

429. **Richard Willstätter: Abbau des Egonins zum Suberon.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. October.)

Zur Geschichte des Nachweises des Kohlenstoffsiebenringes in den Alkaloïden der Tropingruppe und deren stickstofffreien Spaltungsproducten.

Durch Spaltung der Jodmethylate von Egonin und Anhydroegonin hat A. Einhorn<sup>1)</sup> in Gemeinschaft mit Y. Tahara, A. Friedländer und R. Willstätter drei Carbonsäuren von der empirischen Formel  $C_8H_8O_2$  dargestellt, die als *p*-Methylendihydrobenzoësäuren, in neuerer Zeit als Tropilidencarbonsäuren<sup>2)</sup> bezeichnet wurden; ein ähnliches, aber um zwei Wasserstoffatome reicheres Abbauprodukt, die Hydrotropilidencarbonsäure<sup>3)</sup>, habe ich im vorigen Jahre durch erschöpfende Methylierung von Hydroegonin gewonnen. Die Natur dieser Spaltungssäuren ist im Laufe dieses Jahres aufgeklärt worden; dabei traten dieselben in einen intimen Zusammenhang mit den Isophenylessigsäuren, welche E. Buchner<sup>4)</sup> als Umwandlungsprodukte der von ihm und Th. Curtius<sup>5)</sup> bei der Einwirkung von Diazoessigester auf Benzol erhaltenen Pseudophenylessigsäure aufgefunden hat. Die letzten Abhandlungen von E. Buchner<sup>6)</sup>, Buchner und A. Jacobi, Buchner und F. Lingg, veranlassen mich dazu, einen kurzen Rückblick auf die Ermittelung des Cycloheptanringes in den Alkaloïden Atropin und Cocain und in ihren stickstofffreien Abbauprodukten zu veröffentlichen.

Die ersten Bemerkungen über die Aehnlichkeit zwischen den *p*-Methylendihydrobenzoësäuren und den isomeren Säuren Buchner's und über die Analogie in dem Verhalten bei der Reduction äusserte ich in der Discussion nach dem Vortrag E. Buchner's »Ueber Pseudophenylessigester« auf der Frankfurter Naturforscherversammlung (1896). Hierauf folgte erst im März dieses Jahres in einer Mittheilung von E. Buchner und A. Jacobi<sup>7)</sup> »Ueber Derivate des

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 324 und 1482; diese Berichte 27, 2823 und Ann. d. Chem. 280, 96.

<sup>2)</sup> cfr. R. Willstätter, diese Berichte 31, 1546.

<sup>3)</sup> R. Willstätter, diese Berichte 30, 702.

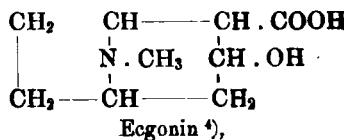
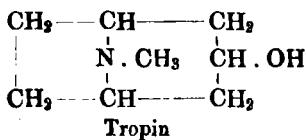
<sup>4)</sup> Diese Berichte 29, 106; 30, 632. E. Buchner und F. Lingg, diese Berichte 31, 402 und 2247. Siehe auch Verhandlungen d. Gesellsch. d. Naturforscher u. Aerzte 1896, II, 85.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 18, 2377. <sup>6)</sup> Diese Berichte 31, 2004, 2241, 2247.

<sup>7)</sup> Diese Berichte 31, 399.

Cycloheptans« eine Notiz, welche auf die grosse Aehnlichkeit der von Einhorn und mir<sup>1)</sup> durch Reduction von *p*-Methyleudihydrobenzoësäure dargestellten sogen.  $\Delta^1$ -Aethyleclopentencarbonsäure mit der  $\Delta^1$ -Suberencarbonsäure von A. Spiegel<sup>2)</sup> hinweist; die genannten Autoren kommen aber auf Grund einer Schmelzpunktsdifferenz bei den Amiden zu dem Schluss, dass die Säuren doch nicht identisch zu sein scheinen, wie ja auch Einhorn und ich die Säuren für verschieden gehalten hatten. Da wir übrigens in unserer Untersuchung über die *p*-Methylenhydrobenzoësäure genöthigt waren, in dieser Substanz und in ihren Reductionsproducten verschiedenartig constituirte Verbindungen anzunehmen, so hätte sich auch aus der Identität der angeführten Säuren keine positive Folgerung hinsichtlich der Constitution des Ausgangsmaterials ergeben können.

Einige Monate nach dem Erscheinen der citirten Mittheilung von Buchner und Jacobi habe ich eine Arbeit<sup>3)</sup> »Ueber die Constitution der Spaltungsproducte von Atropin und Cocaïn« veröffentlicht, worin ich durch den stufenweisen Abbau der bei der Oxydation von Tropin und von Ecgonin entstehenden Tropinsäure zur normalen Pimelinsäure den Nachweis führte, dass die Alkaloïde der Tropin- und Ecgonin-Gruppe die unverzweigte Kette dieser aliphatischen Dicarbonsäure in Form des Kohlenstoffsiebenringes enthalten und dass diesen Pflanzenbasen ein cyclisches System eigenthümlich ist, welches die Combination von *N*-Methylpyrrolidin und *N*-Methylpiperidin aufweist. Aus dieser neuen Constitutionsauffassung, die in nachstehenden Structurformeln für Tropin und Ecgonin Ausdruck gefunden hat:



leitete ich den nothwendigen Schluss ab, dass in zahlreichen, auf glatten Wegen entstehenden Abbauproducten dieser Alkaloïde ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Ketone und Carbonsäuren des Cycloheptans vorliegen, dass z. B. Tropiliden und Hydrotropiliden: Cycloheptatrien und Cycloheptadien, Hydrotropilidencarbonsäure: Cyclohepta-

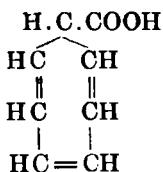
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 280, 136.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 211, 119.

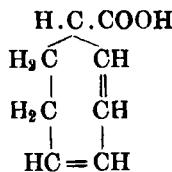
<sup>3)</sup> Diese Berichte 81, 1534.

<sup>4)</sup> Die in dieser Formel des Ecgonins angenommene Stellung von Carboxyl und Hydroxyl wurde durch eine gemeinschaftlich mit Hrn. Wilhelm Müller ausgeführte Untersuchung ermittelt, welche demnächst veröffentlicht werden soll.

diēncarbonsäure und die *p*-Methylendihydrobenzoësäuren: Cycloheptatriencarbonsäuren sind, entsprechend den Formeln:



*p*-Methylendihydrobenzoësäure



Hydrotropilidencarbonsäure.

Da somit der Annahme einer isolirten oder einer brückenartig gebundenen Methylengruppe in der *p*-Methylendihydrobenzoësäure alle Voraussetzungen entzogen waren, wurde auch die früher von Einhorn und mir gegebene Interpretation ihrer Reductionsproducte hinfällig: ich sprach nun die naheliegende Folgerung aus, dass auch diese Hydrosäuren (»Aethylcyclopentancarbonsäuren«) den Kohlenstoffsiebenring enthalten.

Endlich machte ich gleichzeitig darauf aufmerksam, dass eine von Buchner als  $\beta$ -Isophenyllessigsäure beschriebene Substanz überraschend ähnlich und vermutlich identisch sei mit der schon früher eingehend untersuchten Spaltungssäure des Ecgonins.

Um für diese Anschauungen eine endgültige Bestätigung zu erbringen, schien es mir erforderlich, den Cycloheptanring aus einem der angeführten Alkaloide auf möglichst glatte Weise herauszuschälen und in einen ganz genau bekannten Abkömmling überzuführen: dieses Ziel habe ich erreicht durch den Abbau des Ecgonins zum Suberon, und eine Mittheilung darüber in einem Vortrag »Ueber die Constitution des Ecgonins« auf der Naturforscherversammlung zu Düsseldorf (Sept. 1898) veröffentlicht<sup>1)</sup>. Durch diesen Abbau war ein directer Beweis für die Structur des Tropanmoleküls und für die Constitution der ungesättigten Spaltungssäuren des Ecgonins gegeben.

Fast zu derselben Zeit erschienen in dem Ferienheft der »Berichte« drei Abhandlungen von E. Buchner<sup>2)</sup>, zum Theil gemeinsam mit A. Jacobi und F. Lingg, über Derivate des Cycloheptans, über Pseudophenyllessigsäure und  $\beta$ -Isophenyllessigsäure.

In der ersten von diesen sprechen sich auch Buchner und Jacobi für meine Auffassung von der *p*-Methylendihydrobenzoësäure und den sogen. Aethylcyclopentancarbonsäuren aus. Die Bemerkung, welche Buchner und Jacobi bei dieser Gelegenheit machen, dass Einhorn und ich bei der Aehnlichkeit der Schmelzpunkte von Suberencarbonsäure und der sogen. Aethylcyclopentencarbonsäure die Identität früher hätten vermuten können, halte ich für unzutreffend.

<sup>1)</sup> cfr. Chemiker-Zeitung, Cöthen 1898, S. 836.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 2004, 2241 und 2247.

Hatten doch Einhorn und ich auch gleichzeitig Isomere mit genau den nämlichen Schmelzpunkten in der Hydro-*m*-toluylsäurerreihe beobachtet<sup>1)</sup>: die  $\Delta^1$ -Tetrahydro-*m*-toluylsäure und eine zugehörige  $\alpha$ -Bromhexahydrosäure stimmen in dieser Hinsicht völlig überein mit  $\Delta^1$ -Suberencarbonsäure und der entsprechenden, gesättigten,  $\alpha$ -bromirten Säure. Uebrigens war bei allen früheren Arbeiten die richtige Interpretation eben wesentlich erschwert dadurch, dass man von der für zuverlässig gehaltenen Anschauung Merling's ausging, wonach die Verbindungen der Tropingruppe den Hydrobenzolring enthalten sollten.

In einer zweiten von den citirten Abhandlungen bestätigten Buchner und Lingg die früher übersehene Identität ihrer  $\beta$ -Isophenylsäure mit der bei 55° schmelzenden Spaltungssäure des Egonins (von Einhorn und Friedländer) und führen das von Einhorn und mir<sup>2)</sup> mit Hülfe von alkoholischem Kali aus dieser Säure dargestellte flüssige Isomere nochmals unter der Bezeichnung  $\gamma$ -Isophenylsäure in die Litteratur ein.

Endlich kommt E. Buchner in der dritten Mittheilung zu der Schlussfolgerung, dass seine Isophenylsäuren ebenso wie nach meiner Untersuchung die Spaltungssäuren des Anhydroecgonins und Egonins Cycloheptatriencarbonsäuren sind, und bespricht im Zusammenhang mit den Isophenylsäuren eingehend die Constitution der drei *p*-Methylendihydrobenzoësäuren, deren gründliche Erörterung ich mir bis zur Vollendung der vorliegenden Arbeit aufgespart hatte.

#### Ueberführung von Hydroecgonin in Suberon.

Als ich den Abbau des Egonins zum Suberon in Angriff nahm, ergab sich der Weg dafür aus meiner Anschauung über die Natur der stickstofffreien Spaltungsproducte des Egonins und Tropins, welche beinahe ausschliesslich durch Spaltung von Jodmethylaten entstehen. Besonders leicht tritt der Zerfall unter Abspaltung von Dimethylamin ein bei den Jodmethylaten der Ecgonin- und Anhydroecgonin-Ester; aber gerade bei diesen Verbindungen entspricht die Reaction nicht dem normalen Verlauf der erschöpfenden Methylierung cyclischer Basen. Aus diesem Grunde habe ich das weit mühsamere Verfahren vorgezogen, von der Stammsubstanz der Ecgoningruppe auszugehen, dem Hydroecgoninid ( $C_9H_{15}NO_2$ ), das ich im vorigen Jahre durch Reduction von Anhydroecgonin dargestellt und mit Hülfe der hier völlig normal wie beim *N*-Methylpiperidin nach A. W. Hofmann verlaufenden erschöpfenden Methylierung in eine ungesättigte Carbonsäure von der Zusammensetzung  $C_7H_9 \cdot CO_2H$ , die Hydro-tropilidencarbonsäure, übergeführt habe<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 280, 106 und R. Willstätter, Inaugural-Dissertation München 1894, p. 114.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2827.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 702.

Bei der Reduction mit Natrium in äthylalkoholischer Lösung nimmt nun letztere Säure vier Atome Wasserstoff auf unter Bildung der nämlichen gesättigten Carbonsäure  $C_7H_{13} \cdot CO_2H$ , welche A. Einhorn und ich<sup>1)</sup> durch Hydrirung der Tropilidencarbonsäuren erhalten haben; es bestätigt sich somit, dass letztere sowie die Hydrotropiliden-carbonsäure dasselbe Kohlenstoffskelett enthalten.

Aus der gesättigten Hydrosäure entsteht, wie bereits von Einhorn und mir gezeigt worden, nach der Bromirungsmethode von Hell-Volhard-Zelinsky ein  $\alpha$ -Bromderivat, welches mir nun bei der Behandlung mit Barytwasser ein Gemenge zweier Säuren lieferte, und zwar einer durch Abspaltung von Bromwasserstoff gebildeten ungesättigten (A<sup>1</sup>) Säure  $C_7H_{11} \cdot CO_2H$  und der durch Substitution von Hydroxyl an Stelle des Bromatoms derivirenden  $\alpha$ -Oxysäure  $C_7H_{12}(OH) \cdot CO_2H$ . Die Oxysäure habe ich mit Hülfe der Methode Adolf von Baeyer's<sup>2)</sup>, nämlich durch Oxydation mit Bleisuperoxyd, glatt überführen können in das gesättigte cyclische Keton von der Formel  $C_7H_{12}O$ , das sich beim directen Vergleich aller Eigenschaften, mehrerer charakteristischer Derivate und bei der Oxydation mittels Salpetersäure zu normaler Pimelinsäure als identisch mit dem Cycloheptanon aus Korksäure, dem Suberon, erwies. (Die Constitution des Suberons ist bekanntlich durch die Untersuchungen von J. Wislicenus und H. Mager<sup>3)</sup>, sowie von W. Markownikoff<sup>4)</sup> einwandfrei festgestellt.)

Es ist zwar eine lange Reihe von Umwandlungen, die vom Cocain zum Suberon geführt haben, allein man bedarf nur genau controllirter, glatter Reactionen, welche die sichere Folgerung erlauben, dass das Ecgonin und die übrigen Alkaloide der Tropangruppe Derivate des Cycloheptans mit der Brücke  $N \cdot CH_3$  sind.

Der Abbau dieser Verbindungen zur normalen Pimelinsäure ist nun auf doppelte Weise durchgeführt worden: einmal durch Sprengung des Siebenringes, Eliminirung des Stickstoffs aus dem entstehenden Pyrrolidinderivat und Sättigung der Kohlenstoffkette und nach der zweiten Methode durch Ausschaltung des Stickstoffs, Sättigung des Cycloheptanrings und Sprengung desselben.

#### Ueber die stickstofffreien Spaltungssäuren des Ecgonins, Anhydroecgonins und Hydroecgonidins.

Es ist sichergestellt, dass der Reihe des Cycloheptans die im Folgenden angeführten acht Carbonsäuren angehören, welche aus Ecgonin gewonnen wurden, und zwar drei Isomere  $C_7H_7 \cdot CO_2H$ , eine Säure

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 280, 140.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 1909; siehe auch A. v. Baeyer, diese Berichte 30, 1962, sowie A. v. Baeyer und H. v. Liebig, diese Berichte 31, 2106.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 275, 361.

<sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 49, 409.

$C_7H_9 \cdot CO_2H$ , drei Isomere von der Zusammensetzung  $C_7H_{11} \cdot CO_2H$  und die gesättigte Säure  $C_7H_{13} \cdot CO_2H$ .

Die letztere (Sdp. 245—248° uncorr., Schmp. des Amids 195°) stellt das Endprodukt der Reduction mehrerer Tropolidencarbonsäuren und der Hydrotropolidencarbonsäure dar; sie war von Einhorn und mir (Ann. d. Chem. 280, 140) als (1.4)-Aethylcyclopentancarbonsäure bezeichnet worden, ist aber identisch mit Cycloheptancarbonsäure, welche A. Spiegel<sup>1)</sup> zuerst dargestellt, aber nicht genauer beschrieben hat.

Die Säuren mit einer Doppelbindung, Cycloheptencarbonsäuren, sind in der citirten Abhandlung angeführt als:  $\Gamma^{\alpha}\text{-}\mathcal{A}^2$  und  $\Gamma^{\beta}\text{-}\mathcal{A}^2$  und  $\mathcal{A}^1\text{-Aethylcyclopentencarbonsäure}$  (Ann. d. Chem. 280, 126, 134, 136). Eine derselben (Schmp. 50°, Schmp. des Amids 134—135°) ist identisch mit der Suberencarbonsäure von A. Spiegel und enthält die Doppelbindung in  $\mathcal{A}^1$ ; für die beiden übrigen (charakterisiert durch die Schmp. 158° bzw. 185° der Amide) kann der Ort der Aethylenbindung nicht angegeben werden.

Von den acht möglichen Cycloheptadienkarbonsäuren ist eine die Hydrotropolidencarbonsäure (Schmp. 74—75°), welche ich durch erschöpfende Methylierung von Hydroecgonidin gewonnen habe; auch hier ist die Stellung der Doppelbindungen unbekannt.

Endlich liegen in den *p*-Methylendihydrobenzoësäuren oder Tropolidencarbonsäuren drei von den vier möglichen Cycloheptatrienkarbonsäuren vor; auch hier halte ich den Ort der Olefinbindungen für nicht sicher bekannt und möchte deshalb die Isomeren nach dem Vorschlag von E. Buchner unterscheiden als:

$\beta$ -Säure vom Schmp. 55° (Schmp. des Amids 101°); von Einhorn und Friedländer aus Ecgonin dargestellt;

$\gamma$ -Säure, flüssig (Schmp. des Amids 90°); von Einhorn und Willstätter aus den Isomeren mit alkoholischem Kali gewonnen;

$\delta$ -Säure vom Schmp. 32° (Schmp. des Amids 125.5°); von Einhorn und Tahara aus Anhydroecgonin bereitet.

Die letzte von den vier möglichen Cycloheptatrienkarbonsäuren ist in Buchner's  $\alpha$ -Isophenylessigsäure vom Schmp. 71° gegeben; die  $\beta$ -Isophenylessigsäure (55°) von Buchner und Lingg<sup>2)</sup> und die flüssige  $\gamma$ -Isophenylessigsäure derselben Autoren<sup>3)</sup> sind, wie ich übereinstimmend mit E. Buchner für erwiesen halte, identisch mit den hier mit  $\beta$  und  $\gamma$  bezeichneten Spaltungssäuren aus Ecgonin.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 211, 117; cfr. E. Buchner und A. Jacobi, diese Berichte 31, 2007.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 211, 119; cfr. E. Buchner und A. Jacobi, diese Berichte 31, 2008.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 31, 402.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 31, 2249.

Wenn somit die Constitution der Tropilidencarbonsäuren und der Hydrotropilidencarbonsäure aufgeklärt ist, so wird es auch keinem Zweifel mehr unterliegen, dass die entsprechenden Abbauprodukte der Tropinbasen analog constituiert sind, dass also gemäss der kürzlich von mir geäusserten Ansicht die Kohlenwasserstoffe Tropiliden ( $C_7H_8$ ) und Hydrotropiliden ( $C_7H_{10}$ ) als Cycloheptatrien und Cycloheptadien aufzufassen sind.

#### Experimentelles.

##### Reduction der Hydrotropilidencarbonsäure zu Cycloheptancarbonsäure.

Die als Ausgangsmaterial für diese Untersuchung dienende Hydrotropilidencarbonsäure wurde durch erschöpfende Methylierung des Hydroecgonidinäthylesters nach dem im vorigen Jahre mitgetheilten Verfahren<sup>1)</sup> dargestellt. Zur Erzielung einer guten Ausbeute der Spaltungssäure war es vortheilhaft, die Zersetzung des Methylhydroecgonidinesterjodmethylats mit 50-prozentiger Natronlauge in kleinen Portionen (von etwa  $1/2$  g) auszuführen; so erhielt ich aus je 10 g Hydroecgonidin 3 g Hydrotropilidencarbonsäure. Die ungesättigte Säure wurde vor der weiteren Verarbeitung durch zweimaliges Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt; sie bildete farblose Nadeln vom Schmp. 74—75°.

Die Reduction der Hydrotropilidencarbonsäure lässt sich mit Hölfe von Natrium am leichtesten in amyalkoholischer Lösung ausführen; da indessen die so gewonnene Hydrosäure gewöhnlich eine Verunreinigung durch Isovaleriansäure zeigt, habe ich es vorgezogen, in äthylalkoholischer Lösung zu reduciren, und zwar unter diesen Umständen mit grossem Ueberschuss von Natrium.

Je 5 g Hydrotropilidencarbonsäure wurden in 300 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit 75 g Natrium bearbeitet und die Reduction unter allmählichem Zusatz von weiteren 350 ccm Alkohol zu Ende geführt. Das isolirte Reductionsproduct habe ich ein zweites Mal der gleichen Behandlung unterworfen und die wieder in Freiheit gesetzte Säure, die noch einen geringen Anteil ungesättigter Verbindung enthielt, von dieser Beimengung nach der Methode A. von Baeyer's mit Hölfe von Kaliumpermanganat befreit. Nach dieser Behandlung war die gesättigte Hydrosäure rein; sie erwies sich bei directem Vergleich mit dem aus Tropilidencarbonsäure vom Schmp. 32° von Einhorn und mir dargestellten Reductionsproduct als identisch, was insbesondere die Untersuchung des charakteristischen Amids erkennen liess.

Das Cycloheptancarbonsäureamid wurde durch Behandlung der Säure mit Phosphorpentachlorid und Eintragen des Gemenges

<sup>1)</sup> R. Willstätter, diese Berichte 30, 702.

von Säurechlorid und Phosphoroxychlorid in kaltes, concentrirtes, wässriges Ammoniak dargestellt und mehrmals aus verdünntem Weingeist umkristallisiert. Es bildete krystallwasserfreie, farblose, lebhaft glänzende, flache Nadeln, die bei 195° schmelzen, gleichzeitig mit einer Probe des Einhorn-Willstätter'schen Amids<sup>1</sup>). Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, auch in warmem ziemlich schwer, in Alkohol leicht löslich.

0.2103 g Sbst.: 0.5229 g CO<sub>2</sub>, 0.2021 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>ON. Ber. C 68.09, H 10.64.

Gef. » 67.81, » 10.68.

*α*-Bromcycloheptancarbonsäure, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>Br · CO<sub>2</sub>H.

Diese bereits von Einhorn und mir<sup>2)</sup> beschriebene und neuerdings auch von Buchner und Jacobi<sup>3)</sup> untersuchte Verbindung wurde nach der Volhard'schen Methode dargestellt und vor der weiteren Verwendung dreimal aus concentrirter Ameisensäure umkristallisiert. Farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 93—94°. (Nach Buchner und Jacobi Schmp. 89—91° der einmal umkristallisierten Substanz.)

0.1987 g Sbst.: 0.1682 g AgBr.

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>Br. Ber. Br 36.20. Gef. Br 36.02.

*α*-Oxycycloheptancarbonsäure, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>(OH) · CO<sub>2</sub>H.

In der citirten Arbeit über die *p*-Methylendihydrobenzoësäure wurde eine zur Analyse nicht ausreichende Menge dieser *α*-Oxysäure<sup>4)</sup> in unreinem Zustande mit Hülfe von alkoholischem Kali aus der gebromten Säure erhalten. Die Darstellung der Oxysäure in guter Ausbeute und in reinem Zustande aus der *α*-Bromsäure bot Schwierigkeiten; bei zahlreichen Versuchen erwies sich die Einwirkung von kochendem Barytwasser als das vortheilhafteste Verfahren; doch hängt auch hierbei die Ausbeute wesentlich von der Concentration der Lösung und der Dauer des Erwärmens ab. Neben der gesättigten Oxysäure entstand regelmässig in beträchtlicher Menge die *Δ*<sup>1</sup>-Cycloheptencarbonsäure.

Je 2 g Bromcycloheptancarbonsäure habe ich mit 3 g Baryhydrat und 10 g Wasser  $\frac{3}{4}$  Stunden lang unter Rückfluss gekocht, das ausgeschiedene Barytsalz alsdann abgesaugt und mit ziemlich viel Wasser

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 280, 146. <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 280, 149.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 31, 2008.

<sup>4)</sup> R. Willstätter, Inauguraldissertation, München 1894, pag. 99. Der l. c. von mir notirte Schmelzpunkt dieser Substanz sollte nicht, wie es von Seiten der Hrn. Buchner und Jacobi geschieht, mit dem von Spiegel angegebenen Schmelzpunkt der reinen Verbindung verglichen werden, ohne Erwähnung, dass sich meine Angabe ausdrücklich auf ein ungereinigtes, zur Analyse nicht ausreichendes Rohproduct bezog.

ausgewaschen. Das nicht ganz reine Salz der Oxysäure wurde mit der genau erforderlichen Menge Schwefelsäure zersetzt und die vom Baryumsulfat sowie von einem geringen Quantum beigemengter, schwer löslicher Säure abfiltrirte Lösung über Schwefelsäure eingedunstet. Die Oxy-cycloheptancarbonsäure hinterblieb in Form farbloser, schmaler, sechseckiger Täfelchen und wurde durch zweimaliges Umkristallisiren aus möglichst wenig Wasser gereinigt. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; im Vacuum über Schwefelsäure vom Krystallwasser ( $\frac{1}{2}$  Mol.) befreit, schmilzt sie, wie A. Spiegel<sup>1)</sup> angiebt, bei  $79^\circ$  (vorher erweichend).

Wasserbestimmung. 0.2104 g Subst.: 0.0120 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  5.39. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  5.70.

Analyse. 0.1832 g Sbst.: 0.4603 g  $\text{CO}_2$ , 0.1497 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ . Ber. C 60.76, H 8.87.

Gef. » 60.49, » 9.08.

Die Oxysäure entwickelt beim Uebergießen mit concentrirter Schwefelsäure Kohlensäure, mit Bleisuperoxyd oder mit Beckmannscher Bromsäuremischung liefert sie Suheron.

#### $\mathcal{A}^1$ -Cycloheptencarbonsäure, $\text{C}_7\text{H}_{11} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Diese Säure findet sich gelegentlich der Darstellung der  $\alpha$ -Oxysäure in den Laugen und im Waschwasser des abfiltrirten schwer löslichen Baryumsalzes und scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure zur kalten, verdünnten Lösung sofort in farblosen, krystallinischen Flocken aus (ca. 0.4 g aus 2 g Bromcycloheptancarbonsäure). Wiederholt aus verdünntem Weingeist umkristallisirt, bildet die ungesättigte Säure unscharf begrenzte, glänzende Blättchen, welche bei  $49-51^\circ$  schmelzen (zuvor erweichend) (Schmp. nach Spiegel 53-54°, nach Buchner und Jacobi 51-53°).

Die  $\mathcal{A}^1$ -Cycloheptencarbonsäure stimmte in jeder Hinsicht überein mit der von Einhorn und mir unter der Bezeichnung  $\mathcal{A}^1$ -Aethylcyclopentencarbonsäure beschriebenen Substanz, was sich insbesondere bei dem Vergleich der Amide erwies.

Das Amid wurde mit Hülfe von Fünffachchlorphosphor und concentrirtem Ammoniak dargestellt und aus sehr verdünntem Alkohol umkristallisirt. Es bildet seidenglänzende Blättchen, die beim Erwärmen mit Wasser schmelzen. Nach einmaligem Umkristallisiren schmolz das Amid bei  $128-129^\circ$ , nach zweimaligem bei  $130-131^\circ$  (im Vacuum getrocknet); leider reichte die Substanz nicht zu weiterer Reinigung aus. Einhorn und ich<sup>2)</sup> hatten den Schmp. 134-135°

<sup>1)</sup> Journ. chem. soc. 39, (1881) 541; cfr. E. Buchner, diese Berichte 30, 1950.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 280, 139.

bei viermal umkristallisirter Substanz gefunden; Buchner und Jacob<sup>1)</sup> geben unter wiederholter Betonung der Differenz 125—126° an; im Uebrigen ist die Uebereinstimmung der Eigenschaften eine vollkommene.

$C_6H_{13}ON$ . 0.1194 g Sbst.: 0.3012 g  $CO_2$ , 0.1006 g  $H_2O$ .  
Ber. C 69.07, H 9.35. Gef. C 68.80, H 9.36.

Suberon,  $C_7H_{12}O$ .

Zur Darstellung des Ketons aus der  $\alpha$ -Bromcycloheptancarbon-säure war es unnöthig, die  $\alpha$ -Oxysäure zu isoliren; vielmehr habe ich nach der Behandlung mit Barytwasser das schwer lösliche Baryum-salz der Oxysäure von dem leichter löslichen der ungesättigten Säure getrennt und direct mit Bleisperoxyd nach dem v. Baeyer'schen Verfahren oxydiert. Das Barytsalz wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, Wasserdampf durchgeleitet und in kleinen Portionen Bleisperoxyd (das Anderthalbfache der berechneten Menge) einge-tragen, welches jedesmal unter lebhafter Kohlensäureentbindung ein-wirkte. Das Keton destillirte zusammen mit einer unbeträchtlichen Menge ungesättigter Säure mit dem Wasserdampf über, während eine ziemlich geringe Quantität nicht näher untersuchter, schwer löslicher Säure zurückblieb. Das Suberon habe ich aus dem Destillat durch Zusatz von kohlensaurem Kalium abgeschieden, mit Aether extrahirt und durch Eiudunsten und Trocknen über frisch geglühter Pottasche in reinem Zustand und in einer Ausbeute von über 40 pCt. der Theorie (1.6 g aus 7.5 g bromirter Säure) isolirt.

Das durch den Abbau des Ecgonins gewonnene Suberon unter-scheidet sich von einem zum Vergleich aus dem Calciumsalz der Kork-säure dargestellten Präparate nur durch seine grössere Reinheit, die sich z. B. in der Farblosigkeit und in dem angenehmen, intensiven, pfefferminzartigen Geruch äussert. Es destillirt bei genau der nämlichen Temperatur wie das Controllpräparat, nämlich bei 178.5—179.5° (corr.), was mit der Beobachtung von Markownikoff<sup>2)</sup> (178—179° bei 750 mm) in Einklang steht. Es ist leichter als Wasser und darin schwer löslich, aber nicht unlöslich, leichter löslich in Säuren, z. B. ziemlich leicht in der bei der Oxydation zu Pimelinsäure angewandten Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.3.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 400 und 2007. Aus meiner Bemerkung über die wahrscheinliche Identität mit Suberencarbonsäure schliessen die HH. Buchner und Jacob<sup>i</sup>, ich hielte es offenbar für sehr möglich, dass meine Schmelzpunktangabe um 8° zu hoch aus gefallen sei. Mir scheint aber in meiner damaligen Bemerkung durchaus nicht zu liegen, dass ich meinen Schmelzpunkt für den unrichtigen halte.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 49, 413.

0.1502 g Sbst.: 0.4115 g CO<sub>2</sub>, 0.1471 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 75.00, H 10.71. Gef. C 74.72, H 10.88.

Um die Identität des Ketons, das sich übrigens von den Isomeren, z. B. von den Methylcyclohexanonen, augenfällig unterscheidet, mit Cycloheptanon völlig sicher zu stellen, wurden mehrere charakteristische Derivate verglichen.

Die nach der Vorschrift von O. Wallach<sup>1)</sup> mit Hülfe von Natriumalkoholat dargestellte Dibenzalverbindung krystallisierte, wie Wallach sie beschreibt, aus Holzgeist in fast farblosen Prismen und Nadeln vom Schmp. 107—108°.

Das Semicarbazone schied sich aus Methylalkohol, worin es in der Wärme sehr leicht, auch in der Kälte nicht unbeträchtlich löslich ist, in farblosen, oft sechseitigen, Blättchen und Täfelchen aus, die bei 163—164° schmolzen. (Uebereinstimmend mit der Angabe von Wallach<sup>2)</sup>.)

0.1845 g Sbst.: 42.1 ccm N (15°, 714 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. N 24.85. Gef. N 25.08.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure lieferte mir das Keton ein Oxydationsproduct, welches, mit Hülfe seines Calciumsalzes und durch Umkrystallisiren aus Wasser und aus Benzol gereinigt, den Schmp. 104—105° und alle Merkmale der normalen Pimelinsäure aufwies.

Titration. 0.1225 g neutralisierten 15.4 ccm 1/10-Normalkali; berechn. für C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>(COOH)<sub>2</sub>: 15.3 ccm.

#### 430. A. Ladenburg: Ueber das Ozon.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bekanntlich bildet die Existenz des Ozons und ganz speciell seine Beziehungen zum Sauerstoff, d. h. seine Dichtigkeit auf Sauerstoff bezogen, eines der wichtigsten Argumente für die ganze Molekulartheorie, und es erschien mir daher schon lange erstrebenswerth, neue experimentelle Daten für die Dichtigkeit des Ozons beizubringen.

Freilich hat schon vor mehr als 30 Jahren Soret<sup>3)</sup> durch zwei Versuchsreihen, die mit Recht berühmt sind, das Verhältniss der Dichtigkeiten zwischen Ozon und Sauerstoff zu 1.5 bestimmt, allein da das zu diesen Versuchen benutzte Ozon-Sauerstoff-Gemisch an Ozon sehr arm war (etwa 5 pCt.), so sind die Resultate, trotz der Sorgfalt, mit der die Versuche ausgeführt wurden und trotz der angewandten genialen Methoden doch nicht über jeden Zweifel erhaben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1600. <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 289, 346.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 138, 45 u. Suppl. V, 148.