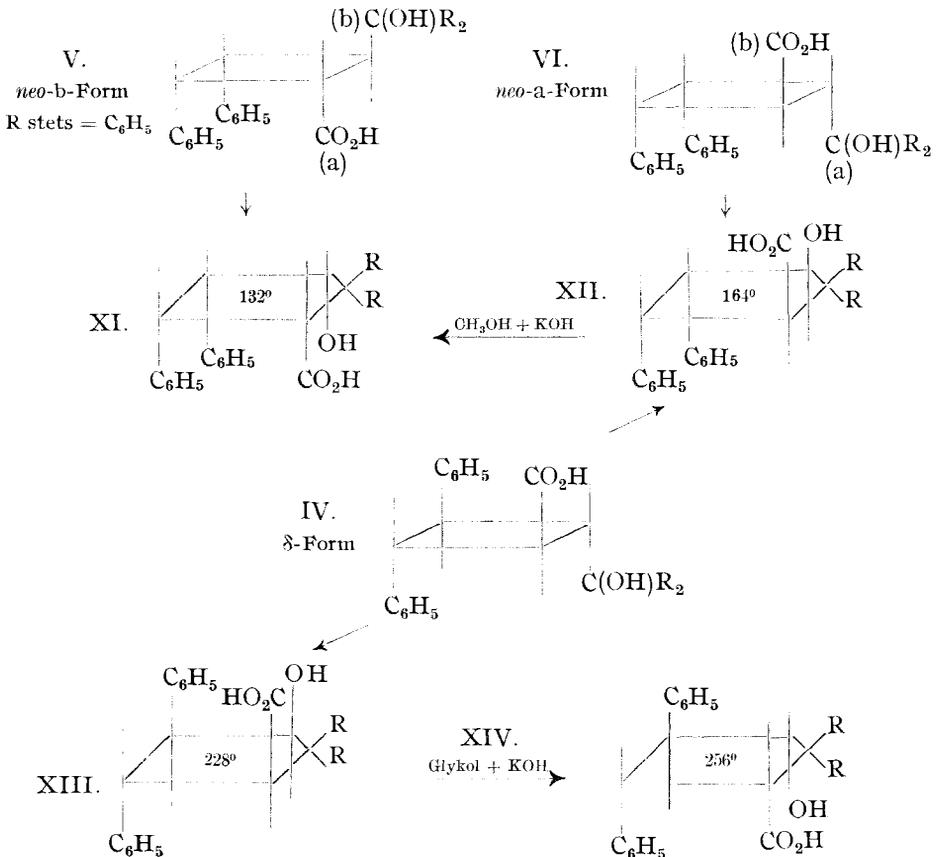
und es könnten vier stereochemisch verschiedene *cis*-Oxysäuren und ebenso-viele *trans*-Oxysäuren entstehen, welch letztere offenbar nicht befähigt sind, Lactone zu bilden, ebensowenig wie in der Cyclobutanreihe und ebensowenig, wie der Campher befähigt ist, in einer *trans*-Form aufzutreten, mit dessen Formel die hier erhaltenen Lactone eine große äußere Ähnlichkeit besitzen (vergl. X). Die von der Theorie geforderten 4 Lactone wurden in der Phenylreihe alle erhalten, in der Methylreihe, wie erwähnt, vielleicht zufällig, nur zwei; von den theoretisch möglichen 4 *trans*-Oxysäuren wurden aus dem Lacton vom Schnp. 163—164⁰ durch Erhitzen mit glykolischem Kali zwei gewonnen (Schnp. 192⁰ und 180—181⁰), die nicht wieder in Lactone verwandelt werden konnten.

Um die Fünfringnatur der Lactone X zu stützen, wurden oxydative Abbaubersuche unternommen, bei denen, wie in der Truxinsäure-Reihe, einerseits Benzil, andererseits wohl auch Diphenyl-malonsäure bzw. Diphenyl-essigsäure hätten entstehen können, welch letztere eindeutig die Anwesenheit eines quartären Kohlenstoffatoms bewiesen hätten. Aber die Lactone erwiesen sich als ungemein widerstandsfähig gegen die verschiedensten Oxydationsmittel, und die Arbeiten waren um so mühsamer,

⁴⁾ C. 1905 II, 761; 1908 II, 1859 u. a.

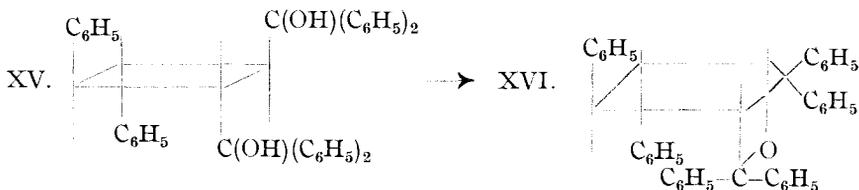
als die bei der Aufspaltung mittels Alkalis erhaltenen Oxyssäuren ungemein schwer lösliche Salze bildeten, die zur Lösung sehr beträchtlicher Wassermengen bedurften. Als Oxydationsprodukte konnten nur Benzoesäure und etwas Benzophenon aufgefunden werden, die beide keinerlei Beweiskraft besitzen.

Was die Konfiguration der erhaltenen 4 Lactone anlangt, so können einstweilen nur Vermutungen geäußert werden, die sich teilweise auf das Verhalten der Truxinsäuren gegen Umlagerungsmittel stützen, und auf das wohl ähnliche Verhalten der beiden Phenylgruppen und der Carboxylgruppe bei der analogen Ring-Verengung, deren Stellung oberhalb und unterhalb der Ringebene dabei erhalten bleibt. Nimmt man an, daß kalte konz. Schwefelsäure keine Phenylwanderung herbeiführt, die hiermit in der Truxinsäure-Reihe noch nie beobachtet wurde, so könnte aus der *neo-b*-Diphenyl-oxyssäure V zuerst das Lacton von XI (132°) entstehen, das, wie erwähnt, auch aus dem Lacton vom Schmp. 163—164° (XII) durch Umlagerung mit methylalkoholischem Kali sich bildet, welches seinerseits direkt aus der *neo-a*-Diphenyl-oxyssäure VI durch Phosphorpentoxyd in der Hitze erhalten werden kann. Dann müßte bei der Bildung des Lactons XII (164°) aus der δ -Diphenyl-oxyssäure IV durch wasserabspaltende Mittel in der Hitze eine Phenylwanderung in die *cis*-Stellung eingetreten sein, wobei das Lacton von XII entstanden wäre:



Die Wirkung von kalter konz. Schwefelsäure auf die δ -Diphenyl-oxy-säure IV wäre dann auch von keiner Phenylwanderung begleitet und hätte zu dem Lacton von XIII (228⁰) geführt, das durch glykolisches Kali zu dem von XIV umgelagert wird (256⁰). Wie man sieht, muß bei der δ -Form in einem Falle jedenfalls eine Phenylwanderung stattgefunden haben, aber es läßt sich nicht mit Sicherheit ermitteln, wo dies geschehen ist, und deswegen kann diese Überlegung nur mit allem Vorbehalt gegeben werden. Aus der δ -Form wurden ja nacheinander alle vier Lactone erhalten, aus den beiden isomeren *neo*-Formen nur zwei, und deswegen halten wir es für weniger wahrscheinlich, daß hier eine Phenylwanderung stattgefunden hat, zumal auch hier mit wasserabspaltenden Mitteln in der Hitze gearbeitet wurde.

Bei der Einwirkung von überschüssigem Grignard-Reagens auf die Truxin-estersäuren bilden sich neben den beschriebenen Verbindungen unter Umständen auch noch ditertiäre Alkohole, die natürlich leichter noch aus den Doppel-Estern erhalten werden können. Bei einem solchen Diol aus δ -Truxinsäureester wurde beim Erhitzen mit Eisessig eine um ein H₂O ärmere Verbindung erhalten, die nicht wohl ein Oxyd der *trans*-Form sein kann, sondern ihre Entstehung offenbar dem gleichen Vorgange der Ring-Erweiterung verdankt wie bei den Oxyssäuren. Hierbei können die Alkoholgruppen in *cis*-Stellung zueinander treten, so daß die Oxydbildung ohne Zwang erfolgen kann:



Die Umsetzung der *neo*-Truxin-ester-(a)-säure (b) (entsprechend VI) mit Phenyl-magnesiumbromid verlief z. Tl. abnorm: ein großer Teil der Estersäure wurde unverändert wiedergewonnen, etwa 10% gingen in die gewöhnliche Diphenyl-oxyssäure über, und der Rest bestand aus einem indifferenten, unverseifbaren Körper, der nach der Analyse als ein *neo*-Truxin-diphenyl-diketon angesprochen werden mußte. Ein zwingender Beweis hierfür konnte allerdings vorerst nicht erbracht werden, doch ist bei der analogen Umsetzung der ϵ -Truxill-estersäure mit Phenyl-magnesiumbromid von Stoermer und Cruse⁵⁾ ein ganz entsprechendes Produkt beobachtet worden, das ebensowenig wie hier mit Semicarbazid reagierte, in Übereinstimmung mit den Feststellungen Stobbes⁶⁾ bei seinen Truxill- und Truxinketonen.

Beschreibung der Versuche.

Normale Lactone der Truxinsäure-Reihe (A)⁷⁾.

1) Lacton der 3^t,4^t-Diphenyl-2^c-(tert. oxy-isopropyl)-cyclobutan-1^c-carbonsäure (I) (β -Truxin-dimethyl-lacton). Schmp. 120–121⁰.

32 g β -Truxin-äthylestersäure werden in 300 ccm Äther gelöst und tropfenweise versetzt mit der Grignard-Lösung von 7.3 g Magnesium und

⁵⁾ B. 68, 2118 [1935].

⁶⁾ Stobbe u. Bremer, Journ. prakt. Chem. [2] 123, 16 ff. [1929].

⁷⁾ H.-E. Anker, Dissertat. Rostock 1935.

Methylbromid, letzteres einer Bombe entnommen und scharf getrocknet. Die Lösung gerät ins Sieden, wird mit dem weißen Niederschlag noch 1 Stde. erwärmt und dann unter guter Kühlung mit verd. Salzsäure zersetzt. Der Rückstand des ätherischen Auszuges gibt an Soda etwas Estersäure und β -Truxinsäure ab und besteht dann aus dem Lacton, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 120—121° schmilzt und leicht löslich ist in Äther und Eisessig.

0.138 g Sbst.: 0.4173 g CO₂, 0.0829 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₂ (292.1). Ber. C 82.2, H 6.88. Gef. C 82.2, H 6.70.

Versuche, aus der dem Lacton zugehörigen Oxyssäure Ester darzustellen, blieben stets ergebnislos und das Lacton wurde immer zurückerhalten. Umlagerungen durch Erhitzen mit Säuren oder Alkali konnten, auch bei höherer Temperatur, nicht beobachtet werden, auch trat keine Amid- oder Anilidbildung ein beim Erhitzen mit Ammoniak oder Anilin selbst bei 250°.

2) β -Truxin-diphenyl-lacton (I, R = C₆H₅), Schmp. 189° (A).

Die Darstellung dieses Lactons ist die gleiche wie von 1, unter Verwendung von 10.8 g β -Truxin-äthylestersäure, 2.4 g Mg und 15.5 g Brombenzol. Das Lacton, aus Essigester umgelöst, schmilzt bei 189°, seine Löslichkeiten sind etwas geringer als die des Dimethyl-lactons.

7.985 mg Sbst.: 25.382 mg CO₂, 4.060 mg H₂O.

C₃₀H₂₄O₂ (416.2). Ber. C 86.5, H 5.82. Gef. C 86.7, H 5.69.

3) Lacton der 3ⁿ.4ⁿ-Diphenyl-2^c-(*tert.* oxy-isopropyl)-cyclobutan-1ⁿ-carbonsäure (III, R = CH₃), Schmp. 130° (A).

ζ -Truxin-a-dimethyl-lacton.

Das Lacton entsteht leicht aus 5.4 g ζ -Truxin-a-äthylestersäure⁸⁾, 1.2 g Mg und Brom-methyl bei 2-stdg. Erhitzen. Aus Eisessig, dann aus Methanol umkrystallisiert, gut ausgebildete Krystalle vom Schmp. 130°, sehr leicht löslich in Äther, weniger leicht in Alkohol, Methanol, Benzol und Eisessig.

0.1053 g Sbst.: 0.3182 g CO₂, 0.0633 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₂ (292.1). Ber. C 82.2, H 6.88. Gef. C 82.4, H 6.73.

4) ζ -Truxin-b-dimethyl-lacton (II, R = CH₃), Schmp. 120° (A).

Dies mit dem vorigen strukturisomere Lacton wird nach dem gleichen Verfahren erhalten unter Verwendung der etwas mühsamer zugänglichen ζ -Truxin-b-methylestersäure⁹⁾ und schmilzt, aus Methanol umgelöst, bei 120°. Leicht löslich in Eisessig, sonst nur mäßig.

0.1521 g Sbst.: 0.4573 g CO₂, 0.0943 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₂ (292.1). Ber. C 82.2, H 6.88. Gef. C 82.0, H 6.94.

Die beiden ζ -Dimethyl-lactone sind leicht durch Alkali verseifbar zu den entsprechenden Oxyssäuren, die nach dem Ansäuern der alkalischen Lösungen nach 24 Stdn. von selbst wieder in die Lactone übergehen.

⁸⁾ Stoermer u. Klockmann, B. 58, 1164 [1925]; vergl. auch B. 54, 91 [1921].

⁹⁾ B. 58, 1176 [1925].

5) ζ -Truxin-a-diphenyl-lacton (III, R = C₆H₅), Schmp. 222⁰ (A).

8 g ζ -Truxin-a-äthylestersäure wurden nach obiger Vorschrift mit der Grignard-Lösung aus 1.8 g Mg und 11.5 g Brombenzol umgesetzt. Nach der Zersetzung des Reaktionsgemisches schüttelt man die hier zuerst entstehende freie Oxysäure mit sehr viel Äther aus und führt sie dann durch 10 Min. langes Kochen mit Acetanhydrid in das Lacton über, das, aus Eisessig, Methanol oder Dioxan umkrystallisiert, bei 222⁰ schmilzt. Auch in heißem Alkohol schwer löslich.

3.475 mg Sbst.: 11.060 mg CO₂, 1.800 mg H₂O.

C₃₀H₂₄O₂ (416.2). Ber. C 86.5, H 5.82. Gef. C 86.8, H 5.80.

Die durch Alkali daraus erhaltliche Oxysäure ist leidlich beständig, zeigt aber den Schmelzpunkt des Lactons und geht beim Liegen an der Luft oder unter Salzsäure ebenfalls allmählich in das Lacton über unter Verlust ihrer Sodalöslichkeit. Die Salze sind allerdings in Wasser sehr schwer löslich, und schon verd. Lösungen des Natriumsalzes bilden kolloidale Gallerte.

6) ζ -Truxin-b-diphenyl-lacton (II, R = C₆H₅), Schmp. 164⁰ (A).

Auch hier ist die aus ζ -Truxin-b-methylestersäure und Phenylmagnesiumbromid (wie bei 5) entstehende freie Oxysäure das primäre Produkt, die wie oben durch Acetanhydrid leicht in das bei 164⁰ schmelzende Lacton übergeht (aus Methanol). In der Löslichkeit stimmen beide phenylierten Lactone überein.

3.704 mg Sbst.: 11.800 mg CO₂, 1.931 mg H₂O.

C₃₀H₂₄O₂ (416.2). Ber. C 86.5, H 5.82. Gef. C 86.9, H 5.83.

Die freie Oxysäure zeigt bezügl. Löslichkeit und Salzbildung fast die gleichen Eigenschaften wie die vorige, doch tritt die Lactonbildung von selbst noch etwas schwerer ein. Man kann sie aber nicht umkrystallisieren, da beim Kochen mit dem Lösungsmittel schon teilweise Lacton gebildet wird.

trans-Oxysäuren der Truxingruppe und anomale Lactone der Cyclopentanreihe.

A. neo-Reihe.

7) 3^c.4^c-Diphenyl-2^t-(*tert.* oxy-isopropyl)-cyclobutan-1^c-carbonsäure V (R = CH₃) (*neo*-Truxin-b-dimethyl-oxysäure), Schmp. 166—167⁰ (A).

Die durch partielle Veresterung von *neo*-Truxinsäure leicht zugängliche *neo*-Truxin-b-äthylestersäure¹⁰⁾ (1 Mol.) wird, wie unter 1 beschrieben, mit 3 Mol. Methylmagnesiumbromid umgesetzt. Beim Behandeln des Reaktionsproduktes mit Soda geht die entstandene Oxysäure V in Lösung, während das daneben gebildete Diol (s. unten Nr. 24) ungelöst bleibt. Die Säure, im Vak. bei 100⁰ getrocknet und aus wasserfreiem Benzol umkrystallisiert, schmilzt dann bei 165—167⁰; sie ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich. Erhitzt man sie längere Zeit auf den Schmelzpunkt, so ist nachher ein Teil nicht mehr sodalöslich, was für eine partielle Lactonbildung (wahrscheinlich unter Umlagerung) spricht.

0.1118 g Sbst.: 0.3178 g CO₂, 0.0706 g H₂O.

C₂₀H₂₂O₃ (310.2). Ber. C 77.4, H 7.16. Gef. C 77.5, H 7.07.

¹⁰⁾ Stoermer u. Asbrand, B. **64**, 2802 [1931].

8) Lacton der 2-*gem*-Dimethyl-4.5-diphenyl-3-oxy-cyclopentan-1-carbonsäure (XI, R = CH₃), Schmp. 146° (A).

Zwecks Abspaltung von Wasser aus der vorgenannten Oxysäure hat sich ein bisher wohl kaum benutztes Mittel sehr bewährt, eine Lösung von 5 g reinem Phosphorpentoxyd in 250 ccm Eisessig, das auch für andere Fälle empfehlenswert sein dürfte. Man gießt die dabei erhaltene gelbe Lösung von einem kleinen schwarzen Rest ab und erhitzt darin 5 g der Oxysäure 2 Stdn. zum Sieden. Man verdünnt dann mit Wasser und behandelt das allmählich erstarrende Öl mit Soda, wobei das entstandene Lacton zurückbleibt, während eine ungesättigte Säure (vergl. unten unter Nr. 22) in Lösung geht. Das aus Eisessig oder Methanol umkrystallisierte Lacton hat den Schmp. 146°.

3.029, 3.035 mg Sbst.: 9.187, 9.189 mg CO₂, 1.830, 1.825 mg H₂O.

C₂₀H₂₀O₂ (292.1). Ber. C 82.20, H 6.88. Gef. C 82.72, 82.58, H 6.76, 6.73.

Das Lacton ist vollkommen identisch mit einem der unten (unter Nr. 15) beschriebenen Lactone aus der stereoisomeren δ -Dimethyl-oxysäure IV und läßt sich durch Kochen mit methylalkoholischem Kali zur zugehörigen Oxysäure (XI, R = CH₃) aufspalten, die beim Ansäuern sofort das Lacton zurückbildet.

9) 3^c.4^c-Diphenyl-2^c-(diphenyl-oxymethyl)-cyclobutan-1^c-carbonsäure V (R = C₆H₅) (*neo*-Truxin-b-diphenyl-oxysäure), Schmp. 210° (A).

5.4 g *neo*-Truxin-b-äthylestersäure werden, wie beschrieben, mit 1.2 g Mg und 7.8 g Brombenzol zur Reaktion gebracht, wobei im Gegensatz zu der Umsetzung mit Methylbromid kein Diol gebildet wird. Die aus Benzol + wenig Eisessig umkrystallisierte Säure hat den Schmp. 210°, ist schwer löslich in Benzol und Äther, leicht in Eisessig, Alkohol und Methanol und bildet ein in Wasser äußerst schwer lösliches Natriumsalz.

3.530 mg Sbst.: 10.697 mg CO₂, 1.921 mg H₂O.

C₃₀H₂₆O₃ (434.2). Ber. C 82.9, H 6.03. Gef. C 82.7, H 6.10.

Der Methyl ester, mit Diazomethan hergestellt, schmilzt (aus Methanol) bei 170°.

10) Lacton der 2-*gem*-Diphenyl-4.5-diphenyl-3-oxy-cyclopentan-1-carbonsäure (XI, R = C₆H₅), Schmp. 131—132° (A).

Wird die vorige Säure in der unter 8) beschriebenen Weise mit Phosphor-pentoxyd-Eisessig erhitzt und dann mit Wasser gefällt, so schmilzt das dabei gewonnene Lacton, aus Methanol umgelöst, bei 131—132°. Es entsteht auch sehr leicht beim bloßen Verreiben der Oxysäure mit kalter konz. Schwefelsäure und Eintragen in Wasser. Krystallisiert gut aus verd. Eisessig, Methanol oder Benzol + Petroläther. Bei der Darstellung unterbleibt die Bildung einer ungesättigten Säure vollständig (vergl. unter 8). Das Lacton ist in jeder Beziehung identisch mit dem aus der δ -Diphenyl-oxysäure (siehe unten bei 18) durch weitere Umlagerung gewonnenen Lacton und bildet beim Erhitzen mit Anilin kein Oxy-anilid.

3.308 mg Sbst.: 10.470 mg CO₂, 1.650 mg H₂O.

C₃₀H₂₄O₂ (416.2). Ber. C 86.5, H 5.82. Gef. C 86.3, H 5.58.

11) 3^t.4^t-Diphenyl-2^t-(diphenyl-oxymethyl)-cyclobutan-1^e-carbon-säure (VI, R = C₆H₅) (*neo*-Truxin-a-diphenyl-oxysäure), Schmp. 222—223^o (A).

Die Gewinnung dieser Oxysäure erfolgt unter Verwendung der *neo*-Truxin-a-estersäure genau wie unter 9) beschrieben, doch bei 10-stdg. Dauer des Versuches. Trotzdem beträgt die Ausbeute — offenbar wegen sterischer Hinderung — nur etwa 10%, und der Soda-Auszug enthält daneben noch sehr viel unveränderte Estersäure, während das unten (vergl. unter 26) beschriebene Diketon als soda-unlöslicher Bestandteil den Rest bildet. Die Trennung der beiden gelösten Säuren gelingt durch Erhitzen des Gemisches mit wenig heißem Ammoniak, woraus das schwer lösliche Ammoniumsalz der Oxysäure ausfällt. Alle Salze der Oxysäure sind schwer löslich; sie krystallisiert aus Benzol-Petroläther, Schmp. 222—223^o. Leicht löslich in Alkohol, Methanol und Eisessig.

3.206 mg Sbst.: 9.704 mg CO₂, 1.780 mg H₂O.

C₃₀H₂₆O₃ (434.2). Ber. C 82.9, H 6.03. Gef. C 82.6, H 6.21.

Der zugehörige Methylester, mit Diazomethan hergestellt, schmilzt (aus Methanol) bei 165^o.

12) Lacton der 2-*gem*-Diphenyl-4.5-diphenyl-3-oxy-cyclopentan-1-carbonsäure (XII, R = C₆H₅), Schmp. 163—164^o (A).

Das aus der vorigen Oxysäure mittels Phosphorpenutoxyd-Eisessigs wie oben (unter 8) gewinnbare Lacton hat den Schmp. 163—164^o und ist schwer löslich in Methanol, leichter in Eisessig. Es ist in jeder Beziehung identisch mit dem weiter unten (vergl. 17) aus der δ-Diphenyl-oxysäure gewonnenen Lacton.

3.620 mg Sbst.: 11.501 mg CO₂, 1.860 mg H₂O.

C₃₀H₂₄O₂ (416). Ber. C 86.5, H 5.82. Gef. C 86.7, H 5.75.

B. δ-Reihe.

13) δ'-Truxin-methylestersäure, Schmp. 109—110^o (St.)¹¹⁾.

Der für die späteren Umsetzungen nötige, bisher nicht bekannte, Halbest ester der δ-Truxinsäure konnte nicht durch partielle Veresterung der δ-Säure, sondern nur durch halbseitige Verseifung des Dimethylesters gewonnen werden. 100 g δ-Dimethylester wurden in 1200 ccm Methanol, das 18 g KOH gelöst enthielt, 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und dann vom nicht verseiften Doppel ester abfiltriert. Das beim Ansäuern erhaltene Gemisch von δ-Säure und Halbest ester wurde in heißer Soda gelöst, wobei sich aus der erkaltenden Lösung das schwer lösliche Natriumsalz der Estersäure ausschied. Ausbeute etwa 60%. Umkrystallisiert aus 50-proz. Essigsäure und aus CS₂-Petroläther. In ammoniakalischer Lösung bildet die Estersäure mit Chlorcalcium auch ein schwer lösliches Calciumsalz.

Titration mit *n*₁₀ NaOH: 0.1201 g Sbst. verbraucht 3.86 ccm statt ber. 3.90 ccm.

Bei der Umlagerung der β-Truxinsäure in die δ-Säure durch die Kalischmelze wurde die Beobachtung gemacht, daß, wenn das Kaliumhydroxyd durch den billigeren techn. Seifenstein ersetzt wird, man nicht δ-Säure, sondern offenbar wegen der höheren Tem-

¹¹⁾ H. Starck, Dissertat. Rostock 1935.

peratur nur die sonst schwerer zugängliche ζ -Truxinsäure erhält, was ein viel bequemes direktes Verfahren zur Gewinnung dieser Säure darstellt¹²⁾.

14) 3^c.4^t-Diphenyl-2^t-(*tert.* oxy-isopropyl)-cyclobutan-1^c-carbonsäure (IV, R = CH₃) (δ -Dimethyl-oxysäure), Schmp. 142° (St.).

Die Darstellung dieser nicht lactonbildenden Oxysäure erfolgte unter den für die β -Form (oben unter 1) angegebenen Bedingungen. Der ätherische Rückstand ist aber in der Hitze völlig sodalöslich, und beim Erkalten scheidet sich das schwer lösliche Natriumsalz der δ -Dimethyl-oxysäure aus. Die freie Oxysäure, aus verd. Eisessig oder Benzol-Petroläther umkrystallisiert, schmilzt bei 142°.

0.1255, 0.1305 g Sbst.: 0.3563, 0.3691 g CO₂, 0.0796, 0.0838 g H₂O.
 C₂₀H₂₂O₃ (310.2). Ber. C 77.4, H 7.1.
 Gef. „ 77.4, 77.1, „ 7.1, 7.2.

15) Isomere Lactone der 2-*gem*-Dimethyl-4.5-diphenyl-3-oxycyclopentan-1-carbonsäure, Schmp. 159° und 146° (St.).

Die vorgenannte Oxysäure läßt sich je nach den Bedingungen in zwei verschiedene Lactone, Schmp. 159° und 146°, verwandeln, wobei unter Umständen auch noch eine ungesättigte Säure auftreten kann, von der unten (vergl. unter 23) die Rede sein wird. Beim 3-stdg. Kochen mit konz. Salzsäure bleibt die Oxysäure unverändert, kalte konz. Schwefelsäure wandelt sie nach wenigen Minuten in der Hauptsache in das soda-unlösliche Lacton vom Schmp. 159° um, das auch durch mehrstündiges Kochen mit einer 33-proz. Chlorzink-Eisessig-Lösung neben der ungesättigten Säure erhalten werden kann. Dies Lacton läßt sich durch Natronlauge zu dem schwer löslichen Natriumsalz der zugehörigen Oxysäure aufspalten, das aber beim Ansäuern sofort das Lacton zurückbildet. Umkrystallisierbar aus Eisessig oder Methanol.

4.285, 3.677, 3.447, 3.725 mg Sbst.: 12.930, 11.070, 10.400, 11.260 mg CO₂, 2.610, 2.244, 2.122, 2.300 mg H₂O.
 C₂₀H₂₀O₂ (292.1). Ber. C 82.19, H 6.85.
 Gef. „ 82.30, 82.11, 82.29, 82.44, „ 6.82, 6.83, 6.89, 6.91.

Erhitzt man dagegen die Oxysäure (5 g) mit 20 ccm Eisessig im Rohr 16 Stdn. auf 180°, so erhält man neben der oben erwähnten ungesättigten Säure in kleiner Menge (0.3 g) das andere Lacton vom Schmp. 146°, das sich als vollkommen identisch erwies mit dem aus der *neo*-Truxin-*b*-dimethyl-oxysäure erhaltenen (s. oben unter 8). Es läßt sich durch methylalkoholisches Kali zu der zugehörigen Oxysäure aufspalten, die aber beim Ansäuern sofort auch das Lacton 146° zurückbildet.

3.029, 3.035 mg Sbst.: 9.187, 9.189 mg CO₂, 1.830, 1.825 mg H₂O.
 C₂₀H₂₀O₂. Ber. C 82.19, H 6.85.
 Gef. „ 82.72, 82.58, „ 6.76, 6.73.

Die Lactone entsprechen möglicherweise den Formeln XI und XIII (R = CH₃). Andere als die angeführten wasser-abspaltenden Mittel führten nicht zu den reinen Lactonen, sondern zu der ungesättigten Säure (s. unten Nr. 23), oder es bildeten sich neben dieser nur Gemische der beiden Lactone.

¹²⁾ vergl. Stoermer u. Scholtz, B. 54, 85 [1921].

16) 3^c.4^t-Diphenyl-2^t-(diphenyl-oxymethyl)-cyclobutan-1^c-carbon-säure (IV, R = C₆H₅) (δ-Diphenyl-oxysäure), Schmp. 192^o (St.).

Man löst 20 g δ-Methylestersäure in 350 ccm absol. Äther, läßt langsam eine Grignard-Lösung aus 7 g Mg, 46 g Brombenzol in 300 ccm Äther zutropfen und erhitzt Lösung nebst Niederschlag noch 1 Stde. Dann zersetzt man mit verd. Salzsäure, zieht mehrfach mit Äther aus und behandelt den Äther-Rückstand mit heißem Methanol, wobei 7 g Tetraphenyl-δ-truxindiol (vergl. unter Nr. 25) hinterbleiben, während die Diphenyl-oxysäure gelöst bleibt, die durch Zusatz von methylalkohol. Kali in das nach einiger Zeit ausfallende, gut krystallisierende Kalisalz verwandelt wird. Aus diesem gewinnt man mit verd. Salzsäure die freie Oxysäure, die, aus Eisessig oder Benzol-Petroläther umkrystallisiert, bei 192^o schmilzt. Leicht löslich in Methanol, Äther, Essigester und Aceton, unlöslich in Petroläther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Das Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalz ist außerordentlich schwer löslich in Wasser, doch ist das Kaliumsalz in Benzol löslich.

3.045, 4.318 mg Sbst.: 9.295, 13.152 mg CO₂, 1.545, 2.150 mg H₂O.

C₃₀H₂₆O₃ (434.2). Ber. C 82.95, H 6.00.

Gef. „, 83.25, 83.07, „, 5.67, 5.57.

Der mit Diazomethan hergestellte Methylester hat den Schmp. 152^o (aus Methanol).

Verwendet man an Stelle von 4 Mol. C₆H₅MgBr, wie oben, bei der Darstellung nur 3 Mol. (15 g δ-Estersäure, 4 g Mg und 27 g Brombenzol), so unterbleibt die Bildung des Diols, und man kann die Oxysäure direkt aus Benzol umkrystallisieren.

17) 1. Lacton der 2-*gem*-Diphenyl-4.5-diphenyl-3-oxy-cyclopentan-1-carbonsäure (XII, R = C₆H₅), Schmp. 163—164^o (St.).

Man erhitzt 3 g der vorigen Diphenyl-oxysäure in 90 ccm Benzol mit 3 g Phosphorperoxyd 1/2 Stde. unter Rückfluß, gießt dann die gelbe Benzol-Lösung von dem braunschwarzen Rückstand ab und erhält nach dem Verdunsten des Benzols ein gelbes Öl, das beim Behandeln mit heißer Sodalösung fest wird. Aus Eisessig oder Methanol umkrystallisiert: Schmp. 163—164^o. Dasselbe Lacton entsteht beim Kochen von 1 g der Oxysäure mit 2 g Phosphorperoxyd in 40 ccm Eisessig, schlechter beim Erhitzen der Oxysäure in Xylol-Lösung mit 10% Jod. Niemals entstand eine ungesättigte Säure.

3.540, 3.308 mg Sbst.: 11.188, 10.470 mg CO₂, 1.744, 1.650 mg H₂O.

C₃₀H₂₄O₂ (416.2). Ber. C 86.54, H 5.7.

Gef. „, 86.19, 86.32, „, 5.51, 5.58.

18) 2. Lacton der 2-*gem*-Diphenyl-4.5-diphenyl-3-oxy-cyclopentan-1-carbonsäure (XI, R = C₆H₅), Schmp. 131—132^o (St.).

Das unter 17 beschriebene Lacton wird durch Erhitzen mit methylalkohol. Kali nach 1/2 Stde. zu dem Kalisalz einer Oxysäure verseift, das in viel Wasser klar löslich ist, aus dem aber beim Ansäuern nicht wieder das Lacton vom Schmp. 163—164^o, sondern ein isomeres Lacton vom Schmp. 131—132^o entsteht. Dasselbe Produkt entstand dann auch schon beim

Schütteln des 164^o-Lactons mit methylalkohol. Kali in der Kälte. Umkrystallisiert aus Eisessig, Benzol-Petroläther oder Methanol.

3.620, 3.352 mg Sbst.: 11.501, 10.625 mg CO₂, 1.860, 1.711 mg H₂O.
 C₃₀H₂₄O₂ (416.2). Ber. C 86.54, H 5.77.
 Gef. „ 86.64, 86.45, „ 5.75, 5.71.

19) 3.Lacton der 2-*gem*-Diphenyl-4.5-diphenyl-3-oxy-cyclopentan-1-carbonsäure (XIII, R = C₆H₅), Schmp. 228^o (St.).

Beim Verreiben der δ -Diphenyl-oxysäure mit konz. Schwefelsäure im Mörser löst sie sich mit dunkelgelber Farbe nahezu auf und beim Eintragen in Wasser fällt ein neues Lacton vom Schmp. 228^o aus, das auch ebenso beim Erwärmen mit der Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht. Es läßt sich aus Eisessig umkrystallisieren, auch aus Methanol, worin es sehr schwer löslich ist. In methylalkohol. Kali ist es bei mehrstündigem Kochen nur z. Tl. löslich. Verdünnt man mit viel Wasser und filtriert, so wird beim Ansäuern des klaren Filtrats sofort wieder das Lacton vom Schmp. 228^o gefällt.

3.311, 3.800 mg Sbst.: 10.428, 11.970 mg CO₂, 1.710, 1.951 mg H₂O.
 C₃₀H₂₄O₂ (416.2). Ber. C 86.54, H 5.77.
 Gef. „ 85.90, 85.91, „ 5.78, 5.77.

20) 4.Lacton der 2-*gem*-Diphenyl-4.5-diphenyl-3-oxy-cyclopentan-1-carbonsäure (XIV, R = C₆H₅), Schmp. 256^o (St.).

Läßt man auf das vorige Lacton (228^o) eine Lösung von 10% KOH in Glykol auf dem Wasserbade einwirken, so ist die Wirkung, wie bei der Einwirkung von methylalkohol. Kali, nur eine einfach zur zugehörigen Oxysäure verseifende; erhitzt man aber damit 4 Stdn. zum Sieden, so erfolgt eine Umlagerung zu einer neuen *cis*-Oxysäure, die sehr leicht in ein neues Lacton übergeht, aber auch noch als freie Oxysäure erhalten werden kann. Man gießt die Lösung in Wasser und versetzt die klare Lösung mit verd. Salzsäure, wobei die neue Oxysäure ausfällt, die, mit Sodalösung gekocht, ein schwer lösliches, ölig bleibendes Natriumsalz gibt, das in sehr viel Wasser löslich ist. Hieraus fällt wieder Salzsäure die *cis*-Oxysäure, die, aus Benzol und Eisessig umkrystallisiert, bei 204^o unter Aufschäumen schmilzt.

3.311, 3.606 mg Sbst.: 10.058, 10.950 mg CO₂, 1.917, 2.094 mg H₂O.
 C₃₀H₂₆O₃ (434.2). Ber. C 82.95, H 6.00.
 Gef. „ 82.87, 82.81, „ 6.48, 6.50.

Erhitzt man diese Oxysäure kurze Zeit ($\frac{1}{4}$ Stde.) mit verd. Salzsäure oder etwas Acetanhydrid, so geht sie in das neue Lacton vom Schmp. 256^o über, das aus Eisessig, Methanol oder Benzol-Petroläther umkrystallisiert werden kann.

3.060, 3.002 mg Sbst.: 9.681, 9.508 mg CO₂, 1.561, 1.545 mg H₂O.
 C₃₀H₂₄O₂ (416.2). Ber. C 86.54, H 5.77.
 Gef. „ 86.28, 86.38, „ 5.71, 5.76.

Dies Lacton, das anfangs für eine Säure gehalten worden war, wurde mit Acetanhydrid und etwas Natriumacetat 4 Stdn. erhitzt; dabei zeigte sich, daß das hochschmelzende Lacton merkwürdigerweise in das vorige niedriger schmelzende vom Schmp. 228^o zurück umgelagert worden war, wie der Mischschmp. ergab.

Die oben erwähnte Lösung von Kalihydrat in Glykol, die unseres Wissens bisher wohl noch nicht Verwendung gefunden hat, bietet mancherlei Vorteile, einmal ist es der viel höhere Siedepunkt im Vergleich zum alkohol. oder amyalkkohol. Kali, dann die größere Lösungsfähigkeit und vollkommene Wasserlöslichkeit des Lösungsmittels und endlich auch die Geruchlosigkeit gegenüber der angreifenden Wirkung des Amylalkohols. Auch für Umlagerungen anderer Art dürfte sich glykolisches Kali eignen.

21) *trans*-Formen der 2-*gem*-Diphenyl-4.5-diphenyl-3-oxy-cyclopentan-1-carbonsäure, Schmp. 192° und 180—181°. (St.).

Während die beiden hochschmelzenden Lactone (228° und 256°) selbst durch glykolisches Kali nicht zu *trans*-Oxysäuren umgelagert werden konnten, gelang dies unschwer bei den beiden niedriger schmelzenden Formen (163° bis 164° und 131—132°), als sie (2 g) in 75 ccm Glykol, das 10 g KOH gelöst enthielt, 4 Stdn. gekocht wurden. Wahrscheinlich wurde aber dabei das Lacton 163—164° vorher zu dem niedriger schmelzenden umgelagert (vergl. oben unter 18). Die dann in Wasser gegossene und dabei klar bleibende Lösung ergab bei der Fällung ein Gemisch zweier Säuren, die auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Eisessig und Äther oder durch ihre Ammoniumsalze getrennt werden konnten. Löst man in heißem Eisessig, so fällt beim Erkalten die Säure vom Schmp. 192° aus, die auch aus Benzol-Petroläther umgelöst werden kann. Sie bildet mit Soda, Pottasche oder Ammoniak schwer lösliche Salze, die sich erst in viel Wasser lösen. Die Säure ist natürlich nicht identisch mit der gleichschmelzenden δ -Diphenyl-oxysäure (vergl. oben unter 16). Misch-Schmp. 167—170°.

3.500, 3.522 mg Sbst.: 10.700, 10.750 mg CO₂, 1.895, 1.917 mg H₂O.
 C₃₀H₂₆O₃ (434.2). Ber. C 82.95, H 6.00.
 Gef. „ 83.24, 83.38, „ 6.06, 6.09.

Durch Eindunsten der Eisessig-Mutterlauge läßt sich die zweite Säure gewinnen, die nach öfterem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther oder verd. Eisessig (bzw. Methanol) bei 180—181° schmilzt und kleine Nadelchen bildet. Ihr NH₄-Salz ist leicht wasserlöslich. Beide Säuren gemischt zeigen eine starke Depression des Schmp. (160—165°).

5.160 mg Sbst.: 15.655 mg CO₂, 2.750 mg H₂O.
 C₃₀H₂₆O₃ (434.2). Ber. C 82.95, H 6.00. Gef. C 82.74, H 5.96.

Beide Säuren lassen sich durch Kochen mit Acetanhydrid nicht mehr in Lactone verwandeln, stellen also *trans*-Formen dar.

Der mit Diazomethan dargestellte Methylester der 192°er Säure hat nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig und Methanol den Schmp. 152°, der der 181°er Säure den Schmp. 123—124°.

C. Ungesättigte Säuren der *neo*- und δ -Truxinreihe.

22) 3^c.4^c-Diphenyl-2^c-(isopropenyl)-cyclobutan-1^c-carbonsäure (VIII), Schmp. 141° (*neo*-Truxin-b-Derivat) (A.).

Wie oben (unter Nr. 8) beschrieben, bildet sich bei der Wasser-Abspaltung aus der *neo*-Truxin-b-dimethyl-oxysäure je nach den Bedingungen neben einem Lacton eine ungesättigte Säure, die man fast ausschließlich bei Verwendung von Phosphorpentoxyd in Eisessig erhält. Das Natriumsalz dieser Säure krystallisiert beim Einengen der Sodalösung aus

und gibt beim Ansäuern die alsbald krystallinisch werdende Säure, die, aus Cyclohexan und verd. Methanol mehrfach umgelöst, bei 141° schmilzt und nur in kaltem Petroläther schwer löslich ist.

3.407 mg Sbst.: 10.340 mg CO₂, 2.191 mg H₂O.

C₂₀H₃₀O₂ (292). Ber. C 82.2, H 6.88. Gef. C 82.7, H 7.20.

Um ihren Bau zu ermitteln, wurde die gegen KMnO₄ stark ungesättigt reagierende Säure (1.3 g) in 20 ccm Essigester gelöst und ein Sauerstoffstrom mit etwa 4% Ozongehalt unter Eis-Kochsalzkühlung durch die Lösung hindurchgeleitet, bis (nach etwa 3 Stdn.) keine ungesättigte Säure mehr nachweisbar war. Nach 12 stdg. Stehen wird der Essigester verdunstet, der Rückstand in wenig Ammoniak gelöst und mit konz. Chlorcalcium-Lösung das Kalksalz gefällt. Die daraus in Freiheit gesetzte Säure stellt die 3^c.4^c-Diphenyl-2^t-acetyl-cyclobutan-1^c-carbonsäure dar, die, aus Methanol umkrystallisiert, derbe, kurze Nadeln vom Schmp. 167° bildet. Schwer löslich in Petroläther, Ligroin und Xylol, sonst ziemlich leicht. Ihre Alkalisalze sind leicht wasserlöslich.

3.804 mg Sbst.: 10.810 mg CO₂, 2.101 mg H₂O.

C₁₉H₁₈O₂ (294.1). Ber. C 77.5, H 6.15. Gef. C 77.5, H 6.18.

Das Semicarbazon, das sich sehr leicht bildet, schmilzt bei 231°.

3.207 mg Sbst.: 0.343 ccm N (20°, 762 mm).

C₂₀H₂₁O₃N₂ (351.2). Ber. N 11.9. Gef. N 12.3.

Die Konstitution dieser Acetylverbindung ließ sich in einfacher Weise durch Abbau mit Hypobromit ermitteln. Trägt man sie in eine alkalische Lösung von NaOBr ein, so entsteht nach kurzer Zeit eine starke Trübung, die beim Kochen verschwindet, aber nach weiterem Zusatz von NaOBr in der Kälte noch einmal auftritt und wiederum beim Erwärmen verschwindet (Natriumsalz einer Tribrom-acetylsäure?). Nach Filtrieren und Ansäuern mit schwefliger Säure und Salzsäure erhält man eine Fällung von fast reiner *neo*-Truxinsäure, Schmp. 204—205°. Misch-Schmp. mit reiner *neo*-Säure (209°) 207°.

23) 3^c.4^c-Diphenyl-2^t-[isopropenyl]-cyclobutan-1^c-carbonsäure (VII), (δ-Truxinsäure-Derivat) (St.).

Wie bei der Darstellung der isomeren Lactone aus der δ-Dimethyl-oxysäure (vergl. 15) erwähnt, entsteht bei den Versuchen, daraus Wasser abzuspalten, eine ungesättigte Säure, über deren Einheitlichkeit nichts ausgesagt werden kann, da sie stets ölig oder harzig blieb. Diese Säure bildete sich bei der Einwirkung von Chlorzink-Eisessig (neben dem Lacton 159°) in der Hauptsache, beim Erhitzen mit Eisessig im Rohr auf 180° (während 16 Stdn.) ebenfalls in der Hauptsache (neben dem Lacton 146°), ausschließlich aber durch Erhitzen mit durch Pyridin neutralisiertem Eisessig. Hierbei wurden 5 g der Dimethyl-oxysäure in 18 ccm Eisessig gelöst und nach Zusatz von 10 ccm Pyridin 10 Stdn. im Rohr auf 195° erhitzt, dann wurden Eisessig und Pyridin verdampft und der Rückstand mit verd. Ammoniak behandelt, worin er völlig löslich war. Beim Ansäuern fiel die ungesättigte Säure ölig aus, war sehr löslich in den bekannten Lösungsmitteln, konnte aber niemals krystallisiert erhalten werden. Aus der ammoniakalischen Lösung fiel mit Chlorcalcium ein festes Kalksalz aus, mit verd. Natronlauge bildete sich ein schwerer lösliches schleimiges Natriumsalz. Sorgfältig ge-

trocknet, gab die Säure die richtigen Werte, war also auch frei von der Oxy-säure.

4.818 mg Sbst.: 14.380 mg CO₂, 3.010 mg H₂O (0.027 mg Rest). — 4.938 mg Sbst.: 14.315 mg CO₂, 3.180 mg H₂O (0.077 mg Rest).

C₂₀H₂₀O₂ (292.1). Ber. C 82.2, H 6.8.
Gef. „ 81.9, 82.2, „ 7.0, 7.3.

Krystallinische Derivate der Säure waren nicht zu erhalten, deshalb wurde sie nach dem vorhergehenden Verfahren direkt der Ozonisation (in Essigester) unterworfen. Die Lösung blieb zwecks Selbstzerersetzung des Ozonids über Nacht stehen, wurde dann vorsichtig verdunstet und der Rückstand mit Soda behandelt. Hierbei löste sich alles klar auf, doch fiel beim Verdünnen mit Wasser ein gelbliches Öl aus, über dessen Natur keine Klarheit zu gewinnen war. Aus der filtrierten, verdünnten Lösung fiel beim Ansäuern eine feste Säure aus, die aus Methanol, Benzol-Petroläther und verd. Eisessig umkrystallisiert werden konnte und in Form von kleinen, zu Bündeln vereinigten Nadeln vom Schmp. 145° herauskam. Diese Säure stellte die 3^c.4^t-Diphenyl-2^t-acetyl-cyclobutan-1^c-carbonsäure dar.

3.895, 4.175 mg Sbst.: 11.091, 11.894 mg CO₂, 2.243, 2.364 mg H₂O.
C₁₉H₁₈O₃ (294.1). Ber. C 77.5, H 6.10.

Gef. „ 77.6, 77.50, „ 6.44, 6.34.

Die Säure bildete leicht ein Semicarbazon, das, aus Eisessig krystallisiert, unter Aufschäumen bei 192° schmolz.

2.860 mg Sbst.: 0.302 ccm N (22°, 762 mm).

C₂₀H₂₁O₃N₃ (351.2). Ber. N 11.96. Gef. N 12.25.

Daß die Säure die angegebene Konstitution besaß, wurde eindeutig durch ihre Zurückführung in die bei 142° schmelzende Dimethyl-oxysäure IV (R = CH₃) bewiesen. Zu diesem Zwecke wurden 1.35 g der Acetylsäure in 70 ccm Äther mit einer Lösung von 0.3 g Mg und Brommethyl in 70 ccm Äther langsam versetzt und die Lösung nach 2-stdg. Kochen in der üblichen Weise aufgearbeitet. Schmp. und Misch-Schmp. 142°.

D. Diole der neo- und δ-Reihe.

24) 3^c.4^t-Diphenyl-1^c.2^t-di-[*tert.* oxy-isopropyl]-cyclobutan (*neo*-Truxin-tetramethyl-diol), Schmp. 230° (A.).

Wie oben unter 7) mitgeteilt, entsteht als Nebenprodukt bei der Umsetzung der *neo*-Truxin-b-äthylestersäure mit Methyl-magnesiumbromid neben der erwarteten Dimethyl-oxysäure in anomaler Reaktion etwas des *neo*-Truxin-tetramethyl-diols, das natürlich bei Anwendung eines Überschusses des Grignard-Reagens aus dem Doppel-Ester bequemer erhalten werden kann. Es wird mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert und ist in allen Lösungsmitteln wenig löslich. Schmp. 230°.

3.807 mg Sbst.: 11.350 mg CO₂, 2.960 mg H₂O.

C₂₂H₂₈O₂ (324.2). Ber. C 81.4, H 8.70. Gef. C 81.3, H 8.70.

Bei der Umsetzung der obigen Estersäure mit Phenyl-magnesiumbromid tritt, vielleicht aus sterischen Gründen, kein Diol als Nebenprodukt auf.

25) 3^c.4^t-Diphenyl-2^t.1^c-di-[diphenyl-oxymethyl]-cyclobutan (XV) (δ-Truxin-tetraphenyl-diol), Schmp. 204° (St.).

Bei Verwendung von 4 Mol. Phenyl-magnesiumbromid bildet sich aus der δ-Truxin-methylestersäure neben der oben (vergl. 16) erwähnten Diphenyl-

oxysäure bereits in beträchtlichen Mengen das Tetraphenyl-diol, das man aus δ -Truxin-dimethylester mit 5 Mol. des Grignard-Reagenses ganz glatt erhält. Aus Methanol, Aceton oder Benzol umkrystallisiert, schmilzt es bei 204°.

4.739 mg Sbst.: 15.215 mg CO₂, 2.630 mg H₂O.

C₄₂H₃₆O₂ (572). Ber. C 88.11, H 6.29. Gef. C 87.56, H 6.21.

Beim Kochen mit Eisessig tritt unter Abspaltung von Wasser ein gesättigtes Anhydrid des Diols auf, das seine Entstehung aus dem *trans*-Diol wohl nur einer Ring-Erweiterung zu einem bicyclischen Oxyd der Cyclopentanreihe verdanken kann (XVI). Es wird mehrmals aus Methanol, in dem es sehr schwer löslich ist, Alkohol und wieder aus Eisessig umkrystallisiert und schmilzt dann bei 150°.

5.017 mg Sbst.: 16.625 mg CO₂, 2.770 mg H₂O (0.021 mg Rest).

C₄₂H₃₄O (554). Ber. C 90.97, H 6.10. Gef. C 90.75, H 6.24.

26) 3^c.4^c-Diphenyl-1^c.2^t-dibenzoyl-cyclobutan, Schmp. 250° (*neo*-Truxin-diphenyl-keton) (A.).

Wie am Schluß des theoret. Teils erwähnt, bildet sich aus *neo*-Truxin- α -äthylestersäure mit Phenyl-magnesiumbromid (vergl. 11) als Nebenprodukt ein soda-unlösliches Produkt, das der Analyse nach kein Diol sein kann, sondern mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit als Diketon angesprochen werden muß. Mehrmals aus Eisessig, Methanol oder Benzol umkrystallisiert, schmilzt es bei 250°. Es lieferte kein Semicarbazon⁶⁾ und gab bei der thermischen Zersetzung eine krystallinische, ungesättigte Verbindung, die nicht ganz sicher als Stilben erkannt wurde, was mit der angenommenen Struktur in Übereinstimmung stehen würde.

2.865 mg Sbst.: 9.028 mg CO₂, 1.550 mg H₂O.

C₃₀H₂₄O₂ (416.2). Ber. C 86.5, H 5.82. Gef. C 85.9, H 6.05.

Rostock, Februar 1937.

98. Peter P. T. Sah: Über die Synthese des Vitamins C aus Rohrzucker (Vorläufige Mitteilung).

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. National Tsing Hua University, Peiping-West, China.]

(Eingegangen am 10. Februar 1937.)

Durch eingehende Untersuchung der Umwandlungsmöglichkeiten verschiedener Kohlehydrate in *l*-Ascorbinsäure¹⁾ ist es uns gelungen, eine neue allgemeine Methode zur Synthese des antiskorbutischen Vitamins aus Rohrzucker zu entwickeln. Das Verfahren zerfällt in 8 Stufen: 1) Rohrzucker wurde mit verdünnter Säure in ein Gemisch von *d*-Glucose und *d*-Fructose verwandelt. 2) Der Invertzucker wurde mit Natriumamalgam zu *l*-Sorbit und *d*-Mannit reduziert²⁾. 3) Die Oxydation der mehrwertigen Alkohole mit Bromwasser³⁾ lieferte ein Gemisch, be-

¹⁾ Sah, Science Rep. Nat. Tsing Hua Univ. [A] **2**, 167—190 [1933] (C. **1934** I, 3762); [A] **3**, 265—277 [1935] (C. **1937** I, 894); B. **69**, 158 [1936].

²⁾ E. Fischer, B. **23**, 2133, 3684 [1890]; Meunier, Compt. rend. Acad. Sciences **111**, 49 [1890].

³⁾ Talen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 891 [1925].