

### 143. Richard Willstätter: Zur Kenntniss der Bildung von Kohlenstoffringen.

#### I. Ueberführung von Pimelinsäure in Cyclopentendicarbonsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. März.)

Zu zahlreichen Synthesen alicyclischer Carbonsäuren haben Malonester und Dihalogenparaffine, besonders Dibromide von der Zusammensetzung  $C_n H_{2n} Br_2$ , gedient. Während aber z. B. Aethylenbromid und Trimethylenbromid sehr leicht zu beschaffende Ausgangsmaterialien sind, mussten zur Gewinnung höherer Glieder dieser Reihe, von Pentamethylenbromid, Hexamethylenbromid u. a., erhebliche Schwierigkeiten überwunden werden, wie die neueren Arbeiten von W. H. Perkin jun. und seinen Schülern gelehrt haben. Es liegt darum der Gedanke nahe, ebenso wie Dibrombernsteinsäureester zu Synthesen gedient hat, an Stelle der höheren Dibromkohlenwasserstoffe zu Studien über Ringschliessungen die Ester von zweifach gebromten Dicarbonsäuren anzuwenden, welche sich nach der Hell-Volhard-Zelinsky'schen Bromirungsmethode bequem darstellen lassen und die Bromatome, wie besonders durch die Untersuchungen von Auwers und Bernhardt<sup>1)</sup> gezeigt wurde, in den beiden  $\alpha$ -Stellungen enthalten.

Von den höheren Paraffindicarbonsäuren ist in jüngster Zeit die Pimelinsäure (Heptandisäure) verhältnissmässig leicht zugänglich geworden in Folge der Beobachtung von Einhorn und Willstätter<sup>2)</sup>, dass Salicylsäure durch Behandlung mit Natrium in amylnalkoholischer Lösung in Pimelinsäure übergeführt wird.

Durch Einwirkung von Brom und Phosphor auf Pimelinsäure habe ich Dibrompimelinsäure erhalten und bei dieser Gelegenheit beobachtet, dass an Stelle der freien Säure auch der neutrale Ester zur Bromirung nach dem Hell-Volhard'schen Verfahren Verwendung<sup>3)</sup> finden kann; hierbei entsteht Bromalkyl neben dem Säurebromid, welches im weiteren Verlaufe der Reaction substituirt wird.

Der Dibrompimelinsäureester entspricht zwei Verbindungen, deren sich W. H. Perkin jun. bei seinen Untersuchungen über die Syn-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2209.

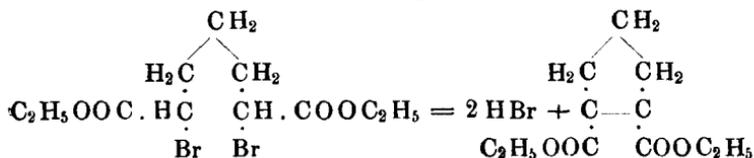
<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 331; vergl. auch diese Berichte 27, 2472 Fussnote 3.

<sup>3)</sup> Diese Beobachtung hatte im vorliegenden Falle praktische Bedeutung, da man bei der Darstellung von Pimelinsäure aus Salicylsäure das Reactionsproduct durch Ueberführung in den Diäthylester und Behandlung desselben mit Natronlauge reinigt (nämlich von unveränderter Salicylsäure befreit); man kann also die Verseifung des Esters ersparen.

these von Kohlenstoffringen bedient hat, dem Dibrompentantetracarbonsäureester<sup>1)</sup> und dem Pentamethylenbromid<sup>2)</sup>). Das Studium der Einwirkung von Malonsäureester auf diese beiden Verbindungen hat Perkin und seine Schüler zu dem theoretisch wichtigen Resultat geführt, dass Derivate des Cyclohexans weniger leicht gebildet werden, als Cyclopentanverbindungen. Während nämlich Tetramethylenbromid auf Natriummalonsäureester unter quantitativer Bildung von Cyclopentandicarbonsäureester einwirkt, liefert unter den nämlichen Bedingungen Pentamethylenbromid nur geringe Mengen Cyclohexandicarbonsäureester neben beträchtlichen Quantitäten von Heptantetracarbonsäureester. Ferner entsteht bei der Behandlung von Dibrompentantetracarbonsäureester mit Natriummalonester an Stelle des erwarteten Cyclohexanderivates quantitativ Cyclopentantetracarbonsäureester.

Die in diesen Fällen constatirte ausserordentliche Tendenz zur Bildung des Kohlenstoffünfrings habe ich auch bei dem Dibrompimelinsäureester beobachten können: derselbe lieferte nämlich bei der Einwirkung von Natriumäthylat und Verseifung eine ungesättigte zweibasische Säure von der empirischen Zusammensetzung  $C_7H_8O_4$ , die sich als identisch erwies mit der  $\Delta^1$ -Cyclopentendicarbonsäure (1, 2), welche E. Haworth und W. H. Perkin jun.<sup>3)</sup> in jüngster Zeit durch Bromirung der Cyclopentandicarbonsäure und Behandlung des entstandenen Dibromcyclopentandicarbonsäureesters mit Jodkalium in alkoholischer Lösung dargestellt und als »dihydropentenedicarboxylic acid« bezeichnet haben.

Durch letztere methodische Darstellungsweise wird die Constitution der ungesättigten Säure aufgeklärt; ihre Entstehung aus Dibrompimelinsäure, welche sich den relativ seltenen Fällen der Ueberführung offener Kohlenstoffketten in ungesättigte cyclische Verbindungen anreicht, ist durch folgende Gleichung auszudrücken:



Als nicht isolirbares Zwischenproduct der Reaction dürfte die  $\alpha$ -Monobromcyclopentandicarbonsäure anzunehmen sein, welche durch Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff das Endproduct liefert.

<sup>1)</sup> W. H. Perkin jun. und B. Prentice, Journ. Chem. Soc. 1891, 827.

<sup>2)</sup> E. Haworth und W. H. Perkin jun., diese Berichte 26, 2246; Journ. Chem. Soc. 1894, 87.

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 1894, 978.

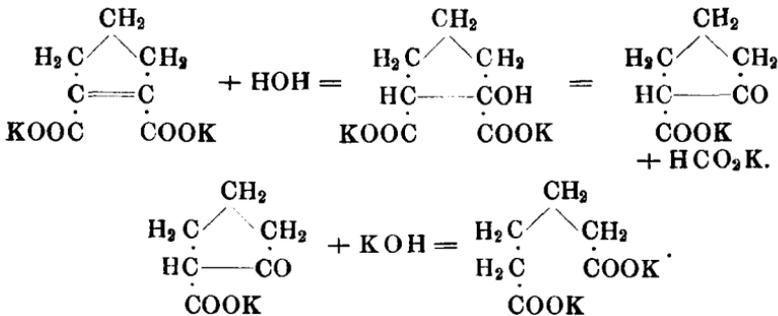
Dieselbe Cyclopentendicarbonsäure entstand, allerdings in recht unbedeutender Quantität, beim Erhitzen von Dibrompimelinsäure mit concentrirtem wässrigen Ammoniak im Einschlussrohr auf 125°, in sehr beträchtlicher Ausbeute wurde sie aber erhalten durch Behandeln von Dibrompimelinsäureester mit Natriummalonsäureester und darauf folgender Verseifung (mit Kohlensäureabspaltung) durch Eisessig-schwefelsäure, also unter Bedingungen, welche die Entstehung einer Cyclohexantricarbonsäure (gebildet aus Cyclohexantetracarbonsäure durch Abspaltung von einem Molekül CO<sub>2</sub>), nämlich der Hexahydrohemimellithsäure erwarten lassen sollten. Bei einem einzigen Versuch wurde allerdings eine bei 240° schmelzende, in Wasser sehr leicht lösliche, starke Carbonsäure isolirt, für welche wiederholte Analysen sowie die Titration mit genügender Annäherung die Zusammensetzung einer Tricarbonsäure des Cyclohexans ergaben, doch waren bislang meine Bemühungen, diese Verbindung nochmals zu erhalten, erfolglos. — Auch die Behandlung von Dibrompimelinsäureester mit Dicarboxylglutarsäureester und Natriumäthylat lieferte kein Derivat des Kohlenstoffachtrings, sondern die nämliche Cyclopentendicarbonsäure.

Weist nun schon die Bildung dieser Cyclopentenverbindung bei der Einwirkung von Natriummalonester auf Dibrompimelinsäureester darauf hin, dass die Tendenz zur Bildung des Kohlenstoffünfrings stärker ist als zur Schliessung des Sechsrings, so erhält diese Annahme eine weitere Stütze durch die Beobachtung, dass unter den nämlichen Bedingungen, welche aus Dibrompimelinsäureester Cyclopentendicarbonsäure entstehen lassen, aus  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Dibromkorksäureester keine Cyclohexendicarbonsäure d. i. keine Tetrahydroptalsäure gebildet wurde: beim Behandeln von Dibromkorksäureester mit Natriumäthylat erhielt ich nämlich keine ungesättigte Verbindung, sondern ein syrupöses Säuregemenge, bestehend aus Diäthoxykorksäure und Dioxykorksäure, wie es schon früher Hell und Rempel<sup>1)</sup> durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dibromkorksäure erhalten haben. Diese Beobachtungen stehen in vollem Einklang mit der Spannungstheorie, welche A. v. Baeyer<sup>2)</sup> im Jahre 1885 aufgestellt hat. Denn bekanntlich hat diese Theorie der Ringschliessung vorausgesagt, dass die fünfgliedrigen Kohlenstoffringe sich am leichtesten bilden und die Synthese cyclischer Verbindungen hat dafür im letzten Decennium eine Fülle von Bestätigungen geliefert.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 818; es muss hier erwähnt werden, dass Hell und Rempel als Nebenproduct bei dieser Reaction in sehr geringer Menge eine ungesättigte Säure C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> bekamen, für welche sie die Möglichkeit der Constitution einer Tetrahydroptalsäure discutirten.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 2277; 23, 1274.

Den von W. H. Perkin jun. und E. Haworth veröffentlichten Angaben über die Cyclopentendicarbonsäure habe ich im experimentellen Abschnitt dieser Mittheilung einige Beobachtungen anzureihen<sup>1)</sup>. Die englischen Forscher haben es in Folge Mangels an Material nur wahrscheinlich machen können, dass die Cyclopentendicarbonsäure zwei Atome Brom addirt; ich habe das Bromadditionsproduct sicher identificirt mit der  $\alpha_1\text{-}\alpha_2$ -Dibromcyclopentandicarbonsäure (1,2) und in dieser Thatsache eine Bestätigung der Constitutionsannahme für die ungesättigte Säure gefunden. Diese Bestätigung ist nicht unwichtig, da die  $\Delta^1$ -Cyclopentendicarbonsäure sich in mehreren Punkten wesentlich von den entsprechenden Verbindungen des Kohlenstoffsechs- und -vierrings unterscheidet, nämlich von der  $\Delta^1$ -Tetrahydrophthalsäure von Baeyer's<sup>2)</sup> und der  $\Delta^1$ -Cyclobutendicarbonsäure (1,2) von W. H. Perkin jun.<sup>3)</sup> ( $\alpha$ -dihydotetrenedicarboxylic acid«). Während die  $\Delta^1$ -Tetrahydrophthalsäure selbst im feuchten Zustand schon bei Wasserbadtemperatur in das Anhydrid übergeht, welches gut krystallisirt und sehr leicht flüchtig ist, bildet die Cyclopentendicarbonsäure nur schwierig ein syrupöses Anhydrid; dasselbe liefert durch Verseifen mit Wasser wieder die Säure zurück im Gegensatz zu dem syrupösen Anhydrid der  $\Delta^1$ -Cyclobutendicarbonsäure, das beim Verseifen in eine isomere Säure übergeht. — Die  $\Delta^1$ -Tetrahydrophthalsäure verwandelt sich beim Erhitzen mit Kalilauge in  $\Delta^2$ -Tetrahydrophthalsäure; hingegen entsteht bei der Kalischmelze von Cyclopentendicarbonsäure, und zwar bei verhältnissmässig niederer Temperatur, in guter Ausbeute Adipinsäure. Bei dieser Reaction kann nicht zunächst eine Wanderung der Doppelbindung aus der  $\alpha\text{-}\beta$ - in die  $\beta\text{-}\gamma$ -Stellung vor der Sprengung des Ringes stattgefunden haben, da diese Verschiebung die Bildung von Adipinsäure ausschliessen würde; die Entstehung der Adipinsäure aus  $\Delta^1$ -Cyclopentendicarbonsäure dürfte vielmehr mittels der folgenden Gleichungen zu erklären sein:



<sup>1)</sup> Hrn. Professor Dr. Perkin bin ich zu Dank verpflichtet für die mit liebenswürdiger Bereitwilligkeit ertheilte Erlaubniss, die von ihm in Gemeinschaft mit Hrn. Haworth entdeckte Verbindung weiter untersuchen zu dürfen.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 258, 161 und 203. <sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 1894, 975.

In der ersten Phase der Reaction wird an die ungesättigte Dicarbonsäure ein Molekül Wasser angelagert; die entstehende Oxysäure (zugleich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxysäure) geht vermuthlich unter Abspaltung von Ameisensäure in eine  $\beta$ -Ketonsäure über, welche ein Molekül Wasser addirt unter Oeffnung des Kohlenstoffringes und Bildung von Adipinsäure.

#### Experimenteller Theil.

##### $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Dibrompimelinsäure, $(\text{CH}_2)_3(\text{CH Br})_2(\text{COOH})_2$ .

Das Ausgangsmaterial habe ich durch Behandeln von Salicylsäure mit Natrium in amyalkoholischer Lösung gewonnen und zur Reinigung in den Diäthylester übergeführt; dieser wurde durch Waschen mit Natronlauge von beigemengtem Salicylsäureester befreit und unter vermindertem Druck destillirt. Zur Bromirung wandte ich direct den zweimal rectificirten Pimelinsäurediäthylester (Sdp. 192 — 194° bei 100 mm, corr.) oder durch Verseifung des Esters erhaltene, zur Befreiung von einer geringen Menge hartnäckig anhaftender öliger Säure mit Aether gewaschene Pimelinsäure vom Schmp. 105° an.

Die Bromirung wurde unter Benutzung des von Auwers und Bernhardt<sup>1)</sup> beschriebenen, etwas modificirten Volhard'schen Apparates in der nämlichen Weise ausgeführt, wie sie von diesen Autoren bei der Bromirung anderer Dicarbonsäuren erläutert worden. Zur Gewinnung eines einheitlichen Reactionsproductes erwies sich eine 20 Stunden dauernde Einwirkung des Broms, das in einem Ueberschuss von etwa 20 pCt. über die berechnete Menge angewandt wurde, als erforderlich. Bei Anwendung von Pimelinsäureester entstand in der ersten Phase der Reaction Bromäthyl, welches sich auf dem Boden der zur Absorption des Bromwasserstoffs dienenden Vorlage ansammelte. — Zur Darstellung der freien gebromten Säure wurde das resultirende Bromid nach dem Abdestilliren überschüssigen Broms in einer Schale unter gelindem Erwärmen mit wenig Wasser zersetzt; nach dem Erkalten erstarrte das ungelöste schwere Oel langsam zu einem gelben Krystallkuchen, die darüber stehende wässrige Lösung schied farblose Krystallblätter aus. Die in so gut wie theoretischer Ausbeute gewonnene gebromte Säure wurde auf Thon abgepresst, dann zur Reinigung in Aether gelöst und durch Zusatz von Ligroin in Portionen krystallinisch ausgefällt. Geschieht diese Ausfällung langsam, so erhält man farblose, körnige, harte Kryställchen, welche sternförmig gruppirte, verästelte, prismatische Formen zeigen. Auch durch Umkrystallisiren aus conc. Ameisensäure<sup>2)</sup> oder aus viel Wasser, oder durch Auflösen in conc. Schwefelsäure und Ausscheidung mittels

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2216.

<sup>2)</sup> Vergl. Aschan, Ann. d. Chem. 271, 266.

Wasserszusatzes lässt sich die gebromte Säure reinigen und gut krystallisirt erhalten. Zur Bestätigung ihrer Einheitlichkeit werden die aus der wässrigen Mutterlauge (von der Verseifung des Bromids) beim langsamen Eindunsten an der Luft ausgeschiedenen Krystalle mit der Hauptportion verglichen und identificirt.

Die Dibrompimelinsäure ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, leicht in Eisessig, recht leicht in warmer, schwer in kalter conc. Ameisensäure, schwer in Benzol, ziemlich schwer in Chloroform löslich, fast unlöslich in Ligroin; sie schmilzt bei 140—142°. Ihre wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat einen weissen flockigen Niederschlag, der sich in Ammoniak leicht löst, mit Eisenchlorid eine gelbliche flockige Ausscheidung. Die Lösung der Säure in Soda entfärbt Permanganat in der Kälte nicht, und diese Beständigkeit bleibt erhalten beim Kochen der Säure mit Wasser, Soda oder Natronlauge. Die Dibrompimelinsäure enthält das Halogen in so fester Bindung, dass beim Aufkochen mit rauchender Salpetersäure unter Zusatz von Silbernitrat kein Bromsilber entsteht.

Dibrompimelinsäure ist eine starke, zweibasische Säure, die aus Carbonaten Kohlensäure austreibt.

Titration. 0.1424 g Säure erforderten 9.0 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalalkali (berechn. 9.0 ccm).

Analyse: Brombestimmung (nach Carius) Ber. für  $C_7H_{10}O_4Br_2$ .

Procente: Br 50.31.

Gef. » » 50.07, 50.15.

#### Diäthylester der Dibrompimelinsäure.

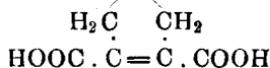
Zur Gewinnung des Esters wurde das bei der Bromirung erhaltene Rohbromid in das Dreifache der theoretisch erforderlichen Menge absoluten Alkohols eingetragen, der Ester durch Zusatz von Wasser abgeschieden, mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser und Sodalösung gewaschen, mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und eingedampft. (Ausbeute 95 pCt. der Theorie). Völlig rein wurde der Dibrompimelinsäureester erhalten durch wiederholte Fractionirung im Vacuum; er destillirt als farbloses, schweres Oel ziemlich konstant bei 224° (corr.) unter 28 mm Druck, bei 230° (corr.) unter 36 mm Druck.

Brombestimmung (nach Carius): Ber. für  $C_{11}H_{18}O_4Br_2$ .

Procente: Br 42.78.

Gef. » » 42.56, 42.62.

$\Delta^1$ -Cyclopentendicarbonsäure (1. 2),  $CH_2$



Zur Darstellung dieser Säure aus Dibrompimelinsäureester wurde 1.2 g Natrium (2 At.) in 16 ccm absolutem Alkohol gelöst, 200 ccm

wasserfreier Aether und 9,6 g (1 Mol.) Dibrompimelinsäureester zugefügt; die Flüssigkeit blieb 15 Stunden in der Kälte stehen und wurde dann etwa 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt, bis neutrale Reaction eingetreten war. Darauf wurde Wasser zugefügt, die ätherische Lösung abgehoben und eingedampft, der Ester mit alkoholischem Kali durch einhalbstündiges Kochen verseift, Wasser hinzugesetzt und der Alkohol abgedunstet. Das Reactionsproduct liess sich durch Ansäuern der alkalischen Lösung, achtmalige Extraction mit viel Aether und Eindampfen der ätherischen Lösung isoliren und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle völlig rein und gut krystallisirt erhalten. Die Ausbeute betrug 2,6 g, d. i. etwa 65 pCt. der berechneten Menge; ein Theil des Dibrompimelinsäureesters wird stets durch das Natriumäthylat verseift, die von der ätherischen Lösung getrennte wässrige Flüssigkeit (siehe oben) scheidet daher beim Ansäuern ein braunes Oel ab, welches aus verunreinigter (wahrscheinlich mit Diäthoxypimelinsäure gemengter) Dibrompimelinsäure besteht.

Das Hauptproduct, das sich als identisch erwies mit der  $\Delta^1$ -Cyclopentendicarbonsäure von Haworth und Perkin, ist eine starke Säure, welche in Sodalösung gegen Permanganat in der Kälte unbeständig ist. (Die Entfärbung ist weder so rasch noch so intensiv wie bei den ungesättigten Carbonsäuren im Allgemeinen, vielmehr wie bei Verbindungen mit Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen, die keinen Wasserstoff tragen; zur Oxydation wird nur wenig Permanganat verbraucht.) Aus Wasser, worin die Säure in der Wärme äusserst leicht, in der Kälte beträchtlich schwerer (indessen noch ziemlich leicht) löslich ist, und zwar aus der heiss gesättigten Lösung, scheidet sich die Säure in prachtvollen Krystallisationen, bestehend aus farblosen, glänzenden, harten Prismen und Nadeln, ab (krystallwasserfrei); sie schmilzt bei 178°. Die Säure ist in Aethyl- und Methylalkohol, Eisessig (besonders in der Wärme), Essigäther sehr leicht löslich; leicht in Aceton, ziemlich schwer in Aether und Chloroform, äusserst schwer in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Lignoïn löslich. Wird die gesättigte ätherische Lösung mit Lignoïn versetzt, so krystallisirt die Säure in glänzenden, haarfeinen, langen Nadeln aus.

Analyse: Ber. für  $C_7H_8O_4$ .

Procente: C	53.85,	H	5.13.
Gef. » »	53.99, 53.88,	»	5.32, 5.36.

Titration. 0.1088 g Säure erforderten 13.9 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalkalilauge (berechnet 13.9 ccm).

Die Cyclopentendicarbonsäure habe ich auch erhalten beim Behandeln von Dibrompimelinsäureester mit Malonsäureester und Natriumäthylat oder mit Dicarboxylglutarsäureester und Natriumäthylat in alkoholisch-ätherischen Lösungen und darauffolgender Verseifung

der isolirten Ester mit einem Gemisch von  $2\frac{1}{2}$  Vol. Eisessig, 1 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser. In diesen Fällen hat sich also der gebromte Ester mit dem Natriumäthylat umgesetzt, ohne dass Malonester bzw. sein Homologes sich an der Reaction in bemerkbarem Umfang betheiligt hätten. Bei wiederholten Versuchen unter Anwendung von Malonester betrug sogar die Quantität der gewonnenen Cyclopentendicarbonsäure 80 pCt. der dem angewandten Dibrompimelinsäureester entsprechenden Menge. Die Cyclopentendicarbonsäure war aber in allen Fällen mit mehr oder weniger syrupöser Säure gemengt und krystallisirte daher erst nach langem Stehen. Dass bei einem einzigen Versuche die Einwirkung von Malonester und darauffolgende Verseifung mit Eisessigschwefelsäure eine Verbindung lieferte von der Zusammensetzung einer Tricarbonsäure des Cyclohexans, habe ich in der Einleitung erwähnt.

#### Anhydrid der Cyclopentendicarbonsäure, $C_5H_6(CO)_2O$ .

Die Lösung von 1 g Cyclopentendicarbonsäure in 6 g Acetylchlorid wurde eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbad gekocht, wobei Chlorwasserstoff entwich; nach dem Eindunsten der Lösung hinterblieb ein Syrup, welcher zur Reinigung einmal destillirt wurde. (Die Dämpfe riechen stechend und reizen zum Husten.) Auf diese Weise wurde das Anhydrid als farbloses dickes Oel erhalten, welches sich nicht zum Krystallisiren bringen liess; in heissem Wasser löste sich dasselbe ziemlich rasch auf unter Rückbildung der Cyclopentendicarbonsäure vom Schmp.  $178^\circ$ . Die Zusammensetzung des syrupösen Anhydrids konnte ich infolge Mangels an Material nur durch einmalige Analyse bestätigen.

Analyse: Ber. für  $C_7H_6O_3$ .

	Procente:	C	60.87,	H	4.35.
Gef.	»	»	60.51,	»	4.67.

#### Silbersalze der $\Delta^1$ -Cyclopentendicarbonsäure.

Sehr charakteristisch für die Cyclopentendicarbonsäure sind ihre zwei Silbersalze, das primäre und das neutrale. Haworth und Perkin haben nur das erstere erhalten, und zwar in nicht einheitlichem Zustand, als weissen Niederschlag, durch Fällen einer schwach ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silbernitrat. Fügt man hingegen zu einer nicht zu verdünnten wässrigen Lösung der freien Säure Silbernitrat, so scheidet sich bald ein prachtvoll krystallisirendes Silbersalz in langen, farblosen, glänzenden Prismen und Nadeln aus<sup>1)</sup>. Die Analyse des abfiltrirten, mit kaltem Wasser gewaschenen

<sup>1)</sup> Die Bildung dieses Silbersalzes eignet sich sehr wohl als Reaction auf die  $\Delta^1$ -Cyclopentendicarbonsäure; verdünnte wässrige Lösungen scheiden die glänzenden Krystallnadeln des Salzes erst nach kurzem Stehen aus.

und über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Salzes ergab, dass dasselbe primär ist.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7O_4Ag$ .

Procente: Ag 41.06.

Gef. » » 40.86.

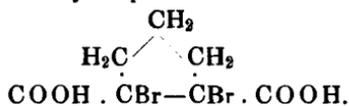
Das secundäre Silbersalz entsteht als flockiger, weisser Niederschlag beim Versetzen der mit  $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge genau neutralisirten wässrigen Lösung der Säure (also der Lösung des neutralen Natriumsalzes) mit Silbernitrat; der abgesaugte Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen und im Vacuum getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_7H_6O_4Ag_2$ .

Procente: Ag 58.38.

Gef. » » 58.13.

$\alpha_1 - \alpha_2$ -Dibromcyclopentandicarbonsäure (1.2),



0.4 g reine, feingepulverte Cyclopentendicarbonsäure wurde auf einem Uhrglas 6 Tage lang unter einer Glasglocke Bromdämpfen ausgesetzt; die nach dem Absaugen anhaftenden Broms gelblich gefärbte Substanz hatte ihr Gewicht verdoppelt. Sie wurde wiederholt umkrystallisirt aus concentrirter Ameisensäure (spec. Gew. 1.2), worin sie in der Wärme leichter löslich ist als in der Kälte, und bildete, so gereinigt, farblose feine Nadeln, welche bei  $183-184^\circ$  unter Zersetzung schmolzen. Dieses Bromadditionsproduct, das sich durch seine Permanganatbeständigkeit als gesättigt erwies, zeigte volle Uebereinstimmung mit der Dibromcyclopentandicarbonsäure (1.2), welche Harworth und Perkin <sup>1)</sup> aus Cyclopentandicarbonsäure durch Behandeln mit Brom und Phosphor erhalten haben. Die Identität wurde durch Titration und Brombestimmung bestätigt.

Titration: 0.0934 g Säure erforderten 5.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normalalkali (berechnet 5.9 ccm).

Brombestimmung (nach Carius): Ber. für  $C_7H_6O_4Br_2$ .

Procente: Br 50.63.

Gef. » » 50.40.

Ueberführung der Cyclopentendicarbonsäure in Adipinsäure ( $C_6H_{10}O_4$ ).

1 g Cyclopentendicarbonsäure und 4 g Aetzkali wurden in 6 g Wasser gelöst und die Lösung im Silbertiegel unter beständigem Umrühren so lange über einer kleinen Flamme eingedampft, bis die Masse zu einem körnigen Brei erstarrte. Derselbe wurde nach dem Erkalten in wenig Wasser aufgenommen, die Lösung angesäuert (hierbei war

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 1894, 984.

ein stechender Geruch bemerkbar, ähnlich dem einer höheren Fettsäure, wahrscheinlich von einem in geringer Menge entstandenen Nebenproduct der Reaction herrührend) und wiederholt mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung hinterliess beim Eindunsten eine krystallinische Säure, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle farblos und völlig rein erhalten wurde; sie krystallisirt aus Wasser, worin sie in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich ist, in harten glasglänzenden Spiessen und Blättern, die aus federartig aneinander gereihten Nadelchen bestehen; sie schmilzt bei  $149^{\circ}$  und erstarrt bei  $144^{\circ}$ . Dieses Reactionsproduct zeigte sich im Gegensatz zum Ausgangsmaterial völlig beständig gegen Permanganat und konnte daher keine durch Verschiebung der Doppelbindung entstandene isomere Säure sein <sup>1)</sup>. Vielmehr erwies sich die bei der Einwirkung von Aetzkali auf Cyclopentendicarbonsäure entstehende Säure als identisch mit Adipinsäure durch die völlige Uebereinstimmung in Zusammensetzung, Schmelzpunkt, Löslichkeit, Krystallhabitus und in den Eigenschaften der Salze. Das Kupfersalz fiel auf Zusatz von Kupfersulfat zur Lösung des Ammoniumsalses als blaugrüner flockiger Niederschlag aus, welcher sich bei mehrtägigem Stehen unter Wasser in hellblaue Kryställchen verwandelte — was nach W. Dieterle und C. Hell <sup>2)</sup> für das Kupfersalz der Adipinsäure charakteristisch ist. Das Silbersalz wurde durch Zusatz von Silbernitrat zu der mit Normalalkali neutralisirten Lösung der Säure als weisser, flockiger Niederschlag erhalten, welcher ausgewaschen, im Vacuum getrocknet und analysirt wurde.

Analyse: Ber. für  $C_6H_8O_4Ag_2$ .

Procente: Ag 60.00.

Gef. » » 59.95.

Auch die Analyse der Säure selbst und deren Titration bestätigten die Identität mit Adipinsäure.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}O_4$ .

Procente: C 49.32, H 6.84

Gef. » » 49.11, » 6.98.

Titration: 0.1233 g Säure erforderten 16.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normalalkali (berechnet 16.9).

Die Wiederholung des Versuches der Einwirkung von Aetzkali auf die  $\Delta^1$ -Cyclopentendicarbonsäure ergab das nämliche Resultat; in beiden Fällen betrug die Ausbeute an Adipinsäure etwa die Hälfte der angewandten Cyclopentendicarbonsäure.

<sup>1)</sup> Die Temperatur bei der Einwirkung von Aetzkali war nicht höher, als sie in manchen Fällen bei der Umlagerung ungesättigter Säuren angewandt wurde, z. B. von Einhorn und Willstätter, Ann. d. Chem. 280, 136.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 2226.

Einwirkung von Natriumäthylat auf Dibromkork-  
säureester.

Den Diäthylester der von C. Hell und F. Ganther<sup>1)</sup> zuerst dargestellten Dibromkorksäure habe ich ebenso wie den oben beschriebenen Dibrompimelinsäureester gewonnen, als ein farbloses Oel, welches bei ca. 26 mm Druck zwischen 233–236° (corr.) destillirte.

Brombestimmung (nach Carius): Ber. für  $C_{12}H_{20}O_4Br_2$ .

Procente: Br 41.24.

Gef. » » 41.67.

Der Dibromkorksäureester wurde der Einwirkung von Natriumäthylat in alkoholisch-ätherischer Lösung in derselben Weise unterworfen, wie Dibrompimelinsäureester bei der Ueberführung in Cyclopentendicarbonsäure. Durch Verseifen des als Reactionsproduct gewonnenen Esters erhielt ich einen bräunlichen Syrup von stark saurer Reaction, welcher nur spurenweisen Halogengehalt zeigte; da derselbe in Sodalösung gegen Kaliumpermanganat in der Kälte beständig war, so konnte keine Tetrahydrophthalsäure darin enthalten sein. Deshalb habe ich mich mit dem Nachweis begnügt, dass in dem syrupösen Reactionsproduct ein Gemenge von (vorherrschend) Diäthoxykorksäure mit (wenig) Dioxykorksäure vorlag, wie es früher Hell und Hempel<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dibromkorksäure erhalten haben. Es wurde nämlich ein Theil des syrupösen Reactionsproductes in viel Wasser gelöst und nach genauem Neutralisiren mit Soda durch Zusatz von Silbernitrat ein amorphes schleimiges Silbersalz gefällt, welches nach dem Auswaschen und Trocknen den Silbergehalt des dioxykorksauren Salzes besass.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}O_6Ag_2$

Procente: Ag 51.43.

Gef. » » 51.80, 51.67.

Nach der Vorschrift von Hell und Hempel liess sich aus dem rohen Reactionsproduct die syrupöse Diäthoxykorksäure isoliren, deren Silbersalz ebenfalls analysirt wurde.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{20}O_6Ag_2$ .

Procente: Ag 45.38.

Gef. » » 45.59, 45.63.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 149.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 818.