

Tetraphenyläthan, $(C_6H_5)_2C \cdot CH_2(C_6H_5)$, hier vorliege, ist schon durch die Art der Synthese unwahrscheinlich gemacht worden. Versuche zur völligen Entscheidung dieser Frage werden unternommen werden.

Nicht nur Phenylhydrazin, sondern auch substituirte Hydrazine wirken sehr leicht auf Triphenylbrommethan ein. Diese Untersuchung wird fortgesetzt werden, und vielleicht wird es auf diese Weise gelingen, ein Brom- oder ein Nitro-Tetraphenylmethan zu erhalten, dessen Constitution sich leichter feststellen lassen wird.

Zum Schluss möchte ich noch Hrn. Prof. V. Meyer für das Interesse, welches er an der Ausführung dieser Arbeit genommen hat, meinen besten Dank aussprechen.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

377. Fr. Fichter und Eugen Gully: Ueber die $\delta\epsilon$ -Heptensäure.

(Eingegangen am 14. August.)

In einer früheren Veröffentlichung¹⁾ ist eine Methode angegeben worden zur Synthese von $\gamma\delta$ -ungesättigten Säuren. Auf ganz analogem Wege gelangt man auch, wie schon dort angedeutet, zu $\delta\epsilon$ -ungesättigten Säuren, und im Nachstehenden beschreiben wir die Versuche, die uns zur $\delta\epsilon$ -Heptensäure geführt haben.

Acetyladipinsäureester.

Der Acetyladipinsäureester wird gewonnen durch Einwirkung von γ -Chlorbuttersäureester auf Natracetessigester. Diese Reaction giebt sehr schlechte Ausbeuten, die durch Verwendung von Kaliumacetessigester etwas verbessert werden konnten. Der Acetyladipinsäureester siedet bei einem Druck von 12 mm bei 160°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{20}O_5$.

Procente: C 59.00, H 8.20.

Gef. » » 58.92, » 8.31.

Der Ester liefert bei der Ketonspaltung Perkins²⁾ ω -Acetylvaleriansäure, bei der Säurespaltung Adipinsäure neben Essigsäure.

Reduction des Acetyladipinsäureesters.

ϵ -Oxy- α -äthyladipinsäure.

Gleiche Mengen von Acetyladipinsäureester und Alkohol werden bis zur Trübung mit Wasser vermischt und dann mit etwa dem Doppelten der berechneten Menge vierprocentigen Natriumamalgams

¹⁾ Fichter, diese Berichte, 29, 2367.

²⁾ Journ. of the chem. Soc. 57, 229.

reducirt, während man die Lösung mit Hilfe von Salzsäure möglichst neutral hält. Die vom Quecksilber abgegossene Natriumsalzlösung enthält eine in Aether schwer, in Wasser sehr leicht lösliche Säure, die durch Ausäthern als bräunlicher Syrup, gemischt mit Adipinsäure (die immer nebenher entsteht), gewonnen wird. Die Adipinsäure lässt sich durch Behandlung mit Chloroform, in welchem sie unlöslich ist, entfernen.

Es ist uns nicht gelungen, die neue syrupöse Säure in den festen krystallisirten Zustand überzuführen. Hingegen gaben uns die Analysen ihrer Salze den gewünschten Aufschluss über die Natur der Substanz.

Baryumsalz: in Wasser sehr leicht löslich, dunstet zu einer spröden, glasigen, leicht zerreiblichen Masse ein.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_5Ba$.

Procente: Ba 42.15.

Gef. » » 42.08.

Calciumsalz: verhält sich wie das Baryumsalz.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_5Ca$.

Procente: Ca 17.54.

Gef. » » 17.46.

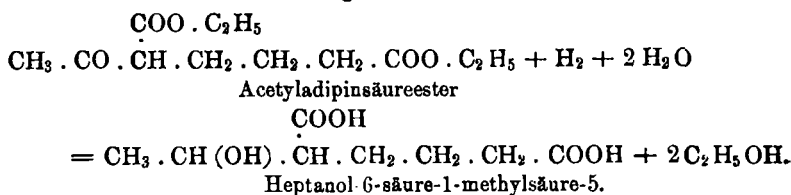
Silbersalz: fällt gallertartig aus, verwandelt sich beim Trocknen in ein amorphes Pulver; lichtempfindlich.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_5Ag_3$.

Procente: Ag 53.35.

Gef. » » 53.24.

Die Säure hat demnach die Zusammensetzung $C_8H_{14}O_5$ und ist entstanden nach der Gleichung:



Wir bezeichnen sie als ϵ -Oxy- α -äthyladipinsäure.

Destillation der ϵ -Oxy- α -äthyladipinsäure.

Die syrupöse Säure wurde in kleinen Portionen aus kleinen Kölbchen destillirt. Das Destillat enthielt im wesentlichen zwei Säuren, von denen die eine mit Wasserdampf flüchtig war.

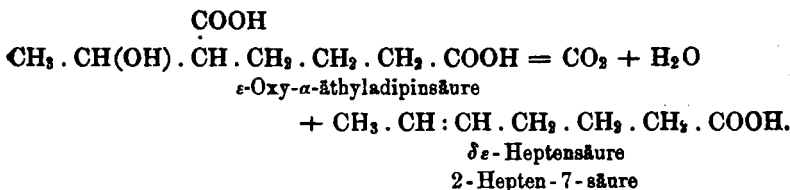
Die flüchtige Säure, aus ihren Salzen freigemacht, stellt ein farbloses Oel vom Geruch der ungesättigten Säuren dar und siedet bei $222-224^\circ$.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_3$.

Procente: C 65.62, H 9.38.

Gef. » » 65.51, » 9.31.

Sie ist isomer mit A. Schmidt's $\beta\gamma$ -Heptensäure (Heptylensäure)¹⁾ und zwar ist sie als $\delta\epsilon$ -Heptensäure aufzufassen, entstanden nach der Gleichung:



Von ihren Salzen wurden dargestellt und analysirt:

Calciumsalz: krystallisirt aus heisser Lösung mit 1 Mol. Wasser in glänzenden Blättchen.

Silbersalz: fällt in farblosen Flocken, auch in heissem Wasser fast unlöslich.

Cadmiumsalz: scheidet sich beim Eindunsten amorph in Häuten ab. Wahrscheinlich wasserfrei.

Die $\delta\epsilon$ -Heptensäure addirt in Schwefelkohlenstofflösung Brom unter Bildung eines öligen Dibromids.

Sehr wichtig ist das Verhalten des Bromwasserstoffadditionsproductes der $\delta\epsilon$ -Heptensäure, da es einen Fingerzeig giebt für die Charakterisirung der bis jetzt unbekanntenen $\delta\epsilon$ -ungesättigten Säuren überhaupt.

Das durch Zusammenbringen der $\delta\epsilon$ -Heptensäure mit bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff erhaltene ölige Hydrobromid wurde sofort mit Wasser gekocht und verwandelte sich dabei, unter Austausch von Brom gegen Hydroxyl, in die δ -Oxyheptensäure, welche in Form ihrer Salze analysirt wurde.

Baryumsalz: in Wasser leicht löslich, zerfällt beim Verdunsten schliesslich zu Pulver, das schon bei 80—90° schmilzt.

Analyse: Ber. für $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2\text{Ba}$.

Procente: Ba 32.09.

Gef. » » 32.17.

Silbersalz: farbloser pulvriger Niederschlag.

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Ag}$.

Procente: C 33.33, H 5.15, Ag 42.46.

Gef. » » 33.24, » 5.28, » 42.66.

Die freie Säure charakterisirt sich als δ -Oxysäure dadurch, dass sie beim Aufkochen mit Salzsäure jedesmal zum Theil in ein neutrales Lacton übergeht, das aber seinerseits nach dem Ausschütteln sich sehr leicht wieder in die Oxysäure zurückverwandelt; es ist dies das unbeständige δ -Heptolacton.

¹⁾ Ann. d. Chem. 255, 77.

Es muss hier ausdrücklich hervorgehoben werden, dass gerade die Bildung eines unbeständigen δ -Lactons bei der Behandlung des Hydrobromids mit Wasser für die $\delta\varepsilon$ -Stellung der Doppelbindung in der ursprünglichen ungesättigten Säure beweisend ist. Bei analoger Behandlung liefert eine $\alpha\beta$ -ungesättigte Säure eine beständige β -Oxysäure, eine $\beta\gamma$ - und $\gamma\delta$ -ungesättigte Säure aber ein beständiges γ -Lacton, während eine $\varepsilon\zeta$ -ungesättigte Säure vermuthlich wieder eine beständige Oxysäure ergeben würde.

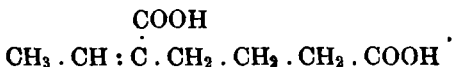
Neben der mit Wasserdampf flüchtigen Säure resultirt aus der trocknen Destillation der ε -Oxy- α -äthyladipinsäure noch eine zweibasische, aus Wasser krystallisirende, nicht flüchtige Säure vom Schmp. 130°.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_4$.

Procente: C 55.81, H 6.97.

Gef. » » 55.65, » 7.12.

Wir bezeichnen sie als Aethylenadipinsäure und schreiben ihr folgende Constitution zu:



Sie ist aus der ε -Oxy- α -äthyladipinsäure durch Abspaltung von Wasser entstanden.

Basel, August 1897. Universitätslaboratorium.

378. Fr. Fichter und Werner Langguth: Ueber die α -Oxy- α -methyladipinsäure und die $\delta\varepsilon$ -Hexensäure.

(Eingegangen am 14. August.)

Von zweibasischen Oxysäuren, respective den entsprechenden Lactonsäuren sind schon eine Anzahl verschiedener Typen der trockenen Destillation unterworfen worden. Fittig¹⁾ hat mit seinen Schülern in dieser Hinsicht die γ -Lacton- β -carbonsäuren sehr ausführlich studirt; an seine Untersuchungen lehnen sich an die Arbeiten über δ -Lacton- γ -carbonsäuren²⁾ und über δ -carboxylirte ε -Oxysäuren³⁾.

Bei allen diesen Säuren stehen die Hydroxylgruppe und die mittelständige Carboxylgruppe, die bei der Destillation abgespalten werden, an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen, und ausnahmslos nimmt in der als Hauptproduct sich bildenden einbasischen ungesättigten Säure die Doppelbindung den Platz zwischen eben diesen beiden Kohlenstoffatomen ein.

1) Ann. d. Chem. 255, 1. 2) Fichter, diese Berichte 29, 2367.

3) Vergl. vorstehende Abhandlung.