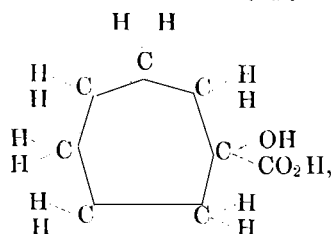


75. Eduard Buchner und Andreas Jacobi: Ueber Derivate des Cycloheptans.

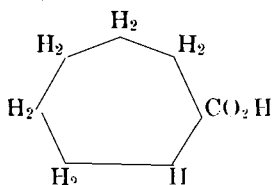
[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Die Oxysuberencarbonsäure oder Suberylglykolsäure



welche nach A. Spiegel¹⁾ durch Blausäureaddition an Suberon und nachfolgende Verseifung des Cyanhydrins erhalten wird, lässt sich auf dem Wege über die Chlorsuberencarbonsäure in Suberencarbonsäure, C₈H₁₂O₂, überführen, welche ein in Wasser sehr schwer lösliches, krystallinisches Pulver vom Schmp. 51–52° vorstellt und als ungesättigte Säure in Sodalösung von Permanganat momentan oxydiert wird. Anlagerung von Wasserstoff durch Natrium in siedender Amylalkohollösung liefert weiter eine ölige, gesättigte Säure, offenbar die Suberencarbonsäure Spiegel's, von welcher wir vorläufig nur den Schmelzpunkt des zugehörigen Amids, 193–194°, festgestellt haben. Gleich dem Suberon selbst giebt auch die letzterwähnte Säure bei der Oxydation mit Salpetersäure Pimelinsäure²⁾; gleich dem Suberon³⁾ wird also auch der Suberencarbonsäure und folglich den Zwischenproducten ein siebengliedriger Kohlenstoffring zu Grunde liegen. Die Suberencarbonsäure ist demnach als Δ¹-Cycloheptenmethylsäure



zu betrachten.

Auffallend erscheint die Ähnlichkeit der Suberencarbonsäure mit der von Einhorn und Willstätter⁴⁾ als Δ¹-1.4-Aethylcyclo-

¹⁾ Ann. d. Chem. 211, 117; vergl. E. Buchner, diese Berichte 30, 1949.

²⁾ Spiegel, a. a. O.

³⁾ W. Markownikoff, diese Berichte 27, Ref. 48; Journ. für prakt. Chem. [2] 49, 434; J. Wislicenus und H. Mager, Ann. d. Chem. 275, 361.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 280, 136.

pentencarbonsäure beschriebenen, isomeren Substanz vom Schmp. 47—50°, einem Abbauprodukt des Anhydroecgonins, welches nach seinen Entdeckern die Doppelbindung benachbart zur Carboxylgruppe besitzt, ebenso wie die Suberencarbonsäure. Ja, auch das Amid der zugehörigen perhydrirten Säure von E. und W., das 1.4-Aethylcyclopentancarbonsäureamid, zeigt einen ähnlichen Schmelzpunkt, wie unser Suberencarbonsäureamid; es schmilzt nämlich, kurz vorher erweichend, bei 195°.

Noch in einem weiteren Punkte zeigen sich nahe Beziehungen zwischen unseren Cycloheptanderivaten und der sogenannten Aethylcyclopentencarbonsäure, deren Constitution E. und W. unseres Wissens nicht direct bewiesen haben. Die letztere Verbindung wird mittels Natriumamalgam aus *p*-Methylendihydrobenzoesäure gewonnen, welche nach den Versuchen von Einhorn und Tahara ¹⁾ andererseits auf dem Wege über das Dihydrobromid in *p*-Toluylsäure übergeführt werden kann. Nun liefert auch die Suberylglykolsäure diese charakteristische *p*-Methylbenzoesäure. Beim Erwärmen derselben mit concentrirter Schwefelsäure entweichen nämlich neben Kohlenoxyd, das sein Entstehen jedenfalls der Rückbildung von Suberon verdankt, Ströme von Schwefeldioxyd, wie schon Spiegel ²⁾ beobachtete. Schliesslich kann man mit Wasserdampf ein Gemenge farbloser, sich krystallinisch ausscheidender Säuren übertreiben, welche von alkalischem Permanganat nicht angegriffen werden; es gelingt leicht, daraus eine schwerer lösliche Säure zu isoliren, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Weingeist kleine Prismen vom Schmp. 176—179° bildet. Dieser Schmelzpunkt ändert sich nicht beim Zuzusetzen reiner *p*-Toluylsäure von Kahlbaum; es ist demnach kaum zweifelhaft, dass *p*-Toluylsäure vorliegt.

Trotz dieser grossen Uebereinstimmung scheinen aber Suberencarbonsäure und die Δ^1 -1.4-Aethylcyclopentencarbonsäure doch nicht identisch zu sein; denn erstere liefert mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak behandelt ein Amid vom Schmp. 125—126°, während das Amid der Säure von Einhorn und Willstätter bei 134—135° schmilzt ³⁾.

Die weitere Untersuchung wird sicheren Aufschluss bringen.

Salze der Oxysuberancarbonsäure (1.1-Oxycycloheptanmethylsäure).

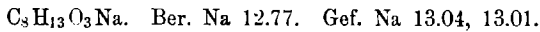
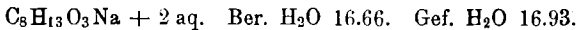
Natriumsalz. Die Säure wird in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Natronlauge versetzt und die Abscheidung aus 80-pro-

¹⁾ Diese Berichte 26, 331.

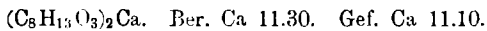
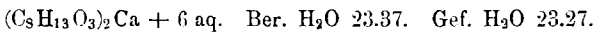
²⁾ A. a. O.

³⁾ A. a. O. S. 140.

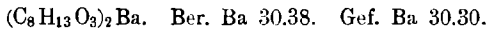
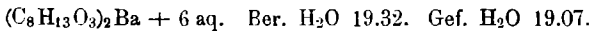
centigem Alkohol umkrystallisirt. Weisse, glänzende Blättchen, in Wasser und insbesondere in Natronlauge nicht allzu leicht löslich. Enthält lufttrocken 2 Moleküle Krystallwasser, die bei 150° entweichen.



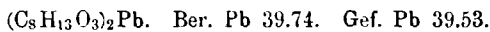
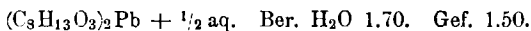
Calciumsalz. Die concentrirte ammoniakalische Lösung der Säure wird durch Chlorcalcium gefällt, der Niederschlag in wenig heissem Wasser gelöst und im Vacuum eingedampft; das lufttrockne Salz enthält 6 Moleküle Wasser, die bei 150° ausgetrieben werden.



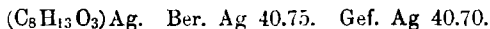
Baryumsalz. Wie das Kalksalz hergestellt, enthält es lufttrocken auch 6 Moleküle Wasser, die bei 150° entweichen.



Bleisalz. Ist schwerlöslich und scheidet sich aus sehr viel kochendem Wasser beim Erkalten in büschelförmig gruppirten, glänzenden Nadeln aus, die lufttrocken $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser enthalten und bei 150° wasserfrei werden.



Silbersalz. Scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat zur neutralen Ammonsalzlösung als käsiger, farbloser Niederschlag aus; wurde zur Analyse in Wasser unter kurzem Aufkochen gelöst und in langen, glänzenden, wasserfreien Nadeln erhalten. Im Vacuum getrocknet.



Suberencarbonsäure (*D*¹-Cycloheptenmethylsäure).

Erhitzt man Oxysuberancarbonsäure im Einschmelzrohr mit der zwanzigfachen Menge concentrirter Salzsäure eine Stunde auf 120—125°, so resultirt ein dickflüssiges, allmählich erstarrendes Oel, das die Chlorsuberancarbonsäure repräsentirt, aber noch nicht untersucht ist. Kochen mit wässriger Natronlauge oder mit alkoholischem Kali führt unter Salzsäureabspaltung zur Suberencarbonsäure, die mit Wasserdampf flüchtig und auch in heissem Wasser sehr schwer löslich ist. Wird aus kochendem, 15-procentigem Sprit in winzigen, aber wohlausgebildeten, glänzenden Täfelchen erhalten. Schmp. 51—53°, während Spiegel 53—54° beobachtet hat. Bisher ist es trotz vieler Versuche nicht gelungen, die Ausbeute auf mehr als 20 pCt. von der Oxysuberancarbonsäure zu steigern; letztere spaltet

wahrscheinlich als α -Oxysäure beim Erhitzen mit Salzsäure theilweise Ameisensäure ab, unter Rückbildung von Suberon. Die Verbrennung giebt nur beim Mischen mit Bleichromat richtige Zahlen.

$C_8H_{12}O_2$. Ber. C 68.58, H 8.57.
Gef. » 68.46, » 8.87.

76. Eduard Buchner und Ferdinand Lingg: Ueber β -Isophenylelessigsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegaugen am 28. Februar.)

In den Mutterlaugen vom Pseudophenylacetamid, erhalten durch Behandeln des Einwirkungsproductes von Diazoessigester auf Benzol mit wässrigem Ammoniak¹⁾, hat der Eine von uns geringe Mengen eines zweiten Amids vom Schmp. 98° festgestellt. Es ist nun gelungen, durch Umlagerung von Pseudophenylelessigester zu dem zugehörigen Ester zu kommen. Erhitzt man nämlich im Vacuum fractionirten Pseudophenylelessigester im evacuirten Einschmelzrohr 4 Stunden auf 150°, so entsteht ein Product, aus welchem durch Wasserdampf ein neuer Ester übergetrieben werden kann, während ein harziges, polymerisirtes Oel zurückbleibt. Die neue, fast farblose Verbindung zeigt im Vacuum constanten Siedepunkt, wird in Sodalösung suspendirt von Permanganat momentan angegriffen, liefert aber mit concentrirter Schwefelsäure statt der charakteristischen Farbenreaction des Pseudophenylelessigesters nur geringe Gelbfärbung. Dieses Verhalten erklärt auch, warum die Farbenreaction des Pseudoesters bei den ersten Versuchen damit²⁾ nicht aufgefunden wurde: denn damals wurde der Ester bei gewöhnlichem Druck fractionirt. Die Verseifung durch Natriumäthylat und etwas Wasser oder durch alkoholisches Kali führt zur zugehörigen Säure vom Schmp. 55—56°, deren Amid bei 98° schmilzt.

Auch diese Reihe von Substanzen ist isomer mit Phenyl- und Pseudophenyl-Essigsäure und deren entsprechenden Derivaten. In welchen Beziehungen sie zur früher beschriebenen Isophenylelessigsäure, Schmp. 71°³⁾, steht, welche nunmehr als α -Isophenylelessigsäure bezeichnet werden soll, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Wir hoffen darüber, da die Behandlung der Säuren mit Alkalien bisher

¹⁾ Diese Berichte 30, 634.

²⁾ Curtius und Buchner, diese Berichte 18, 2379.

³⁾ Diese Berichte 30, 635.