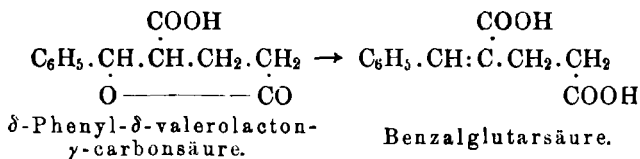


Ausser der Phenyl- $\gamma\delta$ -pentensäure findet sich in den sauren Destillationsproducten der δ -Phenyl- δ -valerolacton- γ -carbonsäure noch in kleiner Menge eine zweibasische ungesättigte Säure, die aus Wasser in prachtvoll glänzenden Nadelbüscheln krystallisirt und den Schmp. 177° aufweist.

$C_{12}H_{12}O_4$. 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 be-schrieben und analytisch festgelegt, darunter das charakteristische Amid der Cycloheptancarbon-säure, $C_7H_{13} \cdot CO \cdot NH_2$. Wegen der durch-gehend 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 -Isophenylelessigsäure aufzuklären, welche aus Pseudophenylelessigester, dem Einwirkungs-product von Diazoessigester auf Benzol, entsteht; ihr Hexahydro-derivat giebt ein gesättigtes Amid, $C_7H_{13} \cdot CO \cdot NH_2$, das gleich zu-sammengesetzt und vielleicht identisch mit Cycloheptancarbon-säureamid sein konnte. Wie demnächst ausführlicher berichtet werden soll, ist diese Vermuthung richtig und die α -Isophenylelessigsäure eine Cyclo-

¹⁾ Ann. d. Chem. 282, 334.

²⁾ Diese Berichte 30, 1949.

heptatriëncarbonsäure, was von dem Einen von uns hypothetisch schon 1896 auf Grund von Oxydationsversuchen ausgesprochen wurde¹⁾.

In der letzten Mittheilung²⁾ haben wir ferner auf die grosse Aehnlichkeit zwischen unseren Cycloheptanderivaten und den sogenannten Aethylcyclopentanabkömmlingen hingewiesen, die Einhorn und Willstätter aus *p*-Methylendihydrobenzoesäure, einem Abbauprodukt von Tropinbasen, erhalten haben. In folgender Tabelle sind die jeweils isomeren Verbindungen neben einander gestellt:

	Einhorn und Willstätter, Ann. d. Chem. 280, 96 ff.	Buchner und Jacobi
$C_7H_{11}.CO_2H$	Aethylcyclopentencarbonsäure, Schmp. unscharf 47—50°	Suberencarbonsäure, Schmp. 51—53°
$C_7H_{11}.CO_2NH_2$	Aethylcyclopentencarbonsäureamid, Schmp. 134—135°	Suberencarbonsäureamid, Schmp. 125—126°
$C_7H_{13}.CO_2NH_2$	Aethylcyclopentancarbonsäureamid, Schmp. 194—195°	Suberancarbonsäureamid, Schmp. 194—195°
$C_7H_{12}Br.CO_2H$	Bromäthylcyclopentencarbonsäure, Schmp. 94°	Bromsuberancarbonsäure, Schmp. ca. 89—91°
$C_7H_{12}(OH).CO_2H$	Oxyäthylcyclopentencarbonsäure, Schmp. etwas über 70° ³⁾	Oxysuberancarbonsäure, Schmp. 79—80°

Zu dieser grossen Uebereinstimmung tritt noch, dass Derivate beider Reihen in *p*-Toluylsäure überzuführen sind. An der Identität der genannten Verbindungen ist daher nicht mehr zu zweifeln. Ein etwas beträchtlicher Unterschied in der Lage des Schmelzpunkts existirt nur bei den Amiden der Aethylcyclopentencarbonsäure⁴⁾ und der Suberencarbonsäure. Aber hierauf ist wohl um so weniger Werth zu legen, als Hr. R. Willstätter es offenbar für sehr möglich hält, dass seine Schmelzpunktsangabe um 8° zu hoch ausgefallen ist; wenigstens äusserst er im letzten Heft dieser Berichte⁵⁾ bezüglich der beiden Säuren: »Ich bin davon überzeugt, dass sich bei der angekündigten weiteren Untersuchung die volle Identität ergeben wird.«

Zu unserer Freude hat Hr. Willstätter mittlerweile auch auf Grund von Oxydationsversuchen seine Ansichten über Tropin und dessen Abbauprodukte völlig geändert und nunmehr überall Kohlenstoffsiebenringe zu Grunde gelegt. Hierdurch wird die frühere, kaum

¹⁾ Vergl. die Constitutionsformel, Verhandlungen der Ges. d. Naturforscher u. Aerzte 1896, II, 85.

²⁾ Diese Berichte 31, 399.

³⁾ Willstätter, Dissertation, München 1894, 99.

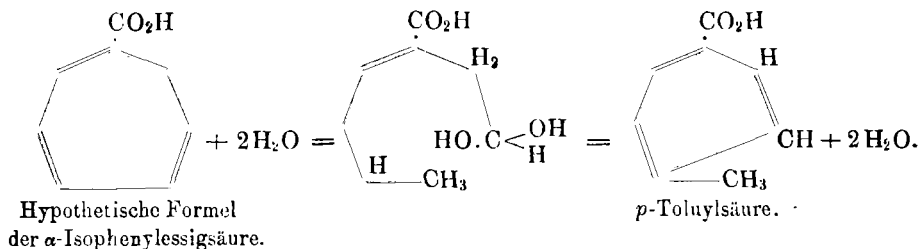
⁴⁾ Ein Druckfehler ist bei der Schmelzpunktsangabe von Willstätter ausgeschlossen, denn dieselbe findet sich dreimal in den Annalen und dreimal in seiner Dissertation.

⁵⁾ Diese Berichte 31, 1547.

durch Analogien zu stützende Annahme von Einhorn und Willstätter¹⁾), dass bei der Reduction der sogenannten *p*-Methylen-dihydrobenzoësäure durch Natriumamalgam in der Kälte ein Kohlenstoffring-system aufgespalten werde unter Bildung von Cyclopentanderivaten überflüssig. Die Existenz von Kohlenstoffsiebenringen steht auch nicht im Widerspruch mit von Baeyer's Spannungstheorie, denn die Ablenkung der Affinitätsaxen in diesem System beträgt nur $-9^{\circ}33'$, numerisch also nicht mehr, als im Tetramethylen ($+9^{\circ}44'$); das negative Vorzeichen des Spannungswinkels dürfte aber wohl kaum von grösserer Bedeutung für die Stabilität des Ringes sein, denn auch im Hexahydrobenzol ist der Ablenkungswinkel negativ ($-5^{\circ}16'$). Uebrigens hätten Einhorn und Willstätter schon bei ihrer ausführlichen Publication eine Identität zwischen der sogenannten Aethylcyclopentencarbonsäure (Schmp. unscharf $47-50^{\circ}$) und der gleich zusammengesetzten Suberencarbonsäure von Spiegel²⁾ (Schmp. $53-54^{\circ}$) vermuthen können, umsomehr da die zugehörigen gesättigten Oxyssäuren auch ähnlichen Schmelzpunkt zeigten³⁾.

Unzweifelhaft ist es also die einfachste Annahme, und auch Hr. Willstätter bekennt sich jetzt dazu, dass die fragliche *p*-Methylen-dihydrobenzoësäure überhaupt kein Brückenkohlenstoffatom, sondern einen siebengliedrigen Kohlenstoffring mit drei Doppelbindungen enthält, welcher durch Natriumamalgam einfach reducirt und schliesslich in Cycloheptancarbonsäure übergeführt, durch Bromwasserstoff aber zu *p*-Toluylsäure umgelagert wird.

Dieser letztere leichte Uebergang in parasubstituirte Benzolderivate scheint für die Carbonsäuren des siebengliedrigen Kohlenstoffringes charakteristisch zu sein. Der Eine von uns hat einen solchen zuerst bei der Oxydation von α -Isophenyllessigsäure zu Terephtalsäure angenommen und denselben auf der Naturforscherversammlung zu Frankfurt, 1896, wie folgt, formulirt⁴⁾:



¹⁾ Ann. d. Chem. **280**, 114, 126.

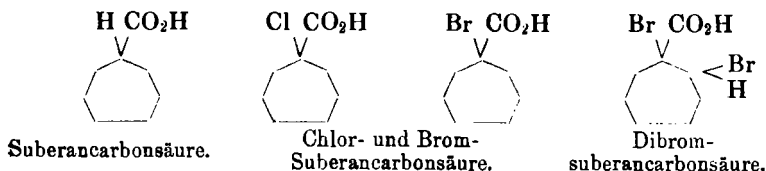
²⁾ Ann. d. Chem. **211**, 119.

³⁾ Willstätter, Dissertation, München 1894, S. 99: etwas über 70° ; Spiegel, Journ. chem. Soc. **39**, (1881), 541: $79-80^{\circ}$ (in den Ann. d. Chem. **211**, 119 ist irrtümlich $89-90^{\circ}$ angegeben).

⁴⁾ Verhandl. der Ges. d. Naturforscher und Aerzte 1897, II. 85.

In ähnlicher Weise liefert die Oxysuberancarbonsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure *p*-Toluylsäure¹⁾ und die α -Isophenyllessigsäure nach Versuchen, welche der Eine von uns unter Beihülfe von Hrn. Dr. W. Braren angestellt hat, mit Bromwasserstoff auf 100° erhitzt, dasselbe *p*-Toluylsäuredihydrobromid (Dibromtetrahydro-*p*-toluylsäure, Schmp. 153°), welches Einhorn, Tahara und Willstätter durch Bromwasserstoffanlagerung an sogenannte *p*-Methylen-dihydrobenzoësäure schon in der Kälte erhalten haben.

Es seien hier noch die Constitutionsformeln der unten beschriebenen Verbindungen neben einander gestellt:



Chlorsuberancarbonsäure (1-Chloreycloheptanmethylsäure).

Durch Erhitzen der Oxysuberancarbonsäure mit Salzsäure im Einschmelzrohr gelingt es, das Hydroxyl durch Chlor zu ersetzen²⁾. Bessere Ausbeute, bis zu 30 pCt. des Ausgangsmaterials, erhält man aber mittels Phosphorpentachlorid. Je 1 g Oxysuberancarbonsäure wird mit 3 g Phosphorpentachlorid erst schwach, schliesslich $\frac{1}{2}$ Stunde im kochenden Wasserbade erwärmt; das Chlorid der gechlorten Säure scheidet sich theilweise fest aus; nun wird in Eiswasser eingetragen und mehrmals kurz aufgekocht. Das erhaltene Oel erstarrt allmählich und bildet, aus 15-procentigem Sprit umkrystallisirt, farblose Blättchen, deren Schmelzpunkt unscharf bei 42–44° liegt.

Chlorbestimmung. $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 20.11. Gef. Cl 20.10.

Suberencarbonsäureamid (Δ^1 -Cycloheptenmethylsäureamid).

Die aus Chlorsuberancarbonsäure durch Kochen mit wässriger Natronlauge erhaltene Suberencarbonsäure wird von Phosphorpentachlorid schon in der Kälte lebhaft angegriffen. Das Product liefert beim Eintragen in wässriges concentrirtes Ammoniak eine krystallinische Ausscheidung, die in Aether ziemlich löslich ist und für die Analyse zweimal aus kochendem Wasser umkrystallisirt wurde. Die Substanz schmilzt unter kochendem Wasser und scheidet sich beim Abkühlen erst ölig aus, erstarrt aber dann zu krystallinischen Blättchen. Schmp. 125–126°. Giebt beim Verseifen mit Natronlauge

¹⁾ Diese Berichte 31, 400.

²⁾ Diese Berichte 31, 401.

und Ansäuern wieder Suberencarbonsäure zurück. Die Aufschlammung in Sodalösung wird von Permanganat momentan oxydirt.

$C_8H_{13}NO$. Ber. C 69.07, H 9.35, N 10.07.
Gef. » 68.95, » 9.45, » 10.26.

Suberencarbonsäurebibromid
(1.2-Dibromcycloheptanmethylsäure).

1 g Suberencarbonsäure wird in 1 g Eisessig und 2 g Ameisensäure gelöst und tropfenweise 1.2 g Brom eingetragen. Es tritt immer geringe Erwärmung und nach kurzer Zeit Entfärbung ein. Bromwasserstoffentwicklung ist nur spurenweise zu bemerken. Schliesslich scheidet sich das Reactionsproduct in farblosen, krystallinischen Massen aus, welche zweimal aus kochender Ameisensäure umkrystallisirt wurden. Schmilzt bei 135° unter geringer Braunfärbung. Löst sich in Soda unter Aufbrausen. Die Lösung entfärbt geringe Mengen von Permanganat fast augenblicklich, einen Tropfen aber erst nach einer Stunde. Die gesättigte Substanz dürfte demnach unter dem Einfluss der Soda allmählich Bromwasserstoff abspalten.

$C_8H_{12}Br_2O_2$. Ber. Br 53.33. Gef. Br 53.06, 53.18¹⁾.

Suberancarbonsäure (Cycloheptanmethylsäure).

Die Suberencarbonsäure wird in kochender Amylalkohollösung durch Natrium reducirt und das Product, in Soda gelöst, mit kleinen Mengen von Permanganat behandelt, bis die Farbe $\frac{1}{2}$ Stunde stehen bleibt. Man erhält so ein fettsäureähnlich, aber auch stechend riechendes Oel, welches zur Charakterisirung mittels Phosphorpentachlorid und concentrirtestem Ammoniak in das Amid übergeführt wurde.

Suberancarbonsäureamid. Scheidet sich aus viel kochendem Wasser, in dem es schwer löslich ist, in farblosen flachen Nadeln aus. Schmilzt bei $194-195^{\circ}$. In Sodalösung suspendirt, entfärbt es auch eine Spur Permanganat nicht.

$C_8H_{15}NO$. Ber. C 68.09, H 10.64, N 9.93.
Gef. » 68.00, » 10.92, » 10.25.

Bromsuberancarbonsäure (1-Bromcycloheptanmethylsäure).

Wird die Suberancarbonsäure nach der Volhard'schen Methode²⁾ mit Brom und Phosphor behandelt und das Reactionsproduct in siedendes Wasser eingetragen, so erhält man ein allmählich erstarren-

¹⁾ Diese Analysen hat Hr. Dr. W. Braren gütigst ausgeführt.

²⁾ Ann. d. Chem. 242, 141: vgl. auch Einhorn und Willstätter, ebendasselbst 280, 149.

des Oel. Aus kochender Ameisensäure fallen farblose Nadelchen aus, die, einmal umkrystallisirt, unscharf bei $89-91^{\circ}$ schmolzen und, in Soda gelöst, geringe Mengen von Permanganat, nicht aber einen Tropfen entfärbten. Eine weitere Reinigung musste wegen Substanzmangel unterbleiben.

$C_8H_{13}BrO_2$. Ber. Br 36.19. Gef. Br 36.17.

340. W. Muthmann und W. Nagel:

Zur Kenntniss der niedrigsten Oxydationsstufe des Molybdäns.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. August.)

Bei seinen Untersuchungen über die Halogenverbindungen des Molybdäns erhielt Blomstrand durch Erhitzen von Trichlorid resp. Tribromid im Kohlensäurestrom¹⁾ neben den Tetrahalogenverbindungen Körper, welche auf ein Molybdän zwei Halogenatome enthalten; es sind dies äusserst beständige Substanzen, die selbst von rauchender Salpetersäure sowie von Königswasser kaum angegriffen werden; die Chlorverbindung bildet ein gelbes, die Bromverbindung ein orangerothes, amorphes Pulver. Aus dem chemischen Verhalten dieser Substanzen schloss Blomstrand, dass denselben die dreifache Formel, also Mo_3Cl_6 resp. Mo_3Br_6 , zukomme und dass sie ein Radical von der Formel Mo_3Cl_4 resp. Mo_3Br_4 enthalten. Sie lösen sich nämlich in verdünnten Alkalien auf; aus diesen Lösungen erhält man beim Ansäuern Hydroxyde von der Zusammensetzung $Mo_3Cl_4(OH)_2$ und $Mo_3Br_4(OH)_2$, die in Salpetersäure löslich sind und in dieser Lösung mit Silbernitrat keine Chlorreaction geben. Einige Salze: $Mo_3Cl_4Br_2$, $Mo_3Cl_4CrO_4$ und andere wurden ebenfalls dargestellt²⁾. Blomstrand benannte bekanntlich seine Körper Chloromolybdänchlorid, Chloromolybdänbromid u. s. w.

Später haben Liechti und Kempe³⁾ eine Untersuchung über die Chlorverbindungen des Molybdäns ausgeführt und bei dieser Gelegenheit den gelben Körper ebenfalls erhalten; sie geben ihm aber die Formel $MoCl_2$ und nennen ihn Molybdändichlorid; dieser letzteren Angabe ist es wohl zuzuschreiben, dass in den meisten Lehrbüchern

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 71, 449; 77, 83 und 82, 433.

²⁾ Atterberg, diese Berichte 6, 1464.

³⁾ Ann. d. Chem. 169, 344.