

ist sie in Aether und Benzol. In viel verdünnter, kalter Sodalösung löst sich der Ester auf (blaue Fluorescenz) und wird durch Einleiten von Kohlensäure aus dieser Lösung in mikroskopisch feinen Nadelchen wieder ausgefällt. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen.

$C_{12}H_{13}NO_4$. Ber. N 5.95. Gef. N 5.65.

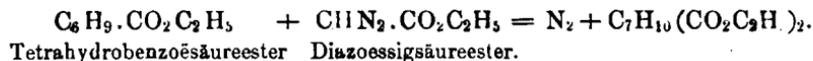
Beim Erwärmen des Esters mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad wird das Hydroxyl im Pyriinkern durch Chlor ersetzt.

571. W. Braren und E. Buchner: Synthese einer gesättigten bicyclischen Dicarbonsäure.

[Vorl. Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Landwirthsch. Hochsch. in Berlin.]

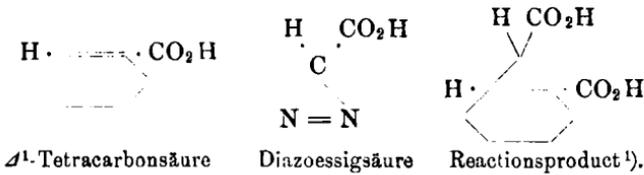
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Buchner.)

Durch Anlagerung von Diazoessigester an theilweise hydrirte Benzolderivate musste es, analog der Einwirkung dieses Körpers auf ungesättigte Fettsäureester, möglich sein, unter Stickstoffabspaltung zu Abkömmlingen eines combinirten Kohlenstoffringes, bestehend aus einem Drei- und einem Sechs-Ring, zu gelangen. Nach längerem Suchen haben wir im *A'*-Tetrahydrobenzoësäureester von Aschan eine Substanz gefunden, welche für diese Reaction geeignet ist. Aequimolekulare Mengen der Ausgangsstoffe werden im Oelbad unter Rückfluss auf 110—120° erhitzt, wobei Stickstoffentwicklung auftritt, solange, bis keine Diazoverbindung mehr nachweisbar ist (16—24 Stdn.). Das Product, mit Wasserdampf übergetrieben, ausgeäthert und getrocknet, geht unter vermindertem Druck bei 156—164° (18 mm) über und ist stickstofffrei; die Ausbeute beträgt nicht ganz ein Drittel vom Gewicht des Tetrahydroesters, während fast zwei Drittel des Letzteren unverändert zurückgewonnen werden. Eine Analyse des Oeles bestätigte die Bildungsgleichung:

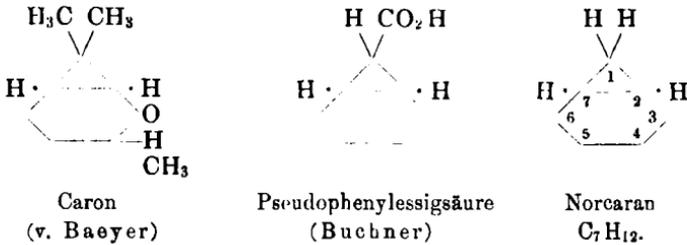


Durch Verseifen mit kochender alkoholischer Kalilauge und Ansäuern wird ein dickflüssiges Säuregemenge erhalten, aus welchem sich nach 1—2 Tagen eine feste Säure abscheidet. Dieselbe zeigt, umkrystallisirt, den Schmp. 152° und ist in sodaalkalischer Lösung beständig gegen Permanganat. Die Analyse, das Verhalten gegen Acetylchlorid, welches leicht zur Bildung eines Anhydrids führt, aus dem die ursprüngliche Säure wieder zurückgewonnen werden kann, und die Molekulargrösse des Anhydrids berechtigen dazu, den Körper als die gesuchte Dicarbonsäure, $C_7H_{10}(CO_2H)_2$, aufzufassen, deren

Entstehung und Constitution durch folgende Formelbilder veranschaulicht wird:



Es liegt demnach eine Dicarbonsäure desselben bicyclischen Ring-systemes vor, welches A. v. Baeyer²⁾, eine erst aufgestellte, dann aber wieder verlassene Hypothese G. Wagner's aufgreifend, als Muttersubstanz des Carons erwiesen hat. Im gleichen Hefte der »Berichte«, das A. v. Baeyer's erste Mittheilung darüber brachte, und unabhängig von Letzterem konnte ferner der Eine von uns³⁾ dasselbe Ringsystem der »Pseudophenyllessigsäure«, dem Einwirkungs-product von Diazoessigester auf Benzol, zu Grunde legen. Es scheint nunmehr zweckmässig, dieser Combination von Trimethylen und Cyclohexan einen besonderen Namen zu geben; wir erlauben uns die Bezeichnung »Caran« zur Erinnerung an die Aufklärung der Constitution des Carons durch von Baeyer für den gesättigten, dem Caron zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff in Vorschlag zu bringen, woraus sich für jene Muttersubstanz, welche die *gem*-Dimethylgruppen und die 3-Methylgruppe des Carons nicht enthält, der Name »Nor-Caran« ergibt:



Die Pseudophenyllessigsäure ist demnach zukünftig als Norcaradiencarbonsäure, das obige Reactionsproduct, dessen weitere Unter-

¹⁾ Die Beständigkeit des Körpers in sodaalkalischer Lösung gegen Permanganat könnte als Widerlegung dieser Constitutionsformel (da der Trimethylenring leicht sprengbar sein müsste) betrachtet werden. Versuche haben aber erwiesen, dass das Tetrabromid der Pseudophenyllessigsäure, welchem wahrscheinlich eine ähnliche Constitution zukommt, ziemlich beständig gegen jenes Oxydationsmittel ist: ebenso verhält sich auch nach von Baeyer das Caron, diese Berichte 29, 2797.

²⁾ Diese Berichte 29, 6, 2796.

³⁾ Diese Berichte 29, 108.

suchung vorbehalten bleibt, als 1.2-Norcarandicarbonsäure zu bezeichnen.

1.2-Norcarandicarbonsäureäthylester, $C_7H_{10}(CO_2C_2H_5)_2$.

Die Δ^1 -Tetrahydrobenzoësäure (geht bei 240–246° über) wurde genau nach den Vorschriften von Aschan¹⁾ aus Benzoësäure über die Δ^2 -Säure hergestellt, nur konnte die Letztere statt mittels schmelzendem Kaliumhydroxyd durch sechsständiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge umgelagert werden; die Esterificirung erfolgte durch Kochen mit Schwefelsäure und Alkohol; der Aethylester stellt ein farbloses Oel vom Sdp. 206–208° vor. Die Reaction mit Diazoessigester wurde wie oben berichtet durchgeführt. Das Product, der 1.2-Norcarandicarbonsäureester, ist ein etwas gelbliches Oel, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit dauernd schwachgelber Farbe löst und, in wässriger Soda suspendirt, von Permanganat nicht angegriffen wird. Zur Analyse gelangte eine von 159–160° (18 mm) übergehende Parthie.

0.1385 g Sbst.: 0.3314 g CO_2 , 0.1044 g H_2O . — 0.2055 g Sbst.: 0.4887 g CO_2 , 0.1550 g H_2O .

$C_{13}H_{20}O_4$. Ber. C 64.95, H 8.41.
Gef. » 65.26, 64.86, » 8.44, 8.45.

cis-1.2-Norcarandicarbonsäure, $C_7H_{10}(CO_2H)_2$.

Der Ester veraeift sich durch dreistündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge; hernach wird der Alkohol verdampft, mit Wasser aufgenommen, angesäuert und nach Zusatz von Ammoniumsulfat durch Aether erschöpft. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat hinterbleibt beim Abdestilliren des Lösungsmittels ein dickflüssiges Oel, aus dem sich nach 1–2 Tagen Krystalle abscheiden. Dieselben werden abgesaugt und durch Waschen mit Aether von der Mutterlauge befreit. Letztere ist anscheinend ein Gemenge isomerer Säuren; vielleicht ist darin die *trans*-1.2-Norcarandicarbonsäure, jedenfalls aber, dem Verhalten der sodaalkalischen Lösung gegen Permanganat nach zu schliessen, eine ungesättigte Säure, etwa eine Cycloheptendicarbonsäure enthalten; das ölige Säuregemenge liefert mit Acetylchlorid kein krystallisirendes Anhydrid und mit Pentachlorid und Ammoniak ein halbfestes Amid. Genauer untersucht ist vorläufig nur die farblose, krystallisirte Säure, welche nach 1–2-maligem Umkrystallisiren aus Aether rhombenähnliche Formen bildet, bei 152–153° schmilzt, von Permanganat in sodaalkalischer Lösung nicht angegriffen wird, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, schwer

¹⁾ Ann. d. Chem. 271, 267.

löslich dagegen in Ligroin und Schwefelkohlenstoff ist. Analyse und Titirung bestätigen das Vorliegen einer Norcarandicarbonsäure:

0.1650 g Sbst.: 0.3555 g CO₂, 0.1008 g H₂O. — 0.1710 g Sbst.: 0.3680 g CO₂, 0.1040 g H₂O.

C₉H₁₂O₄. Ber. C 58.66, H 6.58.
Gef. » 58.76, 58.69, » 6.84, 6.81.

Titration: 0.1835 g erforderten 19.9 ccm ¹/₁₀-n.-Natronlauge, berechnet für C₇H₁₀(CO₂H)₂ 19.9 ccm ¹/₁₀-n.-Natronlauge.

Die 1.2-Stellung der beiden Carboxyle im Ringsystem ist durch die Synthese gesichert; es sind aber zwei stereoisomere 1.2-Norcarandicarbonsäuren vor auszusehen, je nachdem beide Carboxyle sich auf derselben Seite der Ebene des Trimethylenrings befinden oder nicht. Die vorliegende Säure ist die *cis*-Form, wie die Bildung eines Anhydrids, das wieder in das Ausgangsmaterial zurückgeführt werden kann, beweist.

cis-1.2-Norcarandicarbonsäureanhydrid, C₇H₁₀(C₂O₃).

Die Säure geht durch 1¹/₂-ständiges Kochen mit Acetylchlorid glatt in das Anhydrid über, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff rein ist. Farblose Blättchen, Schmp. 86–87°; leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol; die Lösung in Chloroform entfärbt Brom auch nach mehreren Tagen nicht. Durch Auflösen des Anhydrids in heisser Natronlauge und Ansäuern erhält man die ursprüngliche Säure, Schmp. 152°, fast quantitativ zurück.

0.1087 g Sbst.: 0.2587 g CO₂, 0.0614 g H₂O. — 0.1100 g Sbst.: 0.2625 g CO₂, 0.0613 g H₂O.

C₉H₁₀O₃. Ber. C 65.02, H 6.08.
Gef. » 64.91, 65.08, » 6.33, 6.24.

Molekulargewichtsbestimmung: Lösungsmittel 13.26 g Benzol.

C₉H₁₀O₃. Ber. Mol.-Gew. 166.

0.0877 g Sbst.: 0.19° Erniedrigung, gef. Mol.-Gew. 174.
0.2039 » » : 0.425° » » » 181.