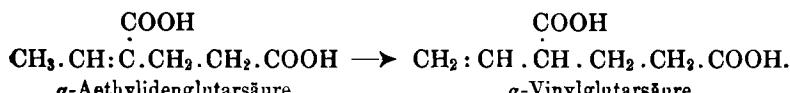


auffassen zu müssen, entstanden durch Rückverschiebung der doppelten Bindung in der α -Aethylidenglutarsäure:



Diese Formel bedarf indess noch der näheren Bestätigung.

Basel, August 1898. Universitätslaboratorium.

**338. Fr. Fichter und Alexander Bauer:
Ueber die Phenyl- $\gamma\delta$ -pentensäure.**

(Eingegangen am 2. August.)

Anschliessend an frühere Mittheilungen¹⁾ geben wir im Folgenden die Beschreibung der Darstellung einer weiteren $\gamma\delta$ -ungesättigten Säure durch Destillation einer δ -Lacton- γ -carbonsäure, die ihrerseits durch Reduction eines zweibasischen δ -Ketonsäureesters gewonnen wurde.

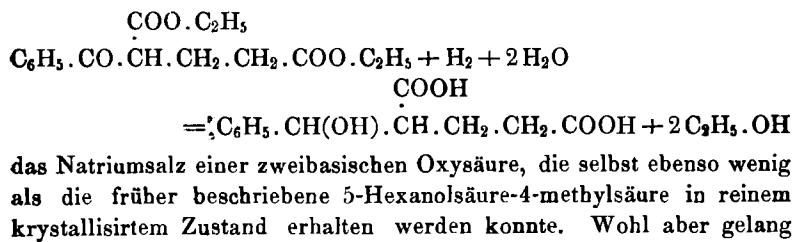
Benzoylglutarsäureester

wurde aus Natriumbenzoylessigester und β -Jodpropionsäureester synthetisch gewonnen als fast farbloses Liquidum vom Sdp. 200—210° bei 12 mm Druck.

C₁₆H₂₀O₅. Ber. C 65.75, H 6.85.
Gef. • 65.71, » 6.91.

Er liefert bei der Säurespaltung Benzoësäure und Glutarsäure, bei der Ketonspaltung die von Anger²⁾ beschriebene γ -Benzoylbuttersäure.

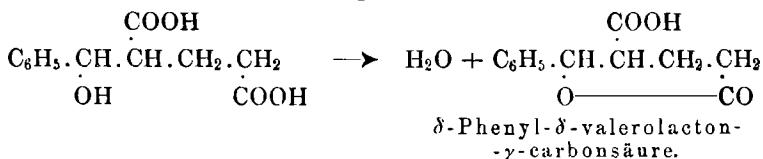
Die Reduction des Benzoylglutarsäureesters wurde durch Natriumamalgam in wässrig-alkoholischer Lösung bewirkt. Sie ergab nach der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte 29, 2367; 30, 2047, 2050.

²⁾ Ann. chim. phys. [6] 22, 289; diese Berichte 24, Ref. 319.

es auch hier, durch Erwärmen auf 125° unter Durchsaugen eines trocknen Luftstromes die Bildung der Lactonsäure zu erzielen nach



Die δ -Phenyl- δ -valerolacton- γ -carbonsäure krystallisiert aus Aether-Petroläther in kleinen weissen Drusen vom Schmp. 161°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 65.45, H 5.45.
Gef. » 65.36, » 5.69.

Destillation der δ -Phenyl- δ -valerolacton- γ -carbonsäure.

In kleinen Portionen aus kleinen Kölbchen langsam destilliert, spaltet die Säure Kohlendioxyd ab und liefert ein gelbliches, bald erstarrendes Destillat. Dasselbe enthält ein Gemenge von Säuren neben ölichen, indifferenten Körpern; aus den letzteren konnte keine einheitliche Verbindung isolirt werden.

Das Säuregemenge liess sich mit Hülfe der Baryumsalze trennen; das zuerst ausgeschiedene Baryumsalz war nach einmaligem Umkrystallisiren rein und lieferte bei der Zersetzung die Phenyl- γ - δ -pentensäure.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 75.00, H 6.82.
Gef. » 74.93, » 6.88.

Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem etwas löslich; Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösen sie leicht, und zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Petroläther, aus welchem sie in glänzenden Blättchen vom Schmp. 90—91° anschiesst. Durch diesen Schmelzpunkt unterscheidet sie sich scharf von der Phenyl- $\beta\gamma$ -pentensäure (Hydrocinnamencylacrylsäure) von Baeyer und Jackson¹⁾ vom Schmp. 31° und von der Phenyl- $\alpha\beta$ -pentensäure von Fittig und Hoffmann²⁾ vom Schmp. 104°. Ebenso weisen die Salze der Phenyl- γ -pentensäure Differenzen auf gegenüber den Salzen der zwei Isomeren.

Calciumsalz: blumenkohlartige Aggregate.

$(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Ca}$, 2 H_2O . Ber. Ca 9.39, H_2O 8.45.
Gef. » 9.49, » 8.38.

Baryumsalz: feinkristallinisches Pulver.

$(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Ba}$, H_2O . Ber. Ba 27.12, H_2O 3.56.
Gef. » 27.27, » 3.66.

Silbersalz: weißer Niederschlag.

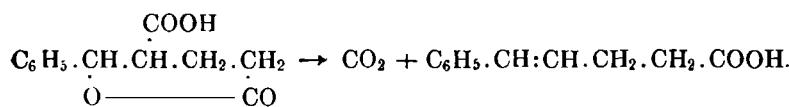
$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Ag}$. Ber. C 46.64, H 3.88, Ag 38.16.
Gef. » 46.51, » 3.92, » 38.42.

¹⁾ Diese Berichte 13, 122.

²⁾ Ann. d. Chem. 283, 308.

Phenyl- $\gamma\delta$ -pentensäure entsteht sehr leicht aus der δ -Phenyl- δ -valerolacton- γ -carbonsäure schon beim Kochen derselben mit Wasser. 4.30 g reine Lactonsäure wurden 24 Stunden lang mit viel Wasser gekocht: es entwickelte sich fortwährend Kohlendioxyd, und es resultirten nach dieser Zeit 1.5 g reiner Phenyl- $\gamma\delta$ -pentensäure oder 35 pCt. vom Gewicht der angewandten Lactonsäure.

Die Constitution der Phenyl- $\gamma\delta$ -pentensäure ergiebt sich aus ihrer Bildung nach dem Schema:



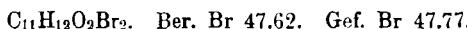
Ausserdem wird sie noch gestützt durch folgende Versuche:

Die Anlagerung von Wasserstoff an Phenyl- $\gamma\delta$ -pentensäure gelingt nicht durch Natriumamalgam; sie schliesst sich in dieser Hinsicht der Allylessigsäure an¹⁾, und die $\gamma\delta$ -ungesättigten Säuren theilen demnach diese Eigenschaft mit den $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren, während die $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren durch Natriumamalgam leicht hydrirt werden.

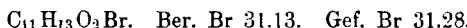
Mit Jodwasserstoff reducirt, liefert die Phenyl- $\gamma\delta$ -pentensäure die normale Phenylvaleriansäure von Baeyer²⁾.

Durch Kochen mit Natronlauge wird die Phenyl- $\gamma\delta$ -pentensäure nicht verändert; sie verhält sich also wie Allylessigsäure und $\gamma\delta$ -Hexensäure³⁾.

Mit Brom verbindet sich die Phenyl- $\gamma\delta$ -pentensäure zur Phenyl- $\gamma\delta$ -dibromvaleriansäure; farblose Nadeln aus Petroläther vom Schmp. 162°.



Die Addition von Bromwasserstoff in Eisessiglösung führt zu einer Phenylbromvaleriansäure, die aus Chloroform-Petroläther in grossen Krystallen vom Schmp. 57—58° anschiesst.



Wir vermuteten in ihr die Phenyl- γ -bromvaleriansäure von Perrin⁴⁾, mit der sie auch im Schnelzpunkt übereinstimmt. Während aber die Phenyl- γ -bromvaleriansäure beim Kochen mit Wasser oder beim Stehenlassen mit Natriumcarbonat glatt Phenylvalerolacton liefert, giebt unsere Phenylbromvaleriansäure bei derselben Behandlung Phenyl- $\gamma\delta$ -pentensäure zurück. Diese Verhältnisse bedürfen noch der Aufklärung.

¹⁾ Fittig und Messerschmidt, Ann. d. Chem. **208**, 93.

²⁾ Diese Berichte **13**, 122.

³⁾ Vergl. Fittig, Ann. d. Chem. **283**, 63; Fichter, diese Ber. **29**, 2371.

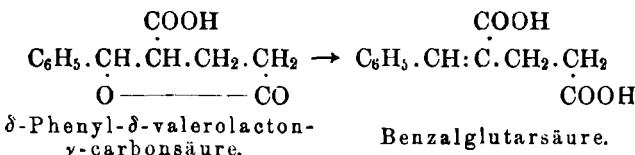
⁴⁾ Ann. d. Chem. **283**, 319.

Ausser der Phenyl- γ -pentensäure findet sich in den sauren Destillationsproducten der δ -Phenyl- δ -valerolacton- γ -carbonsäure noch in kleiner Menge eine zweibasische ungesättigte Säure, die aus Wasser in prachtvoll glänzenden Nadelbüscheln krystallisiert und den Schmp. 177° aufweist.

$C_{12}H_{12}O_4$. Ber. C 65.45, H 5.45.

Gef. » 65.29, » 5.48.

Sie ist identisch mit der von Fittig und Rödel¹⁾ beschriebenen Benzalglutarsäure und bei unserer Destillation entstanden nach dem Schema:



Basel, August 1898. Universitätslaboratorium.

**339. Eduard Buchner und Andreas Jacobi:
Ueber Derivate des Cycloheptans.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. Juli.)

Im Folgenden sind einige Abkömmlinge der Oxysuberancarbon-säure und damit des siebengliedrigen Kohlenstoffringes näher beschrieben und analytisch festgelegt, darunter das charakteristische Amid der Cycloheptancarbonsäure, $C_7H_{13}.CO.NH_2$. Wegen der durchgehends schlechten Ausbeuten und des hohen Preises der Korksäure schreiten die Arbeiten nur langsam vorwärts. Wir haben bisher schon über 4 kg Korksäure verbraucht.

Veranlassung für die ganze Untersuchungsreihe war bekanntlich seiner Zeit²⁾ der Wunsch, die Constitution der α -Isophenylessigsäure aufzuklären, welche aus Pseudophenylessigester, dem Eiuvirkungs-product von Diazoessigester auf Benzol, entsteht; ihr Hexahydro-derivat giebt ein gesättigtes Amid, $C_7H_{13}.CO.NH_2$, das gleich zusammengesetzt und vielleicht identisch mit Cycloheptancarbonsäureamid sein konnte. Wie demnächst ausführlicher berichtet werden soll, ist diese Vermuthung richtig und die α -Isophenylessigsäure eine Cyclo-

¹⁾ Ann. d. Chem. 282, 334.

²⁾ Diese Berichte 30, 1949.