

Hexyl-mesityl-carbinol, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_{13}$. Dickflüssiges, geruchloses Oel. Sdp. 194° bei 21 mm Druck; $d_4^{17} = 0.9462$.

0.1586 g Sbst.: 0.4756 g CO_2 , 0.1602 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}$. Ber. C 82.05, H 11.11.

Gef. » 81.78, » 11.32.

Das Chlorid des Carbinols (18 g) wurde mit 40 g Pyridin 7 Stunden im Rohre auf 140° erhitzt. Ausbeute 14 g Heptenyl-mesitylen, das von $170\text{--}171^\circ$ bei 23 mm übergang. Sdp. $270\text{--}272^\circ$ bei gewöhnlichem Druck. $d_4^{17} = 0.8844$, $n_D = 1.5136$. Es ist ein farbloses Oel von schwach mesitylenartigem Geruch, das sich mit Brom zu einem öligen Dibromid vereinigt.

0.2310 g Sbst.: 0.7492 g CO_2 , 0.2272 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}$. Ber. C 88.89, H 11.11, M.-R. 72.04.

Gef. » 88.45, » 11.03, » 73.4.

0.1692 g Sbst.: 0.1704 g AgBr.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Br}_2$. Ber. Br 42.56. Gef. Br 42.85.

Das Nitrosochlorid des Heptenyl-mesitylens wurde als farbloser Niederschlag beim Auflösen des Styrols in Aethylnitrit und Hinzutropfen von Acetylchlorid erhalten. Es ist kaum löslich in Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Ligroin. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisiert es in flimmernden Blättchen, die bei 160° unter Zersetzung schmelzen.

0.0746 g Sbst.: 3.3 ccm N (19° , 750 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{NOCl}$. Ber. N 5.01. Gef. N 4.97.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

144. Eduard Buchner und Kurt Scheda: Synthetische Versuche über Cyclooctanderivate.

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.]

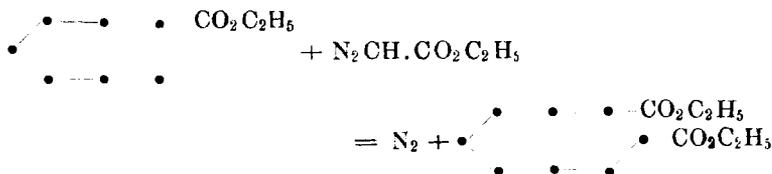
(Eingegangen am 29. Februar 1904.)

Von Abkömmlingen des Kohlenstoffachtringes ist nur das Ketocyclooctan schon länger bekannt, aber schwer zugänglich, da die Destillation von azelaänsaurem Calcium wenig von dem Keton liefert. Neuestens hat ferner O. Doebner¹⁾ auf synthetischem Wege erhaltene Kohlenwasserstoffe als Derivate des gleichen Ringes betrachtet, wenn auch ihre Constitution noch nicht bewiesen ist.

¹⁾ Diese Berichte 35, 2129 [1902]; Doebner und H. Staudinger, ebenda 36, 4318 [1903].

Nachdem Carbonsäuren des Kohlenstoffsiebenringes sowohl aus Cyclohexenderivaten wie aus Benzol durch Einwirkung von Diazoessigester verhältnissmässig leicht zugänglich sind, nach den Mittheilungen, die der Eine von uns gemeinschaftlich mit W. Braren veröffentlicht hat ¹⁾, haben wir es unternommen, diese Synthese auch auf Kohlenstoffachtringe auszudehnen. A. v. Baeyer's Spannungstheorie lässt eine Art von Widerstand gegen die Bildung von solchen Ringsystemen erwarten, was W. Dieckmann ²⁾ experimentell bestätigt fand. Es waren demnach von vornherein für uns keine grossen Ausbeuten zu erhoffen, und es ist nicht zu verwundern, dass unsere Untersuchungen noch zu keinem vollkommenen Abschluss gediehen sind.

Ausgangsmaterial bildete der Ester der Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure, selbst synthetisch nach einer, von der früher beschriebenen nur wenig abweichenden Methode aus Diazoessigester und Benzol dargestellt. Dieser Körper wurde nun von neuem mit Diazoessigester zur Reaction gebracht, was nur unter bestimmten Bedingungen mit befriedigender Ausbeute gelingt. Erhitzen molekularer Mengen beider Körper auf $110-120^\circ$ im offenen Gefäss sowohl, wie auch unter Druck bei vierfacher Verdünnung mit Ligroin auf $130-140^\circ$ ergaben meistens nur ganz ungenügende Einwirkung. Erst als wir die Diazo-Verbindung langsam in die molekulare Menge auf $140-145^\circ$ erhitzen Ester eintropfen liessen, sodass anfangs jeder Tropfen mit einem Ueberschuss des ungesättigten Esters zusammentrifft, wobei der Stickstoff unter Aufschäumen entweicht, wurde nach darauffolgendem Wasserdampfdestilliren und Fractioniren mit 45 pCt. der theoretischen Ausbeute ein stickstofffreier, farbloser, öligter Ester erhalten, der etwa 60° höheren Siedepunkt als der ursprüngliche Cycloheptencarbonsäureester zeigte. Voraussichtlich musste demnach die Reaction in dem erwarteten Sinne verlaufen sein, sodass durch Anfügung des Dreiringes an den Siebenring ein bicyclisches System entstanden war, dessen Peripherie einen Achtring darstellt nach dem Schema ³⁾:



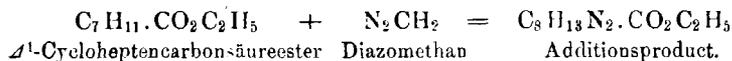
¹⁾ Diese Berichte 33, 3453 [1900]; 34, 982 [1901].

²⁾ Ann. d. Chem. 317, 29 [1901].

³⁾ Die Ringkohlenstoffatome seien durch dicke Punkte bezeichnet.

Die Verseifung des Productes führte zu einer öligen Säure, die aber im Gegensatz zu obiger Formulirung gegen Kaliumpermanganat unbeständig war. Es ergab sich, dass ein Gemenge von verschiedenen Stoffen vorlag, aus welchem krystallisirte Körper sich bisher nur dadurch abtrennen liessen, dass auf die Isolirung der quantitativ recht beträchtlichen ungesättigten Antheile vorläufig verzichtet wurde. Nach durchgreifender Behandlung mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Soda wurden schliesslich zwei krystallisirte Säuren isolirt, beide beständig gegen das Oxydationsmittel, beide von der erwarteten Zusammensetzung $C_8H_{12}(CO_2H)_2$, die eine in Wasser schwer löslich, vom Schmp. 231°, die andere leicht löslich, vom Schmp. 132°. Da es sich um Dicarbonsäuren eines Ringsystems handelt, haben wir zunächst vermuthet, dass die beiden Körper *cis-trans*-Isomere vorstellen. Je nachdem beide Carboxyle auf einer oder auf verschiedenen Seiten des Trimethylenringes liegen, sind zwei *cis-trans*-Isomere nach Art der *cis*- und der *trans*-Trimethylen-1.2-dicarbonsäure vor auszusehen. Da aber keine der zwei Säuren ein Anhydrid liefert, wie es doch bei der *cis*-Form zu erwarten wäre, muss obige Annahme verworfen werden. Wir sind vorläufig nicht im Stande, über die Natur der vorliegenden Isomerie zu entscheiden.

Es wurde nun versucht, diese Schwierigkeiten zu umgehen, indem an Stelle von Diazoessigester v. Pechmann's Diazomethan zur Anwendung kam. Die Reaction mit dem Δ^1 -Cycloheptencarbonsäureäthylester verläuft hier in Aetherlösung schon in der Kälte und ohne Stickstoffabspaltung. Das ölige Additionsproduct lässt sich in Form seines krystallisirten Chlorhydrates in sehr guter Ausbeute isoliren. Dadurch ist nebenbei die Einheitlichkeit des verwendeten Cycloheptencarbonsäureesters erwiesen. Nach der vollständigen Analyse des Chlorhydrates ist die Reaction in der erwarteten Weise unter Bildung eines Pyrazolinderivates verlaufen:



Leider war es aber bisher nicht möglich, aus der zugehörigen öligen Base in der beabsichtigten Weise den Stickstoff abzuspalten, während bei den Pyrazolincarbonsäureestern, aus Diazoessigester oder Diazomethan und ungesättigten Säureestern mit offener Kohlenstoffkette dargestellt, die Eliminirung des Stickstoffs unter Bildung von Trimethylenderivaten bekanntlich keine Schwierigkeiten verursacht¹⁾. Es muss demnach zur Untersuchung der oben erwähnten beiden

¹⁾ E. Buchner, Ann. d. Chem. 273, 229 [1893]; v. Pechmann, diese Berichte 27, 1891 [1894].

Dicarbonsäuren zurückgekehrt werden, in welchen vermuthlich der gesuchte Achtring bereits vorliegt.

Darstellung von Δ^1 -Cyclohepten-carbonsäureäthylester.

Ausgangsmaterial für die Darstellung bildeten Diazoessigsäureäthylester und Benzol, die in der früher beschriebenen Weise leider in Einschmelzröhren zu nur 4 ccm Diazoessigester und 20 ccm Benzol 8 Stunden auf 135—140° erhitzt werden müssen, wobei roher Norcaradiëncarbonsäureester (früher Pseudophenyllessigester genannt) entsteht¹⁾. Der im Vacuum fractionirte bicyclische Ester wird im Einschmelzrohr durch 4-stündiges Erhitzen auf 150° in den monocyclischen β -Cycloheptatriëncarbonsäureester umgelagert²⁾, welcher, ohne vorhergehendes Uebertreiben mit Wasserdampf, das früher für nöthig gehalten wurde, zur Verseifung kam. 43 g Ester, die Ausbeute aus 100 g Diazoessigester, wurden mit 10.4 g H₂O und einer erkalteten Lösung von 6.4 g Natrium in 130 ccm absolutem Alkohol übergossen³⁾. Das Ganze erstarrt unter Ausscheidung des krystallinischen Natriumsalzes, das von der Mutterlauge durch Absaugen befreit, in der sechsfachen Menge Eiswasser gelöst und tropfenweise, zunächst sehr langsam in eiskalte Schwefelsäure (1 : 1) eingetragen wird. Erst, sobald die zunächst ölige Fällung krystallisirt ist, kann der Rest des Salzes rascher zugegeben werden. Aus der bei der Verseifung gewonnenen Mutterlauge lassen sich beim Einengen im Vacuum, Ansäuern und Ausziehen mit Ligroïn vom Sdp. 40—50° noch beträchtliche Mengen der Säure gewinnen, die nach Verdampfen des Lösungsmittels krystallisirt zurückbleiben. Aus 43 g rohem Norcaradiëncarbonsäureester sind durchschnittlich 26 g β -Cycloheptatriëncarbonsäure vom Schmp. 55° (früher β -Isophenyllessigsäure genannt) zu erhalten. Durch Natriumamalgam in der Kälte wird diese Säure nach der früher beschriebenen Methode⁴⁾ unter Anlagerung von vier Wasserstoffatomen zu Δ^2 -Cycloheptencarbonsäure reducirt, welche mit alkoholischer Kalilauge gekocht, sich in die Δ^1 -Säure verwandelt. Die Ausbeute an krystallisirter, ziemlich reiner Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure — Schmp. 45—50° — beträgt 22 g aus 26 g β -Cycloheptatriëncarbonsäure oder 22 pCt. des Diazoessigsäureäthylesters.

Zur Esterificirung wird in die absolut-alkoholische Lösung der Säure concentrirte Schwefelsäure eingetropft und eine Stunde am Rückflusskühler auf kochendem Wasserbade erhitzt. Das Reactions-

¹⁾ Braren und Buchner, diese Berichte 34, 989 und 990 [1901].

²⁾ Buchner und Lingg, ebenda 31, 402, 2247 [1898].

³⁾ Verfahren nach W. Wislicenus, diese Berichte 25, 1484 [1892].

⁴⁾ Braren und Buchner, diese Berichte 33, 687 [1900].

product trägt man nachher in Wasser ein, nimmt mit Aether auf, wäscht mit Sodalösung und hernach mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium, verjagt das Lösungsmittel und fractionirt aus dem Metallbad im Vacuum. Aus 20 g Säure wurden so 13.8 g Ester, der von 106—116° (14 mm Druck; Metallbad 140°) übergang, erhalten und ausserdem 5 g Δ^1 -Säure unverändert zurückgewonnen.

Der Δ^1 -Cycloheptencarbonsäureäthylester stellt ein farbloses Oel mit intensiv fruchtätherartigem Geruch vor, das, in wässriger Sodalösung suspendirt, Permanganat sogleich entfärbt und bei der Verseifung wieder die ursprüngliche Säure zurückliefert. Zur Analyse diente ein bei 108° (14 mm Druck) constant übergehendes Präparat¹⁾.

0.1700 g Sbst.: 0.4459 g CO₂, 0.1466 g H₂O. — 0.1966 g Sbst.: 0.5144 g CO₂, 0.1680 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₂. Ber. C 71.36, H 9.61.
Gef. » 71.55, 71.36, » 9.67, 9.58.

Δ^1 -Cyclohepten-carbonsäureester und Diazoessigester.

In 10 g Δ^1 -Cycloester, die im Paraffinbade am Rückflusskühler constant auf 140—145° erhalten werden, trägt man ganz allmählich innerhalb 5 Stunden 7 g Diazoessigsäureäthylester (während die Theorie für gleiche Moleküle 6.8 g verlangen würde) ein und erhitzt hierauf noch eine Stunde. Beim jedesmaligen Zufügen der Diazoverbindung tritt lebhaft Stickstoffentwicklung auf, die bald wieder verschwindet. Das Reactionsproduct färbt sich dunkelbraun; schliesslich ist kein Diazoessigester mehr nachzuweisen. Nun wird mit Wasserdampf destillirt, 5—7 L übergetrieben, in Aether aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet, nach Verjagen des Lösungsmittels im Vacuum fractionirt. In einem Falle ergaben sich zum Beispiel bei 13.5 mm Quecksilberdruck folgende Fractionen: 1. bis 120° 2 g, 2. 120—155° 2.2 g, 3. 155—173° (Hauptmenge 167°, Metallbad 175—200°) 7.1 g. Der so erhaltene ölige, farblose Ester von sehr starkem Geruch wird, in Sodalösung suspendirt, von Permanganat langsam oxydirt. In der Annahme, dass ein Gemenge vorliegt, haben wir das Oel vorläufig nicht analysirt.

Verseifung des Reactionsproductes.

Die Verseifung wurde durch mehrstündiges Kochen des Esters mit 10-procentiger methylalkoholischer Kalilauge bewerkstelligt; nach sorgfältigem Abdampfen des Holzgeistes wurde sodann mit Schwefelsäure neutralisirt und in der Kälte Kaliumpermanganatlösung zuge-

¹⁾ Für die Ausführung dieser Analysen bin ich dem Assistenten Dr. W. Wedemann zu Dank verpflichtet.

fügt, bis die Farbe stehen blieb, wozu sich bei Parthien von 5 g Ester durchschnittlich 100 ccm 3-procentiger Lösung des Oxydationsmittels nöthig erwiesen. Nachdem durch Bisulfit entfärbt, sowie der Braunstein abfiltrirt und ausgewaschen war, wurde bis auf 30 ccm eingedampft und die nunmehr ausgeschiedene Hauptmenge des Kaliumsulfats abfiltrirt. Die mit den Waschwässern auf 50 ccm wieder aufgefüllte Lösung wird mit Eiswasser gekühlt und langsam mit geringen Mengen von Schwefelsäure versetzt. Es gelingt auf diese Weise meist direct, eine pulverförmige Ausscheidung der schwerer löslichen Säure zu erhalten, welche vor Erforschung ihrer Constitution als Säure A bezeichnet werden soll (Ausbeute etwa 0.6 g). Die leichter lösliche Säure B findet sich in der Mutterlauge und scheidet sich bei stärkerem Ansäuern allmählich grossentheils in Form von feinen, zu Kugeln vereinigten Nadeln aus (Ausbeute etwa 1 g). Aus dem Filtrat davon kann mit Hülfe des schwerlöslichen Calciumsalzes abermals eine geringe Menge der krystallisirten Säure B gewonnen werden.

Säure A: Wird aus der 100-fachen Menge kochenden Wassers in mehreren Millimeter langen, weissen Nadeln erhalten und in sodaalkalischer Lösung von Permanganat nicht angegriffen. Schmp. 231°. Die Säure enthält zwei Carboxylgruppen, giebt schwer lösliche Baryum-, Calcium-, Blei- und Silber-Salze und mit Acetylchlorid kein Anhydrid.

0.1237 g Sbst.: 0.2738 g CO₂, 0.0832 g H₂O. — 0.1238 g Sbst.: 0.2746 g CO₂, 0.0811 g H₂O. — 0.1211 g Sbst.: 0.2683 g CO₂, 0.0790 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₄. Ber. C 60.56, H 7.14.

Gef. » 60.39, 60.49, 60.42, » 7.54, 7.34, 7.31.

Titrationen: 0.1294 g Sbst.: Ber. 13.07. Gef. 13.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-NaOH.

Säure B: Scheidet sich aus der dreifachen Menge kochenden Wassers in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus. Ist in sodaalkalischer Lösung gegen Permanganat beständig. Schmp. 132°. Auch diese Säure ist zweibasisch und verhält sich hinsichtlich Salz- und Anhydrid-Bildung wie Säure A.

0.0777 g Sbst.: 0.1730 g CO₂, 0.0526 g H₂O. — 0.1248 g Sbst.: 0.2767 g CO₂, 0.0838 g H₂O. — 0.1288 g Sbst.: 0.2865 g CO₂, 0.0348 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₄. Ber. C 60.56, H 7.14.

Gef. » 60.71, 60.46, 60.66, » 7.59, 7.53, 7.40.

Titration: 0.0981 g Sbst.: Ber. 9.91. Gef. 9.95 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-NaOH.

Da der Schmelzpunkt der Säure B von der empirischen Formel C₈H₁₂(CO₂H)₂ zufällig ähnlich liegt wie jener der Sebacinsäure, C₈H₁₆(CO₂H)₂, (Schmp. 133°), die allerdings in der Molekel vier Wasserstoffatome mehr aufweist, haben wir den Schmelzpunkt des Gemisches gleicher Mengen beider Substanzen bestimmt und denselben

unscharf und etwa um 20° erniedrigt gefunden gegenüber dem Schmelzpunkt von jedem der Componenten; dadurch ist eine Identität vollständig ausgeschlossen.

*Δ*¹-Cyclohepten-carbonsäureester und Diazomethan.

Die 5 g Methylurethan entsprechende, genau nach der ausgezeichneten Methode von Pechmann's dargestellte Menge Diazomethan¹⁾, in 50 ccm Aether gelöst, wurde mit 3.6 g *Δ*¹-Cycloheptencarbonsäureäthylester versetzt (gleiche Moleküle) und in einer Glasstopfenflasche, zunächst in Eiswasser, nachher bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Gasentwicklung ist nicht zu bemerken, doch scheiden sich nach einigen Stunden Flöckchen des polymeren Kohlenwasserstoffs²⁾ aus. Obwohl die Farbe nach 5-tägigem Stehen noch grünlich-gelb war, wurde nunmehr der Aether und damit der geringe Rest an Diazoverbindung abdestillirt. Es hinterbleibt ein gelbbraunes Oel, das unter keinen Umständen zur Krystallisation zu bringen war. Da der Körper aber basische Eigenschaften besitzt, erhält man durch tropfenweises Zufügen von ätherischer Salzsäure unter starker Kühlung sofort ein krystallisirtes, nur hellgelb gefärbtes Chlorhydrat mit guter Ausbeute; denn die obigen Mengen lieferten 4.6 g, während die Theorie 5.2 g verlangt.

Chlorhydrat des Cycloheptanopyrazolin-carbonsäureäthylesters, C₈H₁₃N₂.CO₂C₂H₅, HCl.

Der Körper kann durch Zusatz von ätherischer Salzsäure zu seiner alkoholischen Lösung leicht gereinigt werden. Farblose Nadeln, die bei 150° unter geringer Zersetzung schmelzen. In Wasser leicht löslich; mit Sodalösung tritt sogleich Trübung ein, auf Zusatz von Permanganat sehr rasch Entfärbung.

0.2054 g Sbst.: 0.4006 g CO₂, 0.1491 g H₂O. — 0.2050 g Sbst.: 21.2 ccm N (24°, 760 mm). — 0.2973 g Sbst.: 0.1736 g AgCl. — 0.2154 g Sbst.: 0.1251 g AgCl.

C₁₁H₁₉N₂O₂Cl. Ber. C 53.52, H 7.78, N 11.39, Cl 14.37.

Gef. » 53.19, » 8.14, » 11.69, » 14.44, 14.36.

Aus dem Chlorhydrat lässt sich durch Natronlauge der Cycloheptanopyrazolincarbonsäureester leicht abscheiden, welcher, in Aether gelöst, getrocknet und vom Lösungsmittel wieder befreit, als fast farbloses Oel zurückbleibt und keine Spur von Estergeruch besitzt. Leider gelang es nicht, aus der Verbindung den Stickstoff abzuspalten,

¹⁾ Diese Berichte 28, 856 [1895].

²⁾ v. Pechmann, diese Berichte 31, 2643 [1898]; E. Bamberger ebenda 33, 956 [1900].

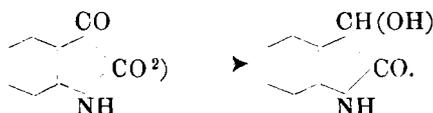
obwohl sie in einer Kohlendioxydatmosphäre 5 Stunden zu schwachem Sieden erhitzt, hierauf mit Wasserdampf übergetrieben und nach dem Trocknen bei gewöhnlichem Druck fractionirt wurde. Bei 233–236° gieng 1 g eines schwach gelblichen Oeles über, das Permanganat in Sodalösung entfärbte und allerdings Estergeruch besass, aber, nach der deutlichen Stickstoffreaction zu urtheilen, der Hauptsache nach aus unverändertem Pyrazolinderivat bestand.

145. Gustav Heller: Ueber die Reduction des Isatins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 2. März 1904.)

Die Reduction des Isatins hat seit der umfassenden Untersuchung A. Baeyer's über die Indigogruppe keine Bearbeitung gefunden. Es sei kurz daran erinnert, dass das Isatin nach den Versuchen von A. Baeyer und C. A. Knop¹⁾ durch Natriumamalgam in Dioxindol übergeführt wird, indem zwei Wasserstoffatome addirt werden:



Schon früher war durch O. L. Erdmann³⁾ bekannt geworden, dass Isatin durch Schwefelammonium in eine farblose, schwer lösliche Substanz verwandelt wird, welche er Isatyd nannte. Die richtige

¹⁾ Ann. d. Chem. 140, 1 [1866].

²⁾ Dieses Symbol kommt dem freien Isatin und seinen sauren Lösungen zu. (Vergl. A. Baeyer, diese Berichte 33, Sonderheft LXV [1900]). In den alkalischen Lösungen und Salzen besitzt die Verbindung dagegen die tautomere Formel. (Der Uebergang lässt sich, worauf P. Friedländer und H. Ostermaier (diese Berichte 14, 1921 [1881]) aufmerksam gemacht haben, durch eine Farbenreaction illustriren, welche namentlich bei einiger Verdünnung sehr deutlich ist. Die anfänglich bläustichig-rothe Lösung des Stickstoffnatriumsalzes geht nicht nur beim Erwärmen, wie Friedländer und Ostermaier angaben, sondern auch sehr bald bei gewöhnlicher Temperatur in die hellgelbe des Sauerstoffsalzes über. Isatinsäure wird unter diesen Bedingungen noch nicht oder höchstens spurenweise gebildet, sondern erst beim Kochen, da bei der Einwirkung von Benzoylchlorid nur aus Lösungen, die erhitzt gewesen sind, Benzoylisatinsäure entsteht. Auch beim Ansäuern der alkalischen Isatinlösungen ändert sich die Farbe zunächst kaum, erst allmählich nimmt die Röthung zu, und es krystallisirt dann Isatin aus.)

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [1] 24, 15 [1841].