

in Wasser aber unlöslich ist. Niemals habe ich aber eine Spur von Polyoxymethylen im Erhitzungsrohre aufgefunden. Bei den Versuchen der Hrn. Menschutkin und Wolkoff hat sich Oxy-methylen im Erhitzungsrohre abgesetzt; sie glauben daher, dass ich das flüchtige Oxymethylen mit Kohle verwechselt habe. Die HHrn. Menschutkin und Wolkoff erklären die Bildung des Oxymethylens bei ihren Versuchen durch die Beimischung der Luft zum erhitzten Trimethylen. Natürlich trage ich Sorge, das Trimethylen möglichst luftfrei zu bekommen, und verdränge die Luft im Erhitzungsrohre mit Trimethylen vor dem Erhitzen.

Ich glaube, dass die Verschiedenheit meiner Resultate von denen der HHrn. Menschutkin und Wolkoff hauptsächlich von dem verschiedenen Grade der Erhitzung des Trimethylens abhängt. Da ich die Temperatur, bis zu welcher das Gas erhitzt wird, nicht bestimmen kann, so gebe ich hier einige Dimensionen an, die bei der Wiederholung meiner Versuche als Anhaltspunkte und Fingerzeige dienen können: Der Ofen ist 50 cm lang, die beiderseits ausgezogene, nicht schwer schmelzbare Glasmöhre ist 70—75 cm lang, der Ofen besteht aus 12 Brennern, der Abstand der Brenneröffnungen von der Rinne des Ofens beträgt 4 cm. Die Flamme wird so regulirt, dass sie die Rinne wenig berührt; der Luftzutritt in die Brenner ist so regulirt, dass die Flammen eben nicht russt; die Erhitzungsöhre wird mit den zum Ofen gehörigen Ziegeln zugedeckt.

Odessa. Chem. Laboratorium der Neurussischen Universität,

25. Februar.

9. März.

94. Eduard Buchner: Ueber Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure.

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

'Eingegangen am 16. März; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Gemeinschaftlich mit A. Jacobi¹⁾ habe ich vor etwa einem Jahr auf die grosse Uebereinstimmung zwischen Suberencarbonsäure (Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure), Schmp. 51—53°, und der isomeren, sog. Δ^1 -Aethylcyclopentencarbonsäure von Einhorn und Willstätter, Schmp. 47—50°, aufmerksam gemacht; das Amid des gesättigten Hexahydro-products beider Säuren zeigt gleichen Schmelzpunkt; ferner steht *p*-Toluylsäure zu beiden Säuren in genetischem Zusammenhang. Da aber Suberencarbonamid bei 125—126° schmilzt, während das Amid der Säure von Einhorn und Willstätter nach deren Angabe

¹⁾ Diese Berichte 31, 400.

den Schmp. 134 – 135° zeigt, »scheinen«, so folgerten wir, »beide Substanzen doch nicht identisch zu sein«. Ohne unsere Verbindung in Händen gehabt zu haben und ohne die Differenz in den Schmelzpunkten zu erklären, äussert sich R. Willstätter¹⁾ in derselben Sache einige Monate später: »Ich bin davon überzeugt, dass sich bei der angekündigten weiteren Untersuchung die volle Identität ergeben wird«.

Bei einer inzwischen erfolgten Darstellung des Suberencarbonamids nach A. Spiegel in etwas grösserem Maassstab konnten nun die früheren Angaben von Jacobi und mir bestätigt werden; der Körper schmilzt nach einmaligem Umkristallisiren aus 10-procentigem Sprit bei 126°, welcher Schmelzpunkt sich nach weiterem dreimaligem Umkristallisiren, gemäss meiner persönlichen Beobachtung, nicht ändert. Folgende Analysen hat Dr. W. Braren ausgeführt:

0.1310 g Sbst.: 0.3313 g CO₂, 0.1130 g H₂O.

0.1105 g Sbst.: 9.7 ccm N (17°, 768 mm).

C₈H₁₃NO. Ber. C 69.07, H 9.35, N 10.07.

Gef. » 68.96, » 9.59, » 10.35.

Falls demnach das Amid von Einhorn und Willstätter überhaupt eine einheitliche Substanz vom Schmp. 134—135° vorstellt — was nicht bezweifelt werden soll, obwohl die neueste Nachprüfung durch Willstätter²⁾, welche bei zweimaligem Umkristallisiren den Schmp. 130—131° ergab, nicht sehr überzeugend wirkt —, sind also die beiden Säuren nicht identisch. Wie die Synthese mit hoher Wahrscheinlichkeit annehmen lässt, stellt die Suberencarbonsäure die *D¹*-Cycloheptencarbonsäure vor. Von dieser sind zwei Stereoisomeren denkbar, nach Art der Malein- und Fumar-Säure³⁾; es ist aber fraglich, ob die fumaroïde Form überhaupt beständig ist, da zu ihrer Bildung eine erhebliche Verzerrung des Kohlenstoffsiebenringes nötig wäre und die Carboxylgruppe oder wenigstens ein Wasserstoffatom innerhalb des Ringsystems zu lagern käme. Eher ist wohl zu vermuten, dass die Säure von Einhorn und Willstätter eine Cycloheptencarbonsäure mit anderer Stellung der Doppelbindung repräsentirt; es soll versucht werden darüber Aufschluss zu erlangen.

Noch in einem andern Punkt sehe ich mich genötigt, Hrn. Willstätter entgegenzutreten. In seiner »zur Geschichte des Nachweises des Kohlenstoffsiebenringes in den Alkaloiden der Tropingruppe« betitelten Mittheilung⁴⁾ findet sich der Satz: »Die ersten Bemerkungen über die Ähnlichkeit zwischen den *p*-Methylendihydrobenzoësäuren und den isomeren Säuren Buchner's ... äusserte ich in der Dis-

¹⁾ Diese Berichte 31, 1547. ²⁾ Diese Berichte 31, 2506.

³⁾ Darauf hat bei der Discussion in der Gesellschaftssitzung auch J. H. van't Hoff hingewiesen.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 2498.

cussion ... auf der Frankfurter Naturforscherversammlung 1896«. Diese Behauptung ist irrthümlich. Die bezügliche Stelle in den gedruckten Verhandlungen¹⁾ lautet: Hr. Willstätter »weist auf die Analogie der Pseudophenylessigsäure mit der von A. Einhorn untersuchten *p*-Methylendihydrobenzoësäure hin«. Mit »Analogie« war damals gemeint, dass beide Säuren gleich zusammengesetzt und ungesättigt sind und durch Aufnahme von sechs Wasserstoffatomen in gesättigte Derivate übergehen. Hätte Hr. Willstätter damals von »Aehnlichkeit« im Sinne von engster Zusammengehörigkeit bzw. Constitutionsgleichheit sprechen wollen, so hätte er seine Säure schon mit der Isophenylessigsäure verglichen müssen, denn mit der Pseudophenylessigsäure besteht eine Aehnlichkeit weder im Verhalten, z. B. gegenüber concentrirter Schwefelsäure, noch in der Constitution. Eine Aehnlichkeit im Sinne von Zusammengehörigkeit konnte man 1896 überhaupt noch nicht vermuten, da damals in beiden Reihen von Verbindungen noch nicht zwei Derivate von nur annähernd gleichem Schmelzpunkt bekannt geworden waren. Falls endlich Hr. Willstätter schon 1896 von der Constitutionsgleichheit meiner Isophenylessigsäure mit der *p*-Methylendihydrobenzoësäure überzeugt gewesen wäre, ist es unbegreiflich, dass er, ein Jahr später, bei einer ausführlichen Discussion der für Tropin in Betracht kommenden Formeln diejenige mit dem Kohlenstoffsiebenring verwirft²⁾, obwohl ich doch bereits 1896 die Isophenylessigsäure als Cycloheptatriencarbon-säure bezeichnete, ohne Widerspruch zu finden. Erst nachdem Jacobi und ich³⁾ 1898 ausführlich auf die grosse Uebereinstimmung zwischen Suberencarbonsäure und der sog. *Δ*¹-Aethylcyclopentencarbon-säure hingewiesen hatten, gelingt abermals drei Monate später⁴⁾ Hr. Willstätter der Nachweis des Kohlenstoffsiebenringes in den Cocaalkaloïden.

Bemerkt sei noch, dass die Reaction mit Diazoessigester, welche vom Benzol verhältnismässig leicht zu Cycloheptanderivaten führt, auch auf andere aromatische Verbindungen ausgedehnt werden soll. Bei Toluol⁵⁾, Benzoësäureester und Naphtalin ist es bisher entweder überhaupt noch nicht, oder nur mit sehr geringer Ausbeute gelungen, krystallisirende Producte zu erzielen; es besteht die Vermuthung, dass daran das Auftreten von Stellungsisomeren Schuld trägt. — Hrn. Dr. W. Braren danke ich bestens für seine Unterstützung.

¹⁾ Leipzig 1897, II. Theil S. 85. ²⁾ Diese Berichte 30, 2690.

³⁾ Diese Berichte 31, 391. ⁴⁾ Diese Berichte 31, 1534.

⁵⁾ Vgl. F. Lingg, Dissertation, Tübingen 1898, S. 14.