

satz von Oxalsäure dem Sonnenlichte aus und erhält als Reaktionsprodukte außer Gasen eine Ketose.

Wir arbeiten mit reinen Formaldehydlösungen und studieren die Wirkung kurzweiliger Strahlen.

Da der Abschluß unserer Versuche noch einige Zeit in Anspruch nehmen wird, bitten wir, uns das in der vorliegenden Mitteilung angedeutete Arbeitsgebiet zur ungestörten Bearbeitung zu überlassen, und hoffen, bald in der Lage zu sein, unsere Ergebnisse in abgerundeter Form vorlegen zu können.

Hrn. Prof. Dr. E. Lecher und Hr. Dr. F. Böck, welche uns die Benutzung von Quecksilberlampen zu unseren Belichtungsversuchen ermöglichten, sagen wir hierfür besten Dank.

Wien, 3. April 1911.

141. J. v. Braun und W. Sobecki:

Über aliphatische Halogenverbindungen aus α -Pipercolin.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

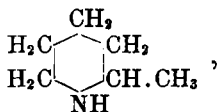
(Eingegangen am 5. April 1911.)

Vor mehreren Jahren hat der eine von uns in Gemeinschaft mit E. Schmitz¹⁾ die Halogenphosphor-Aufspaltung cyclischer Basen auf das Coniin zu übertragen versucht und dabei festgestellt, daß sich dieselbe nicht in dem Umfang wie beim Piperidin und Pyrrolidin durchführen läßt: die einseitige Öffnung des Ringes unter Bildung eines gechlorten Amids konnte nämlich überhaupt nicht erzielt werden, und die Bildung von 1.5-Dichloroctan, $\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Cl}$ und 1.5-Dibromoctan, $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Br}$, erfolgte mit wenig guter Ausbeute, während daneben die Bildung höher und zwar unter Zersetzung siedender Produkte wahrgenommen werden konnte. Es war von vornherein recht wahrscheinlich, daß die in α -Stellung zum Stickstoff befindliche Propylgruppe an diesem Ergebnis schuld ist, denn sie bedingt ja die Bildung eines sekundär gebundenen Halogenatoms, welches lockerer wie ein primäres in der Kohlenstoffkette befestigt ist und weitere Umformungen der Aufspaltungsprodukte bedingen kann. Daß diese Auffassung, die inzwischen auch durch die Untersuchung der hydrierten Carbazole²⁾ eine Stütze gefunden hat, im wesentlichen richtig ist, zeigte uns die Untersuchung einer zweiten in α -Stellung

¹⁾ B. 89, 4365 [1906].

²⁾ B. 43, 2879 [1910].

zum Stickstoff alkylierten, aber etwas einfacher gebauter Ringbase, nämlich des α -Pipicolins,

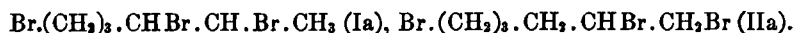


eine Untersuchung, die ein nicht vorhergesehenes, für weitere synthetische Arbeiten recht wertvolles Resultat zutage förderte.

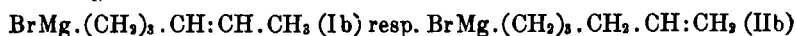
Mit Phosphorpentachlorid liefert das Benzoyl- α -pipicolin, aus welchem das Produkt der einseitigen Spaltung sich auch nicht hat fassen lassen, in recht guter Ausbeute 1.5-Dichlor-hexan, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{Cl}$; behandelt man es aber mit Bromphosphor, so sind die Reaktionsprodukte mannigfaltiger: neben dem als Hauptprodukt entstehenden 1.5-Dibrom-hexan, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{Br}$, dessen Konstitution sich aus der Überführung in tertiäre α -Pipicolinderivate unter der Einwirkung primärer Basen ergibt, wird ein ungesättigtes Bromid und endlich in recht reichlicher Menge ein Tribromid, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}_3$, gebildet. Zweifellos erfolgt dessen Bildung so, daß ein Teil des 1.5-Dibromhexans dank der sekundären Stellung eines Bromatoms Bromwasserstoff verliert und das gebildete ungesättigte Bromid durch den Bromphosphor an der doppelten Bindung bromiert wird. Da die ungesättigte Verbindung einer der zwei Formeln I oder II



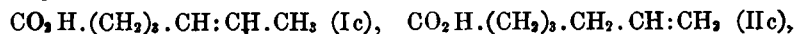
entsprechen muß, so folgt für das Tribromid eine der Formeln Ia und IIa,



Eine Entscheidung zwischen beiden war, da wir über Methoden zur Konstitutionsbestimmung aliphatischer Polyhalogenverbindungen kaum verfügen, nicht ganz einfach; wir kamen zum Ziel, indem wir uns der Fähigkeit des Äthylenbromids erinnerten, beim Behandeln mit Magnesium in ätherischer Lösung das Halogen glatt unter Äthylenbildung abzugeben, und annahmen, daß die Verbindungen Ia und IIa mit Magnesium sich zu



umsetzen müßten, zwischen denen sich eine Entscheidung treffen lassen würde. In der Tat zeigte sich, daß die Einwirkung von Kohlendioxyd auf die mit Magnesium behandelte ätherische Lösung des Tribromids, zu einer einheitlichen ungesättigten Säure $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ führt, der die Formel einer δ, ϵ -Heptensäure (Ic) und nicht einer ϵ, ζ -Heptensäure (IIc),

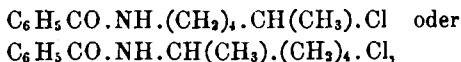


zuerteilt werden muß, da sie sich glatt zu Glutarsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ und Essigsäure aboxydieren ließ und überdies genau denselben Siedepunkt zeigte, wie eine von Fichter und Gully¹⁾ vor mehreren Jahren erhaltene Heptensäure, bei der auf anderem Wege die δ, ϵ -Lage der Doppelbindung wahrscheinlich gemacht worden war. — Das ungesättigte Bromid läßt sich aus Gründen, auf die im experimentellen Teil hingewiesen wird, nicht in erheblicher Menge unter den Produkten der Destillation von Benzoylpipecolin mit Bromphosphor fassen; dagegen bietet die Isolierung des Dibromids und des Tribromids — dem nach dem Vorhergehenden die Konstitution eines 1.4.5-Tribromhexans zukommt — in größerer Menge keine Schwierigkeiten, und bei der Leichtzugänglichkeit des Benzoylpipecolins dürfte dieses Resultat nicht ohne praktischen Wert sein: denn das von Perkin bereits im Jahre 1887 auf recht umständlichem Wege dargestellte 1.5-Dibromhexan²⁾ eignet sich für eine Reihe von weiteren Umsetzungen, z. B. für die schon von diesem Forscher im kleinen Maßstab durchgeführte Synthese von Derivaten des Cyclohexamethylens. Noch zahlreicher müssen natürlich die Umsetzungen des 1.4.5-Tribromhexans sein, welches die geringe, bisher bekannte Anzahl von aliphatischen Tribromverbindungen mit an verschiedene Kohlenstoffatome gebundenem Brom in wünschenswerter Weise vermehrt. Insbesondere scheint uns das oben geschilderte Verhalten des Tribromids gegen Magnesium beachtenswert, weil es sich hierbei wie das ungesättigte Hexenbromid I verhält und die Einführung des ungesättigten Hexenrestes beim weiteren Verlauf der Grignard'schen Reaktion zuläßt. Wir hoffen, bald über einige Anwendungen des neuen Bromids nach dieser Richtung Mitteilung machen zu können. — Daß das Molekül des optisch-aktiven Pipecolins bei der Aufspaltung mit Chlor- und Bromphosphor seine Aktivität beibehalten würde, war von vornherein wenig wahrscheinlich, da es sich um eine Reaktion handelt, die sich am unsymmetrischen Kohlenstoffatom selbst abspielt. Wir hielten es indessen für der Mühe wert, die Sache experimentell zu prüfen und fanden unserer Voraussetzung entsprechend, daß die Aktivität in den Aufspaltungsprodukten kaum mehr nachweisbar ist, so daß die Darstellung von optisch-aktivem Dibrom- oder Tribromhexan auf diesem Wege aussichtslos erscheint. Mehr Aussicht auf die Darstellung optisch-aktiver Halogenverbindungen bietet das β -Pipecolin, über dessen Aufspaltung wir demnächst berichten werden.

¹⁾ B. 30, 2048 [1897]. ²⁾ Soc. 51, 722; 53, 205. B. 21, 735 [1888].

1.5-Dichlor-hexan, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{Cl}$.

Das für die Aufspaltungsversuche dienende Benzoyl- α -pipercolin ist leichter als das α -Pipercolin selbst in reinem Zustande herzustellen. Man reduziert α -Picolin mit Natrium und Alkohol, säuert mit Salzsäure an, treibt den Alkohol mit Wasserdampf ab, macht den Rückstand alkalisch und benzoyliert, ohne Rücksicht auf die noch vorhandene nicht reduzierte Ausgangsbasis zu nehmen. Die Benzoylverbindung wird mit Äther aufgenommen, mit verdünnter Säure, dann mit verdünntem Alkali ausgeschüttelt und nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat im Vakuum fraktioniert. Sie destilliert unter 10 mm völlig konstant bei $180-182^\circ$ und erstarrt beim Abkühlen vollständig zu einer farblosen Krystallmasse, welche den von Bunzel¹⁾ angegebenen Schmp. 44° besitzt. Die Ausbeute beträgt bis zu 95 %; aus dem sauren Waschwasser kann unverändertes Picolin regeneriert werden. — Wenn man Benzoylpipercolin mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid zusammenschmilzt und dann zur Erzielung einer einseitigen Spaltung über freier Flamme am Rückflußkühler erhitzt, so erhält man auf Zusatz von Wasser und nach dem Abtreiben geringer Mengen flüchtiger Reaktionsprodukte mit Wasserdampf ein stark chlorhaltiges, zähes, braunes Öl, aus dem sich das zu erwartende gechlorte Amid,



auf keine Weise krystallisiert isolieren läßt, man mag noch so sehr die Dauer des Erhitzens und die Temperatur variieren. Nachdem der eine von uns inzwischen gefunden hat²⁾, daß das methylierte δ -Chloramylbenzamid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, im Gegensatz zum δ -Chlorbutylbenzamid, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ selbst, ölig ist und auch bei starker Abkühlung nicht erstarrt, erscheint es uns wahrscheinlich, daß auch durch die Einführung einer Methylgruppe in das gut krystallisierende ϵ -Chloramylbenzamid, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, dessen physikalische Eigenschaften ähnlich beeinflußt werden, und unter diesen Umständen dürfte es ganz unmöglich sein, das — oder die zwei — gechlorten Amide aus dem α -Pipercolin herauszuarbeiten.

Wird das durch Zusammenschmelzen von Benzoylpipercolin und Chlorphosphor erhaltene flüssige Gemenge über freier Flamme destilliert, so geht erst Phosphoroxychlorid über, dann verflüchtigt sich unter andauerndem Steigen der Temperatur ein nahezu farbloses Gemisch von Benzonitril und 1.5-Dichlorhexan, mit dessen Destillation man aufhört, wenn das Übergehende anfängt, sich dunkel zu färben

¹⁾ B. 22, 1054 [1889].

²⁾ B. 43, 2869 [1910].

(bei etwa 230°). Das Destillat wird in der üblichen Weise mit Eiswasser behandelt und das ungelöste Öl mit Salzsäure im Rohr verseift. Man geht dabei zweckmäßig, um eine Zersetzung des Chlorids zu vermeiden, mit der Temperatur nicht über 120° hinaus, nimmt aber die 4—5-fache Menge rauchender Salzsäure und erhitzt 10 Stunden lang. Der durch Natriumcarbonat von der gebildeten Benzoesäure befreite, etwas dunkle Rohrinhalt verflüchtigt sich mit Wasserdampf unter Hinterlassung eines nur geringen harzigen Rückstandes als farbloses, ziemlich intensiv riechendes Öl, welches beim Destillieren unter 10 mm Druck der Hauptmenge nach bei 74—78° übergeht; nur ein ganz kleiner Rest folgt innerhalb der nächsten 10°.

0.2016 g Sbst.: 0.3753 g AgCl.

$C_6H_{12}Cl_2$. Ber. Cl 45.81. Gef. Cl 45.85.

Die Ausbeute an dem Chlorid beträgt ca. 50 % der Theorie; daß die Chloratome darin die Stellung 1.5 einnehmen, kann mit Sicherheit aus der Konstitution des analog gebildeten 1.5-Dibromhexans geschlossen werden.

1.5-Dibrom-hexan, $Br.(CH_2)_4.CH(CH_2).Br$.

Wird Benzoylpipecolin mit Phosphorpentabromid (1 Mol.) durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad zusammengeschmolzen und die entstehende dicke, rotbraune Flüssigkeit im Vakuum destilliert, so erhält man unter andauernder Temperatursteigerung von etwa 60° bis ungefähr 150° (10 mm) ein nur schwach gelbliches Destillat, ohne daß sich bis dahin Zersetzungserscheinungen bemerkbar machen. Erst wenn man den dann noch restierenden Kolbeninhalt, der nicht ganz 10 % der Ausgangsmasse zu betragen pflegt, weiter destilliert, treten Dämpfe auf, und die überdestillierende Flüssigkeit färbt sich braun, so daß man die Destillation in diesem Punkt abbrechen muß.

Das von Phosphoroxybromid befreite Destillat siedet in sehr weiten Grenzen: es beginnt, sich im Vakuum bei 60° zu verflüchtigen, dann steigt die Temperatur auf ca. 70°, wo die Hauptmenge des gebildeten Benzonitrils übergeht; dann findet abermals eine langsame Temperatursteigerung statt, und die Hauptmenge destilliert fast ohne Rückstand bis 160° über. Während einerseits Benzonitril in kleinen Mengen auch in den höchsten Fraktionen auftritt, zeigt andererseits auch der zuerst übergehende Anteil Bromgehalt und dürfte, da er Permanganat sehr energisch reduziert, zweifellos das ungesättigte Bromid, $Br.(CH_2)_3.CH:CH.CH_3$, enthalten. Durch fraktionierte Destillation läßt sich dasselbe allerdings nicht vollständig von Benzonitril befreien und in ganz reinem Zustand herausarbeiten, wohl aber ist es möglich, durch Behandlung des gesamten Öls mit Bromwasserstoffsäure einerseits das Benzonitril zu verseifen und andererseits das un-

gesättigte Bromid durch Addition von Bromwasserstoff fast vollständig abzusättigen und die dann resultierenden zwei Verbindungen: das 1.5-Dibrom-hexan und das 1.4.5-Tribrom-hexan von einander zu trennen. Erwärmt man nämlich das Öl mit der dreifachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure 20 Stunden auf 105°, treibt das Gemisch der Bromide nach dem Entfernen der Benzoesäure durch Natriumcarbonat mit Wasserdampf über und fraktioniert, so erhält man unter 12 mm Druck unterhalb von 100° nur wenige Tropfen des ungesättigten Bromids. Die Hauptfraktion (A) geht bei 106—130° über, dann folgt bis 140° eine geringe Zwischenfraktion und endlich bei 144—150° eine zweite Hauptfraktion (B). Bei einer zweiten Fraktionierung geht A, abgesehen von einem kleinen Vor- und Nachlauf, im wesentlichen bei 101—105° (9 mm) über und besitzt die genaue Zusammensetzung des Dibromhexans:

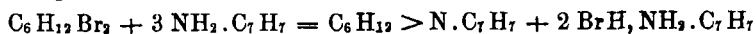
0.1959 g Sbst.: 0.3034 g AgBr.

$C_6H_{12}Br_2$. Ber. Br 65.57. Gef. Br 65.91.

Sie stellt eine aromatisch riechende Flüssigkeit dar, für welche $d_4^{20} = 1.5989$ gefunden wurde. Die Ausbeute betrug bei mehreren Versuchen im Durchschnitt 37 g aus 100 g Benzoylpipecolin, d. h. 30 % der Theorie.

Das so dargestellte Dibromhexan verdankt seine Entstehung, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, nicht nur der direkten Aufspaltung des Pipecolins, sondern auch der Bromwasserstoff-Anlagerung an das ungesättigte Bromid, in welchem, wie in der Einleitung gezeigt wurde, die Doppelbindung die Stellung 4.5 einnehmen muß; da nun die Bromwasserstoff-Addition leicht in zwei Richtungen verlaufen kann, so mußte mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß das Dibromhexan nicht reines 1.5-Dibromid darstellt, sondern daß es auch die 1.4-Verbindung beigemischt enthält. Daß dies glücklicherweise nicht der Fall ist, ergab eine sorgfältige Untersuchung der mit Benzylamin und Anilin entstehenden Kondensationsprodukte, die völlig einheitlicher Natur sind und von denen sich das erstere mit dem bereits bekannten *N*-Benzyl- α -pipecolin¹⁾ ganz identisch erwies.

Wird Dibromhexan in alkoholischer Lösung mit 3 Mol. Benzylamin gekocht, so findet die Umsetzung



sehr schnell statt. Die Flüssigkeit wird angesäuert, mit Wasserdampf vom Alkohol befreit, dann wieder alkalisch gemacht und zur Bindung des Benzylamins mit Benzolsulfochlorid behandelt. Der ätherische

¹⁾ B. 42, 3154 [1909].

Auszug der alkalischen Flüssigkeit hinterläßt nach dem Verdunsten des Äthers ein Öl von charakteristischem — etwas an Benzaldehyd erinnerndem — Geruch des Benzylpipecolins, welches wie dieses im Vakuum (10 mm) völlig konstant bei 127°, unter gewöhnlichem Druck bei 267° (korr.) übergeht.

0.1645 g Sbst.: 10.9 ccm N (18°, 765 mm).

$C_{13}H_{19}N$. Ber. N 7.42. Gef. N 7.66.

Der Brechungsexponent n_D bei 18.5° wurde in guter Übereinstimmung mit der für Benzylpipecolin vorliegenden Angabe zu 1.5214 gefunden.

Etwas langsamer wirkt Anilin auf Dibromhexan ein; das nach mehrstündigem Kochen gebildete *N*-Phenyl- α -pipecolin, welches sich, wie kürzlich mitgeteilt¹⁾, im Gegensatz zu aliphatischen Pipecolinderivaten nicht aus 1.6-Dijodhexan und Anilin darstellen läßt, und sich auch nicht nach der Lellmannschen Methode aus α -Pipecolin und Brombenzol bildet²⁾, wird wie das Benzylpipecolin herausgearbeitet und stellt eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, an Phenylpiperidin erinnerndem Geruch dar, die unter 20 mm Druck konstant bei 143° siedet.

0.1447 g Sbst.: 0.4345 g CO₂, 0.1261 g H₂O. — 0.1640 g Sbst.: 12 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{12}H_{17}N$. Ber. C 82.28, H 9.71, N 8.00.

Gef. > 81.89, > 7.75, > 8.29.

Das in Alkohol schwer lösliche Pikrat schmilzt scharf bei 162°.

0.1194 g Sbst.: 14.4 ccm N (18°, 756 mm).

$C_{12}H_{17}N$, $C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 13.87. Gef. N 13.9.

Das Jodmethylat, welches sich langsam aus den Komponenten bildet, wird durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther (in Alkohol ist es ziemlich löslich) als weißes Krystallpulver vom Schmp. 145° erhalten.

0.1671 g Sbst.: 0.1232 g AgJ.

$C_{12}H_{20}NJ$. Ber. J 40.06. Gef. J 39.84.

Die Ausbeute an Phenylpipecolin beträgt über 80%, also genau so viel, wie die Ausbeute an Phenylpiperidin aus reinem 1.5-Dibrompentan. Die früher, gelegentlich der Beschreibung der Einwirkung von 1.6-Dijodhexan auf Basen von dem einen von uns gemachte Angabe³⁾, daß sich das 1.5-Dibromhexan weniger vollständig wie das 1.5-Dibrompentan mit Anilin umsetzt, beruht, wie eine Nachprüfung ergab, darauf, daß zu den Versuchen damals ein noch mit Tribromhexan verunreinigtes Dibromid verwendet worden war: man erhält

¹⁾ B. 43, 2853 [1909]. ²⁾ B. 24, 2104 [1891]. ³⁾ B. 43, 2860 [1909].

dann in der Tat ein kompliziertes Gemenge von Reaktionsprodukten, aus dem sich das Phenylpipercolin nur recht schwer herausfraktionieren läßt.

Während die Überführung des bei der Aufspaltung des Pipercolins sich bildenden ungesättigten Bromids in 1.5-Dibromhexan sich ziemlich vollständig durchführen läßt, ist das Umgekehrte nicht der Fall; kocht man das Dibromid in alkoholischer Lösung mit einem Molekül Kaliumhydroxyd bis zum Eintritt der neutralen Reaktion, so führt der Wasserdampf aus der Reaktionsflüssigkeit ein der Hauptsache nach bei 50—90° (10 mm) siedendes Öl mit, welches den Analysen zufolge nicht nur aus dem ungesättigten Bromid, sondern auch aus dem durch Austausch eines Broms gegen OC_2H_5 entstehenden gebromten Äther besteht und durch fraktionierte Destillation keine saubere Zerlegung in die Komponenten zuläßt.

1.4.5-Tribromhexan, $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CHBr.CHBr.CH}_3$.

Die auf S. 1044 erwähnte Fraktion B geht bei nochmaligem Destillieren unter 16 mm Druck der Hauptsache nach bei 152—154° über und stellt eine sehr schwere, farblose Flüssigkeit dar, die sich nach längerem Stehen gelb färbt.

0.2302 g Sbst.: 0.1912 g CO_2 , 0.0755 g H_2O . — 0.2130 g Sbst.: 0.3734 g AgBr. — 0.2533 g Sbst.: 0.4445 g AgBr.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}_3$. Ber. C 22.29, H 3.40, Br 74.31.

Gef. » 22.65, » 3.67, » 74.55, 74.67.

$d_4^{20} = 1.9613$.

Die Ausbeute aus 100 g Benzoylpipercolin beträgt rund 28 g, ist also etwas geringer als die des 1.5-Dibromhexans; dadurch daß man Benzoylpipercolin von vornherein mit überschüssigem Bromphosphor behandelt, kann die Ausbeute an dem Dibromid verringert, die an dem Tribromid vergrößert werden, die Verschiebung ist aber eine so geringe (bei Anwendung von 2 Mol. PBr_3 beträgt sie kaum 10%), daß sich für die Darstellung des Tribromhexans die Anwendung von überschüssigem Bromphosphor nicht lohnt.

Magnesium löst sich in einer absolut-ätherischen Lösung des Tribromids schnell auf; leitet man in die Flüssigkeit, nachdem die Reaktion vorüber ist, Kohlendioxyd ein, oder — was hier und wohl auch in analogen Fällen zweckmäßiger erscheint — setzt man zu der im Äther-Kohlensäure-Gemisch abgekühlten Flüssigkeit eine Handvoll feste Kohlensäure auf einmal zu und läßt den Überschuß langsam verdunsten, fügt dann Eiswasser und verdünnte Säure hinzu und schüttelt die ätherische Schicht mit Natronlauge aus, so bleibt im Äther ein nur Spuren von Brom enthaltender Kohlenwasserstoff, der

seine Entstehung natürlich der synthetischen Wirkung des Magnesiums verdankt; die in einer Ausbeute von 50% in der alkalischen Flüssigkeit enthaltene Säure siedet nach dem Freimachen und Trocknen unter 11 mm völlig konstant bei 117°, unter Atmosphärendruck bei 224° (korr.), während Fichter und Gully für ihre δ, ϵ -Heptensäuren Siedepunkt 222—224° angeben.

0.1290 g Subst.: 0.3104 g CO₂, 0.1113 g H₂O.

C₇H₁₂O₂. Ber. C 65.62, H 9.38.

Gef. » 65.62, » 9.65.

Ferner wurde für die Säure, die sich gegen Permanganat als ungesättigt erweist, bestimmt

$d_4^{20} = 0.9496$, $n_D = 1.4444$, M_D ber. f. C₇H₁₂O₂ | $\bar{1}$ 35.637, gef. 35.833.

Da Fichter und Gully für die Konstitution ihrer durch Destillation der ϵ -Oxy- α -äthyl-adipinsäure [CH₃.CH(OH).CH(CO₂H).CH₂.CH₂.CH₂.CO₂H] erhaltenen Heptensäure keinen strikten Beweis geliefert haben, sondern auf die Lage der Doppelbindung lediglich aus der Bildung eines unbeständigen Lactons (δ -Lactons) beim Aufkochen mit Salzsäure schließen, so haben wir uns genötigt gesehen, die Struktur unserer Verbindung durch Abbau festzustellen.

Behandelt man die Säure in soda-alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat (etwas mehr als drei Atome Sauerstoff), filtriert vom Manganschlamm ab, dampft ein und zieht nach dem Ansäuern mehrere Male mit Äther aus, bis der Äther nichts mehr aufnimmt, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Äthers ein stark nach Essigsäure riechender halbfester Sirup, der im Exsiccator über Stangenkali in eine feste weiße Masse übergeht. Diese löst sich bis auf einen ganz kleinen, bei 131° schmelzenden Rest (Glykolsäure?) leicht in Äther und wird daraus durch Ligroin in weißen, bei 89° schmelzenden Blättchen gefällt, deren Menge der Theorie sehr nahe kommt, und die die erwartete Zusammensetzung der Glutarsäure haben:

0.1809 g Subst.: 0.2167 g CO₂, 0.0734 g H₂O.

C₅H₈O₄. Ber. C 45.45, H 6.07.

Gef. » 45.15, » 6.27,

während sich für die bei 146° schmelzende Adipinsäure C 54 und H 7.7 berechnen. Welcher Art die kleine Verunreinigung ist, die den Schmelzpunkt unserer Glutarsäure um einige Grade herabdrückt, vermögen wir nicht zu sagen: der Schmelzpunkt ändert sich auch beim Umkrystallisieren aus Wasser nicht und bleibt derselbe, wenn man die Säure über das Bariumsalz in das charakteristische, bei höherer Temperatur in Wasser schwerer als in kaltem lösliche Zinksalz überführt und dann wieder mit Schwefelwasserstoff in Freiheit setzt. Auf

