

152. W. Braren und E. Buchner: Ueber Pseudophenylessig-  
oder Norcaradiëncarbon-Säure.

(V. Mittheilung.) <sup>1)</sup>

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

(Eingegangen am 6. April 1901.)

Die Einwirkung von Diazoessigester auf Benzol hat der Eine von uns vor mehreren Jahren unter der Leitung von Theodor Curtius zu studiren begonnen<sup>2)</sup>. Jetzt, da im Folgenden als Abschluss der Untersuchungsreihe über das primäre und interessanteste Product, die bicyclische Norcaradiëncarbonsäure (früher Pseudophenylessigsäure genannt)<sup>3)</sup>, berichtet werden soll, geziemt es sich nochmals herzlichen Dank für die Ueberlassung dieses Arbeitsgebietes zu sagen, das von Anfang an lohnende Ergebnisse in Aussicht stellte<sup>4)</sup>. Allerdings war die Untersuchung eine mühevollen und schwierige infolge der grossen Veränderlichkeit des Productes und der mehrfachen Isomerien; es besteht kein Zweifel, dass die Ueberwindung all' dieser Schwierigkeiten vor den bahnbrechenden und ermuthigenden Arbeiten Adolf Baeyer's über die hydrirten Phtalsäuren nicht möglich gewesen wäre.

Die ölige Norcaradiëncarbonsäure,  $C_8H_8O_2$ , durch Erhitzen ihres krystallisirten Amides mit verdünnter Schwefelsäure, sofortiges Uebertreiben mit Wasserdampf und Ausäthern in reinem Zustand gewonnen, ist ziemlich beständig; sie giebt nach monatelangem Liegen an der Luft noch die charakteristische Farbenreaction mit concentrirter Schwefelsäure: beim Eintragen einer geringen Menge tritt intensiv kirschrothe Färbung auf, die innerhalb 5 Minuten in Indigoblau umschlägt. Durch Bromanlagerung entsteht aus Norcaradiëncarbonsäure zuerst ein krystallisirtes Dibromid,  $C_8H_8O_2Br_2$ , welches die Schwefelsäurefarbenreaction noch aufweist und in sodaalkalischer Lösung Permanganat augenblicklich reducirt, sodann ein krystallisirtes Tetra-bromid,  $C_8H_8O_2Br_4$ , das mit Schwefelsäure keine Färbung zeigt und bezeichnender Weise in sodaalkalischer Lösung gegen Chamäleon beständig ist; in letzterer Substanz liegt also ein Derivat des gesättigten Norcarans vor. Beide Bromide geben mit Zinkstaub und Eisessig in der Kälte behandelt, wieder die ursprüngliche halogenfreie Säure zu-

<sup>1)</sup> Die früheren Abhandlungen siehe: Diese Berichte 29, 106 [1896]; 30, 632 [1897]; 31, 2241 [1898]; 33, 684 [1900].

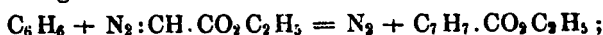
<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 2377 [1885].

<sup>3)</sup> Vergl. bezüglich der Nomenclatur: Braren und Buchner, diese Berichte 33, 3454 [1900].

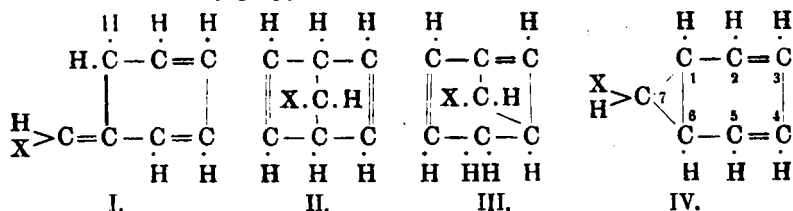
<sup>4)</sup> Vergl. Victor Meyer: Ergebnisse und Ziele der stereochemischen Forschung, diese Berichte 23, 617 [1890].

rück, was nicht allein durch die Farbenreaction, sondern auch durch Ueberführung der zurückgewonnenen Substanz in das krystallisierte Amid sichergestellt wurde. In der Norcaradiäncarbonsäure sind demnach nur zwei doppelte Kohlenstoffbindungen vorhanden.

Die Reaction zwischen Benzol und Diazoessigester erfolgt nach der Gleichung



für das Product kommen folgende vier Formelbilder in Betracht, wobei die Carbäthoxylgruppe durch X bezeichnet sei<sup>1)</sup>:



Die Formel I entspricht nicht der festgestellten Thatsache, dass nur zwei Kohlenstoffdoppelbindungen vorhanden sind; sie erklärt auch nicht die Bildung der verschiedenen, unten beschriebenen Oxydationsproducte. Schema II würde das Auftreten von Cyclopentanderivaten oder wenigstens von Spaltungsproducten derselben verlangen, die aber bei den mannigfaltigen Reactionen nie angetroffen wurden; sie erklärt nicht die beobachtete Bildung von Derivaten des Siebenringes. Letztere Wahrnehmung spricht auch gegen Formel III, welche ausserdem das Auftreten von Tetramethylderivaten, bezw. Spaltungsproducten derselben bei der Oxydation forderte, die aber nicht gefunden wurden. Der Vorzug gebührt entschieden Constitutionsformel IV, welche nunmehr als erwiesen gelten kann, nachdem sie hypothetisch bereits 1888 benutzt<sup>2)</sup> und später durch Oxydationsversuche wahrscheinlich gemacht worden war<sup>3)</sup>; es ist nämlich gelungen, aus dem Körper durch Oxydation 1.2.3-Trimethylentricarbonsäure zu gewinnen, ganz entsprechend der Forderung, welche der Eine von uns schon in der I. Mittheilung aufgestellt hat<sup>4)</sup>, und analog dem Abbau des Carons zu *gem*-Dimethyltrimethylendicarbonsäure, die inzwischen durch Adolf Baeyer ausgeführt wurde<sup>5)</sup>. Die Substanz

<sup>1)</sup> Ausser den hier aufgeführten Schemata lassen sich noch einige weitere nur durch Verschiebung der Doppelbindungen in denselben construiren, welche aber auf die obigen 4 Typen zurückgeführt werden können und für welche die folgenden Erwägungen ebenso gelten.

<sup>2)</sup> Buchner, diese Berichte **21**, 2637 [1888].

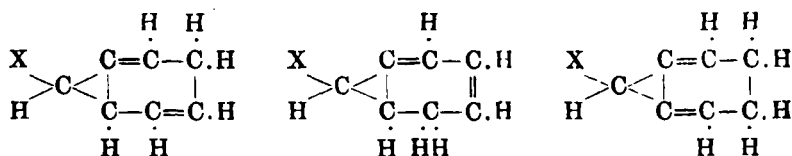
<sup>3)</sup> Derselbe, diese Berichte **20**, 108 [1896].

<sup>4)</sup> Derselbe, diese Berichte **20**, 109 [1896].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **20**, 2796 [1896].

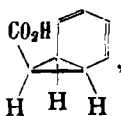
ist somit als Carbonsäure eines combinirten Drei- und Sechs-Ringes, deren Peripherie einen Kohlenstoffsiebenring bildet, zu betrachten; ihre Verwandtschaft zum Caron soll durch den Namen Norcaradiën-7-carbonsäure zum Ausdruck kommen; nach Baeyer's Nomenclatur<sup>1)</sup> ist sie als Bicyclo-[0.1.4]-heptadiën-7-carbonsäure zu bezeichnen.

Das Auftreten von 1.2.3-Trimethylentricarbonsäure macht es wahrscheinlich, dass die beiden Doppelbindungen in der Norcaradiën-carbonsäure noch diejenige Stellung einnehmen, welche sie im Augenblicke der Anlagerung des Diazoessigesterrestes an eine der drei doppelten Bindungen des Benzolmoleküls innehaben; es ist dies die in Formel IV eingezeichnete  $\Delta^{2,4}$ -Stellung. Denn die ausserdem in Betracht kommenden Isomeren mit Lagerung der Aethylenbindungen an anderem Orte:

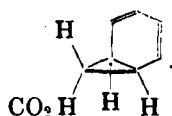


würden schwerlich zur Bildung von Trimethylentricarbonsäure bei der Oxydation führen, vielmehr die vollständige Zerstörung des Trimethylenringes erwarten lassen. Dass endlich eine der Doppelbindungen sich etwa im Trimethylenringe befinde, darf als ganz unwahrscheinlich ausser Betracht bleiben, da es sonst gewiss unmöglich wäre, den Trimethylenring durch Oxydation herauszuschälen. Die Säure ist demnach als  $\Delta^{2,4}$ -Norcaradiën-7-dicarbonsäure aufzufassen.

Von einer solchen Substanz sind zwei Stereoisomere vorauszusehen, je nachdem das Carboxyl und der Sechsring sich auf einer oder auf beide Seiten der Trimethylenebene vertheilt befinden, was sich durch folgende, räumlich gedachte Bilder veranschaulichen lässt (die beiden Ringebenen schneiden sich unter stumpfem Winkel):



*cis*-Form  $\Delta^{2,4}$ -Norcaradiën-7-carbonsäure  $\rightarrow$  *trans*-Form.



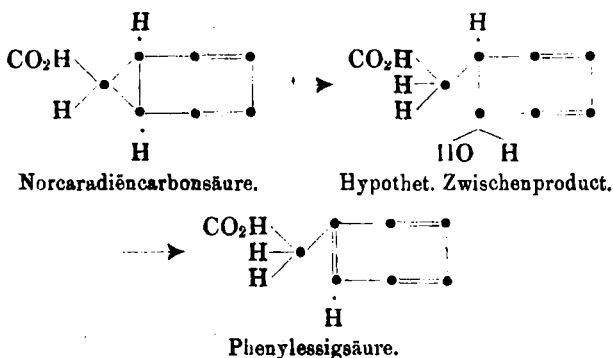
Bei der Oxydation muss der erste dieser Körper *cis*-, der zweite *trans*-1.2.3-Trimethylentricarbonsäure liefern; wir sind nur der letzteren begegnet, unsere Säure scheint demnach die *trans*-Form vorzustellen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 3772 [1900].

<sup>2)</sup> Die beiden obigen Stereoisomeren lassen sich entstanden denken durch Ersatz von zwei H-Atomen in der Trimethylenmonocarbonsäure durch den Rest (CH=CH-CH=CH)<sup>11</sup>; diese beiden Wasserstoffatome liegen auf derselben Seite des Trimethylenringes. Andere Stereoisomere könnte man

Auch Derivate der zwei anderen Ringsysteme, die in der Norcaradiäncarbonsäure vorhanden sind, lassen sich daraus leicht erhalten. Beide Reihen entstehen durch Aufspaltung des Trimethylenringes, der sich hier, obwohl keine quaternären Kohlenstoffatome vorhanden sind<sup>1)</sup>, sehr unbeständig erweist; daran werden durch den Zusammenhang mit dem zweiten Ringsystem hervorgerufene Spannungen schuld tragen. Wird diejenige Trimethylenbindung, welche beiden Ringsystemen gemeinsam ist, gelöst, so entstehen Cycloheptan-derivate; wird eine der beiden anderen Trimethylenbindungen, die in unserem Fall gleichwerthig sind, gesprengt, treten Benzolabkömmlinge auf.

Zum Sechsering bzw. einem Benzolderivat gelangt man schon beim Eintragen des Amids in concentrirte Schwefelsäure; neben einem öligen, noch nicht untersuchten Hauptproduct entsteht so in einer Ausbeute von etwa 7 pCt. Phenylacetamid, Schmp. 157°, das in sodaalkalischer Lösung beständig gegen Permanganat ist und beim Verseifen Phenylessigsäure, Schmp. 77°, liefert. Unter Annahme einer intermediären Anlagerung und Abspaltung von Schwefelsäure, oder einfacher von Wasser dürfte der Vorgang wie folgt verlaufen<sup>2)</sup>,



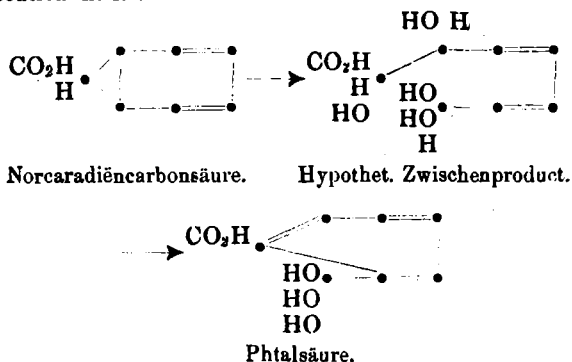
Bei der Oxydation mit Permanganat in zunächst saurer Lösung tritt vorübergehend Benzaldehydgeruch auf, und als Endproduct erscheint in ziemlicher Menge (etwa 10 pCt. des Ausgangsmaterialies)

dadurch ableiten, dass die Gruppe  $(C_4H_4)$ <sup>1)</sup> je ein H-Atom auf jeder Seite der Trimethylebene ersetzt. Derartige Gebilde können aber im vorliegenden Fall nicht in Frage kommen, denn der Körper ist durch Eintritt des Diazogessigesterrestes in Benzol, also gleichsam unter Lösung einer Doppelbindung entstanden; dabei treten aber derartige »windschiefe« Formen nicht auf, analog wie Maleinsäure bei der Oxydation nur Mesowinsäure liefert.

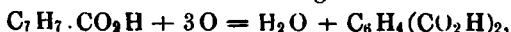
<sup>1)</sup> Vergl. A. Baeyer, diese Berichte 29, 2800 [1896].

<sup>2)</sup> Die Schemata sind den Vorschlägen Baeyer's, diese Berichte 33, 3772 [1900] angepasst, ebenso die oben benutzte Nummerirung, während wir unsere frühere Bezifferung, diese Berichte 33, 3454, fallen lassen.

Benzoëssäure, die auf ähnlichem Wege wie eben für Phenyllessigsäure erläutert, entstehen dürfte. Weniger einfach ist die regelmässige Bildung geringer Mengen von Terephtalsäure bei der Oxydation zu erklären; wahrscheinlich wird dabei der in der Norcaradiëncarbonsäure vorhandene Kohlenstoffsechsering aufgesprengt und hierauf ein neuer gebildet, wie dies der Eine von uns gemeinsam mit A. Jacobi bereits früher<sup>1)</sup> durch Formelbilder erläutert hat; aus dem Auftreten von Terephtalsäure bei der Oxydation liess sich schon 1896 auf die jetzt als richtig bewiesene Constitutionsformel der Norcaradiëncarbonsäure schliessen<sup>2)</sup>. Sehr erstaunt waren wir, unter den Oxydationsproducten nunmehr in geringer Menge auch Phtalsäure anzutreffen, die man sich unter Sprengung von zwei Kohlenstoffbindungen des Trimethylenringes unter Anlagerung von Hydroxylen und darauffolgende Wasserabspaltung unter Bildung eines neuen Benzolringes wie folgt entstanden denken kann:



Die Bildung der Terephtalsäure wie der Phtalsäure bei der Oxydation der Norcaradiëncarbonsäure erfolgt nach der Gleichung:



also ohne Kohlenstoffverlust. Dass bei der Oxydation einer Substanz zwei stellungsisomere Benzolderivate von der gleichen Kohlenstoffatomzahl wie das Ausgangsmaterial entstehen, dürfte noch kaum beobachtet sein und erinnert an Baeyer's Wahrnehmungen beim Caron, das in Meta- und Para-Cymolderivate übergeht<sup>3)</sup>. Zu einem Benzolderivat führt endlich auch noch Destilliren des Norcaradiëncarbonsäureesters durch ein glühendes Rohr; der Versuch ist nur mit dem nächsten Homologen, dem sogenannten Pseudotolylessigester, ausgeführt worden, welcher dabei *p*-Xylol liefert<sup>4)</sup>.

Derivate des siebengliedrigen Ringsystemes, das in der Norcaradiëncarbonsäure enthalten ist, entstehen daraus auf zweierlei

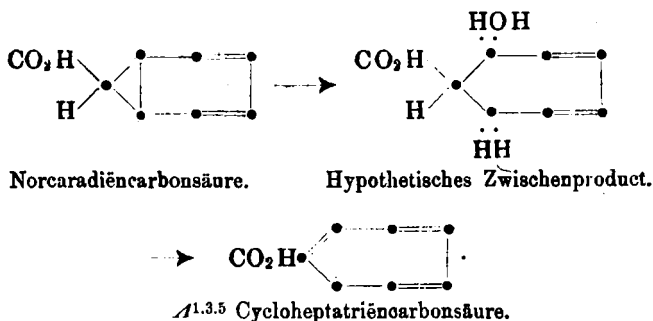
<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2006 [1898].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 109 [1896].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 31, 1405 [1898].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 29, 107 [1896].

Weise. Es genügt dazu schon einfaches Kochen des Amids mit Natronlauge, um eine  $\alpha$ -Cycloheptatriäncarbonsäure (Schmp.  $71^{\circ}$ , erst als Isophenyllessigsäure, später als  $\alpha$ -Isophenyllessigsäure bezeichnet) zu erhalten, unter Sprengung der Kohlenstoffbindung, die dem Drei- und Sechs-Ring gemeinsam ist, vermuthlich unter intermediärer Wasseranlagerung, wie dies schon früher<sup>1)</sup> durch folgende Formelbilder erläutert wurde:



Die Stellung der Doppelbindungen in der resultirenden Cycloheptatriäncarbonsäure ist nur wahrscheinlich die angegebene<sup>2)</sup>. Ein zweiter Weg, um aus Norcaradiäncarbonsäure Derivate des Cycloheptans zu erhalten, bietet sich im Ueberhitzen entweder des Esters im evacuirten Einschnmelzrohr auf  $150^{\circ}$  oder der Säure mit Wasser eingeschmolzen auf  $150-160^{\circ}$ ; in beiden Fällen entsteht eine isomere Säure (resp. deren Ester), eine  $\beta$ -Cycloheptatriäncarbonsäure (Schmp.  $55^{\circ}$ , früher bezeichnet als  $\beta$ -Isophenylsäure)<sup>3)</sup>. Die Stellung der Doppelbindungen ist auch hier nicht sicher erwiesen, doch liegt vermuthlich  $\Delta^{1.4.6}$ -Cycloheptatriäncarbonsäure vor<sup>4)</sup>. Da die Umlagerung des Norcaradiäncarbonsäureesters jedenfalls schon unterhalb  $150^{\circ}$  beginnt, findet sie theilweise bereits bei der Einwirkung von Benzol auf Diazoessigester, die bei  $130^{\circ}$  vor sich geht, statt; der rohe Norcaradiäncarbonsäureester ist also immer mit  $\beta$ -Cycloheptatriäncarbonsäureester verunreinigt.

Die Ueberführung der Norcaradiäncarbonsäure in Derivate des Cycloheptans ist wegen des Zusammenhanges des Letzteren mit den wichtigen natürlichen Cocaalkaloiden von besonderem Interesse. In der That haben die Untersuchungen über »Pseudophenyllessigsäure« den Anstoss zur Erkennung des Siebenring-Systemes in den Cocaalkaloiden gegeben. Andererseits besteht nahe Verwandtschaft zu

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2244 [1898].

<sup>2)</sup> Vergl. diese Berichte 31, 2242 [1898].

<sup>3)</sup> Buchner und Lingg, diese Berichte 31, 402, 2247 [1898].

<sup>4)</sup> Vergl. diese Berichte 31, 2242 [1898].

manchen Terpenabkömmlingen<sup>1)</sup>, insbesondere zum Caron; ein grosser Unterschied findet sich allerdings im Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure, welche Caron wie Carylamin schon in der Kälte unter Spaltung des Trimethylenringes und Anlagerung von Wasser verändert<sup>2)</sup>, wogegen Norcaradiëncarbonsäure bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure sogar mit Wasserdampf destillirt werden kann; nur eine kleine Menge nicht flüchtiges Oel bleibt dabei in der Retorte zurück, wahrscheinlich unter Wasseraufnahme entstandene Oxyssäure. Die Unbeständigkeit des Trimethylenringes im Caron und Carylamin gegen wässrige Schwefelsäure scheint mit der benachbarten Stellung einer Keto- bzw. Amino-Gruppe zusammenzuhängen. Die kirschrothe Färbung, mit welcher sich Norcaradiëncarbonsäure in concentrirter Schwefelsäure löst, dürfte für dieses ungesättigte Kohlenstoffsystem eigenthümlich sein; vom Caron ist nichts Aehnliches bekannt geworden, vielleicht weil es keine conjugirten Doppelbindungen enthält; die Gegenwart der Ketogruppe im Caron wird dafür nicht maassgebend sein, denn auch der gesättigte Norcarandicarbonsäure-ester löst sich in Schwefelsäure ohne besondere Färbung<sup>3)</sup>. Der Uebergang der Färbung durch Norcaradiëncarbonsäure in Blau dürfte mit einer Aenderung der Constitution unter Entstehen eines wahren Dihydrobenzol- oder eines Carvestren-Derivates verbunden sein, die beide ähnliche Farbenreactionen zeigen<sup>4)</sup>. Darüber wird wohl die chemische Untersuchung des entstehenden Productes Aufschluss geben, welche in Angriff genommen werden soll.

Bezüglich der Constitution des Benzols ergibt sich aus seinem Verhalten gegen Diazoessigester eine Bestätigung der alten Regel, dass es sich, sobald die vierten Valenzen seiner Kohlenstoffatome bemerkbar werden, wie ein Körper mit drei gewöhnlichen Doppelbindungen verhält; ebensowenig wie Brom, addirt sich der Rest des Diazoessigesters in Parastellung, sondern die Addition findet in Orthostellung statt. Das Benzol verhält sich also der Diazoverbindung gegenüber wie ein gewöhnlicher ungesättigter Fettsäureester; allerdings tritt die Reaction schwerer ein, erst bei höherer Temperatur unter Druck und das sonst entstehende directe Additionsproduct, ein Pyrazolinderivat, ist unbeständig und zerfällt sofort unter Stickstoffabspaltung.

Dem Di- und dem Tetra-Bromid der Norcaradiëncarbonsäure muss, unter Berücksichtigung der Arbeiten Thiele's über das Ver-

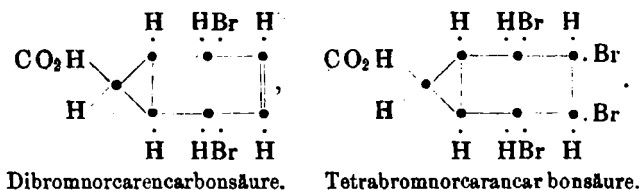
<sup>1)</sup> Vergl. Semmler, diese Berichte 34, 719 [1901].

<sup>2)</sup> Adolf Baeyer, diese Berichte 29, 15 [1896]; 31, 1405 [1898].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 3455 [1900].

<sup>4)</sup> Adolf Baeyer, Ann. d. Chem. 278, 94 [1894]; diese Berichte 27, 3491, 3494 [1894].

halten conjugirter Doppelbindungen bei der Bromanlagerung<sup>1)</sup> folgende Constitution zukommen:



### Experimentelles.

Darstellung des rohen Norcaradiëncarbonsäureesters<sup>2)</sup>.

Um Diazoessigester<sup>3)</sup> auf Benzol zur Einwirkung zu bringen, müssen beide unter Druck erhitzt werden. Da bei Anwendung eines emailirten Kupferautoclaven die Diazoverbindung nach vielfachen Versuchen grösstentheils ohne auf Benzol einzuwirken für sich unter Stickstoffabspaltung und Bildung von Azinbernsteinsäureester und Fumarsäureester zerfällt<sup>4)</sup>, ist es nöthig, die Versuche im gläsernen Einschmelzrohr vorzunehmen. Je 4 ccm Diazoessigsäureäthylester werden mit 20 ccm Benzol in ein Rohr eingeschmolzen und im Luftbad 8 Stunden auf 130–135° erhitzt; es entsteht dabei infolge der Stickstoffabspaltung hoher Druck, aber obwohl im Laufe der Jahre über 5 kg Diazoverbindung auf diese Weise verarbeitet wurden, sind nur 3 Röhren dabei geplatzt. Der Inhalt von z. B. 12 Röhren wird sodann vereinigt, das Benzol im Wasserbad abdestillirt, bis die Temperatur im Rückstand auf 97° steigt (es ist immer noch von unveränderter Diazoverbindung gelblich gefärbt und wurde wieder zu weiteren Condensationen verwendet) und hierauf das Product zur Trennung von gleichzeitig entstehendem, kaum flüchtigem Azinbernsteinester mit Wasserdampf übergetrieben. Da auch der Norcaradiëncarbonsäureester mit Wasserdampf ziemlich schwer flüchtig ist, müssen 3–4 L Destillat übergetrieben werden; man schüttelt hierauf 4-mal mit viel Aether

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 314, 296 [1901].

<sup>2)</sup> Dieses Verfahren ist von Dr. Wilhelm Kurtz, s. dessen Kieler Dissertation, Tübingen 1896, ausgearbeitet.

<sup>3)</sup> Die Darstellung des Diazoessigsäureäthylesters erfolgte hauptsächlich aus Chloressigsäure nach dem Verfahren von Hantzsch und Silberrad (diese Berichte 33, 58); nur haben wir das lästige Pulverisiren und Trocknen bei 115° umgangen, dafür allerdings auch schlechtere Ausbeute (60–70 pCt. vom Gewicht der Chloressigsäure an reinem Glykocolläthylesterchlorhydrat) erhalten.

<sup>4)</sup> Vergl. Curtius und Jay, Journ. für prakt. Chem. (2) 39, 55 (1889); ferner diese Berichte 34, 346 (1901).



aus, trocknet über Chlorcalcium, destillirt den Aether aus dem Wasserbade ab und fractionirt im Vacuum.

- I. Fraction —  $100^{\circ}$  (im siedenden Wasserbad) 20 mm Druck.
- II. Fraction —  $105^{\circ}$  (im Metallbad von  $125^{\circ}$ ) 13 mm Druck.
- III. Fraction —  $111^{\circ}$  (im Metallbad von  $135^{\circ}$ ) 13 mm Druck, 13.8 g.

Die Ausbeute schwankte zwischen 12 und 15 g aus 50 g Diazotessigester; doch zeigte sich, dass bei geringerer Ausbeute hernach bei der Behandlung mit Ammoniak verhältnismässig mehr krystallisirtes Norcaradiëncarbonsäureamid erhalten wurde, das Product also reiner war. Handelt es sich nur um Darstellung von  $\beta$ -Cycloheptatriëncarbonsäureester, so erhitzt man 8 Stunden auf  $135-140^{\circ}$  und erhält dann 22–24 g Rohproduct, welches zum Umlagern durch Ueberhitzen rein genug ist.

Die im Fractionirkolben hinterbleibenden Rückstände wurden gesammelt und nochmals destillirt; der abermalige Rückstand besteht hauptsächlich aus Azinbernsteinsäureester und scheidet auch manchmal Krystalle von Pyrazolintricarbonsäureester aus<sup>1)</sup>.

Die Hauptfraction, der rohe Norcaradiëncarbonsäureester (früher als Pseudophenylessigester bezeichnet), ist ein fast farbloses Oel, vom Sdp.  $108^{\circ}$  bei 13 mm Druck, spec. Gew. 1.041 bei  $15^{\circ}$  und charakteristischem, nicht an Phenylessigester erinnerndem Geruch; er enthält als Beimengung noch Fumarsäureester,  $C_8H_{12}O_4$ , welcher nahezu denselben Siedepunkt besitzt und daher durch Destilliren nicht zu trennen ist. Die Analysen<sup>2)</sup> des rohen Norcaradiëncarbonsäureäthylesters, der schwer verbrennlich ist, haben zu wenig Kohlenstoff ergeben, zum Theil wohl wegen der Beimengung von Fumarester.

0.1465 g Sbst.: 0.3850 g  $CO_2$ , 0.0970 g  $H_2O$ . — 0.1224 g Sbst.: 0.3216 g  $CO_2$ , 0.0828 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{12}O_2$ . Ber C 73.18, H 7.31.  
Gef. » 71.68, 71.64, » 7.36, 7.52.

Molekulargewichtsbestimmung im Anilindampf nach Hofmann.

$C_{10}H_{12}O_2$ . Ber. Mol.-Gew. 164. Gef. Mol.-Gew. 153, 161.

Dem fractionirten Norcaradiëncarbonsäureester sind erhebliche Mengen des isomeren  $\beta$ -Cycloheptatriëncarbonsäureesters beigemischt, da sich der Norcaradiëncarbonsäureester schon bei  $150^{\circ}$  vollständig in jene Verbindung umlagert<sup>3)</sup>. Aus diesem Grunde ist auch Fractioniren des Pseudophenylessigesters bei gewöhnlichem Druck nicht zulässig; das bei  $230^{\circ}$  ohne sichtbare Zersetzung siedende Product ist kein Norcaradiëncarbonsäureester und zeigt die sogleich zu beschreibende Farbenreaction nicht mehr.

<sup>1)</sup> Vgl. Buchner und von der Heide, diese Berichte 34, 345 (1901).

<sup>2)</sup> Ausgeführt von Dr. Wilhelm Kurtz. <sup>3)</sup> Siehe oben.

Mit concentrirter Schwefelsäure geben geringe Mengen Norcaradiëncarbonsäureester eine intensiv kirschrothe Färbung, die über Violet allmählich in Indigoblau mit kupferrothem Reflex übergeht. Noch später schlägt die Farbe in Grün und schliesslich in Gelb um, wobei Geruch nach schweißiger Säure bemerkbar wird. Es scheint, dass auch schon die erste Farbenänderung von Roth in Blau auf einer Oxydationswirkung der Schwefelsäure beruht, denn beim Eintragen von etwas Ester in mit einer Spur Salpetersäure versetzte Schwefelsäure resultirt sofort Blaufärbung.

In einem Falle wurde auch versucht, an Stelle des Aethylesters Diazoessigsäuremethylester mit Benzol zur Einwirkung zu bringen; das Resultat war ungünstig; aus 50 g Diazoverbindung wurden nur 8.7 g fractionirter Methylester gewonnen, der zwar die charakteristische Schwefelsäure-Farbenreaction gab, jedoch bei der Behandlung mit Ammoniak hauptsächlich  $\beta$ -Cycloheptatriëncarbonsäureamid, Schmp. 96–97°, vom erwarteten Stickstoffgehalt lieferte.

0.0394 g Sbst.: 3.8 ccm N (18°, 785 mm).

$C_8H_9ON$ . Ber. N 10.36. Gef. N 10.83.

Um jeden Zweifel darüber auszuschliessen, dass es sich bei dem ganzen Vorgang um Eintritt des Diazoessigesters in reines Benzol, nicht etwa um eine Reaction irgend einer Beimengung des käuflichen Benzols handelt, haben wir Benzol aus Benzoësäure selbst dargestellt und darauf die Diazoverbindung einwirken lassen; der in gewöhnlicher Weise gewonnene Ester wurde in das krystallisirte Amid übergeführt, welches mit dem sonst erhaltenen Norcaradiëncarbonsäureamid identisch war und bei der Analyse die berechneten Zahlen gab.

0.1788 g Sbst.: 0.4652 g  $C(=)$ , 0.1095 g  $H_2O$ .

$C_8H_9ON$ . Ber. C 71.04, H 6.73.

Gef. » 71.16, » 6.87.

#### Norcaradiëncarbonsäureamid, $C_7H_7.CO.NH_2$ .

Dieser Körper, der unter dem Namen Pseudophenylacetamid bereits beschrieben ist, bildet den Schlüssel zur Reindarstellung der zugehörigen Säure, da er in Folge seines Krystallisirvermögens leicht gereinigt werden kann. Zu seiner Herstellung muss man den rohen Norcaradiëncarbonsäureäthylester mit dem dreifachen Volumen bei 0° gesättigtem Ammoniak unter häufigem Umschütteln bei mittlerer Zimmertemperatur 4 Wochen lang in zugebundenen Glasstopfengläsern stehen lassen; schliesslich wird vor dem Oeffnen auf 0° abgekühlt und die ausgeschiedene, fast farblose Krystallmasse abgesaugt. Alle Versuche, diese Amidbildung durch Erwärmen oder Anwendung von flüssigem Ammoniak zu beschleunigen, sind gescheitert. Die Ausbeute an krystallisirtem Amid ist sehr schwankend und überschreitet im besten Falle nicht ein Drittel vom Gewicht des rohen Esters.

In der Mutterlange von den Krystallen findet sich ein fast untrennbares Gemenge verschiedener Amide, darunter neben Resten des Hauptproductes besonders  $\beta$ -Cycloheptatriëncarbonamid, Schmp.  $98^{\circ}$ , ferner geringe Mengen von Phenylacetamid. Letzteres wurde aus Aether, in welchem es sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt, schmolz bei  $157^{\circ}$ , war gegen Permanganat bei Gegenwart von Soda beständig und besass den richtigen Stickstoffgehalt:

0.0789 g Sbst.: 7.4 ccm N ( $11^{\circ}$ , 739 mm).

$C_8H_9ON$ . Ber. N 10.37. Gef. N 10.92.

War der mit Ammoniak eingeschlossene rohe Norcaradiëncarbonsäureester sehr unrein, so können die Amide ölig zur Abscheidung gelangen; dann sind nur ganz geringe Ausbeuten an dem bicyclischen Product zu erwarten.

Eigenschaften, Analyse und Molekulargewichtsbestimmung des Norcaradiëncarbonsäureamids. Schmp.  $141^{\circ}$ , sind bereits früher unter dem Namen Pseudophenylacetamid mitgetheilt<sup>1)</sup>; erwähnt sei noch, dass sich der reine Körper im Gegensatz zur zugehörigen Säure an der Luft allmählich gelb färbt. Bei der Verseifung des Amids durch Kochen mit Natronlauge entsteht  $\alpha$ -Cycloheptatriëncarbonsäure, zuerst als Isophenylelessigsäure beschrieben<sup>2)</sup>, beim Kochen mit Schwefelsäure:

#### $\Delta^{2,4}$ -Norcaradiën-7-carbonsäure, $C_7H_7.CO_2H$ .

10 g des krystallisirten Amids werden mit 135 ccm 30-procentiger Schwefelsäure unter Einleiten von Wasserdampf erhitzt; erst tritt Lösung des Amids, bald aber Ausscheidung der öligen Säure ein, die mit den Wasserdämpfen langsam übergeht. In der Retorte bleibt etwas harziges Product zurück. Man destillirt 3–4 L über; das Destillat ist auch anfangs klar; man schüttelt dreimal mit Aether aus, trocknet über entwässertem Natriumsulfat und erhält nach Abdestilliren des Aethers die Säure als fast farbloses Oel von schwachem, etwas an Phenylelessigsäure erinnerndem Geruch: Ausbeute 90 pCt. des Amids. Erstarrt bei  $-18^{\circ}$  zu kleinen Nadeln, die schon unterhalb  $0^{\circ}$  schmelzen. Wird in Sodalösung von Permanganat augenblicklich oxydirt; entfärbt Bromlösung unter Bildung von Di- und Tetra-Bromid. Bleibt an der Luft, im Gegensatz zum Natriumsalz und zum Amid, unverändert. Früher, als die Säure durch Verseifung des Esters durch kochende Natronlauge hergestellt wurde, schien es, dass sie an der Luft leicht verharze<sup>3)</sup>, eine Täuschung, hervorgerufen durch theilweise Umlagerung der Säure in halb feste und weniger beständige Isomere infolge der Alkaliwirkung. Das Silbersalz der Norcaradiën-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 634 [1897].

<sup>2)</sup> Ebenda S. 635.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 632 [1897].

carbonsäure zersetzt sich beim Kochen unter Spiegelbildung. Ein kleiner Tropfen der Säure erzeugt in 2 ccm concentrirter Schwefelsäure eine intensiv kirschrothe Farbe, die über Violett in etwa 15 Minuten in Indigoblau mit kupferrothem Reflex und nach mehreren Tagen in Gelb übergeht. Zur Analyse wurde die Säure im Vacuum getrocknet.

0.1937 g Sbst.: 0.4991 g  $\text{CO}_2$ , 0.1077 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2100 g Sbst.: 0.5422 g  $\text{CO}_2$ , 0.1149 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ . Ber. C 70.55, H 5.94.

Gef. » 70.28, 70.42, » 6.23, 6.13.

Aus dem analysirten Körper lässt sich durch Phosphorpentachlorid und concentrirtes Ammoniak das Norcaradiëncarbonsäureamid in fast theoretischer Ausbeute regeneriren; Schmelzpunkt beobachtet  $140^\circ$ . Beim Erhitzen der Säure mit Wasser im geschlossenen Rohr bleibt dieselbe bis  $150^\circ$  grösstentheils unverändert, oberhalb  $150^\circ$  geht sie in  $\beta$ -Cycloheptatriëncarbonsäure über.

Natriumsalz. Aus der Säure durch Neutralisiren mit Soda und Eindampfen im Vacuum erhalten; bildet kleine Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

0.4522 g Sbst.: 0.2044 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.4479 g Sbst.: 0.2023 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{Na}$ . Ber. Na 14.58. Gef. Na 14.66, 14.65.

Das trockne Natriumsalz nimmt im Exsiccator über Schwefelsäure allmählich an Gewicht zu, innerhalb  $1\frac{1}{2}$  Jahren um 4 pCt.; ebenso absorbirt die wässrige, gelblich gefärbte Lösung Sauerstoff.

Die unter dem Namen »pseudophenyllessigsaures Natrium« früher beschriebene, nicht umkrystallisirte Substanz war jedenfalls ein Gemenge von Isomeren, da sie aus rohem Norcaradiëncarbonsäureester und durch Alkali, das hier zu Umlagerungen führt, hergestellt war.

Silbersalz. Aus der Lösung des Natriumsalzes durch Silbernitrat als weisser, voluminöser Niederschlag gefällt (aus sehr verdünnter Lösung fallen lange, feine Nadeln aus). Wird beim Kochen vollständig zersetzt.

0.2738 g Sbst.: 0.1212 Ag. — 0.3705 g Sbst.: 0.1639 g Ag.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{Ag}$ . Ber. Ag 44.42. Gef. Ag 44.26, 44.24.

Blei-, Cupri- und Mercuro-Salz sind schwer löslich, Baryum- und Magnesium-Salz leicht löslich.

Anilid. Die Säure wird durch Pentachlorphosphor in das ölige Chlorid verwandelt und dies in Anilin eingetropft. Sodann kocht man mit salzsäurehaltigem Wasser aus und krystallisirt den Rückstand 4–5-mal aus verdünntem Alkohol. Lange, schwach gelblich gefärbte Nadeln, Schmp.  $141\text{--}142^\circ$ ; giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine erst rothbraune, dann violette, hierauf unrein blaue Färbung.

0.1371 g Sbst.: 0.3990 g  $\text{CO}_2$ , 0.0789 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2170 g Sbst.: 12.8 g N (18°, 758 mm.)

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}$ . Ber. C 79.56, H 6.22, N 6.65.

Gef. » 79.37, » 6.45, » 6.83. .

### Dibrom-norcaradiencarbonsäure, $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

1 g Norcaradiencarbonsäure wird in 4 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und hierauf unter Eiskühlung 1.2 g Brom (2 Atome) zugetropft; anfangs tritt momentan Entfärbung ein; Bromwasserstoffentwicklung ist nicht zu beobachten; das Bibromid fällt sehr bald als krystallinisches Pulver aus; Ausbeute 1 g. Wird aus Aether unter Ligroinzusatz umkrystallisirt. Schmilzt bei 159—160° unter völliger Zersetzung. Wird bei Gegenwart von Soda durch Permanganat augenblicklich oxydirt. Giebt mit concentrirter Schwefelsäure starke Färbung, die von Roth in Violet, Blau, Grün, Gelb übergeht.

0.2142 g Sbst.: 0.2728 g AgBr. — 0.2107 g Sbst.: 0.2676 g AgBr.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}_2$ . Ber. Br 54.03. Gef. Br 54.20, 54.05.

Durch Reduction des Bibromids mit Zinkstaub und Eisessig in der Kälte entsteht Norcaradiencarbonsäure zurück, die durch Ueberführung in ihr Amid identificirt wurde.

### 2.3.4.5-Tetrabromnorcaran-7-carbonsäure, $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

Zu 1 g Norcaradiencarbonsäure, in 20 ccm Eisessig gelöst, giebt man unter Eiskühlung 2.4 g Brom (4 Atome); etwa die Hälfte des Broms wird unter rascher Entfärbung aufgenommen, dann bleibt die Bromfarbe bestehen; Bromwasserstoff ist nicht zu bemerken. In etwa zwei Wochen ist die Ausscheidung des Tetrabromids in kleinen, harten, Rhomben-ähnlichen Krystallen, die fest an den Gefäßwandungen sitzen, beendet. Ausbeute nur 0.8 g. Aus Aether umkrystallisirt, schmilzt der Körper bei 233—235° unter völliger Zersetzung, nachdem schon einige Grade vorher Gelbfärbung eingetreten ist. Entfärbt in Sodalösung Permanganat nicht. Giebt mit concentrirter Schwefelsäure keine Farbenreaction.

0.1100 g Sbst.: 0.1804 g AgBr. — 0.1303 g Sbst.: 0.2147 g AgBr

$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}_4$ . Ber. Br 70.15. Gef. Br 69.79, 70.12.

Behandelt man Tetrabromnorcarancarbonsäure mit Zinkstaub und Eisessig in der Kälte, so werden die Bromatome wieder glatt herausgenommen. Das Product giebt wieder die Schwefelsäure-Farbenreaction und liefert beim Eintragen in Wasser und Ausäthern, nach Entfernen des Aethers und des Eisessigs im Vacuum über Kalihydrat, eine ölige Säure, die mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak wieder Norcaradiencarbonsäureamid bildet. Schmelzpunkt der so erhaltenen Substanz 139°, der sich nach Zumischen von einem Theil reinem Norcaradiencarbonsäureamid nicht ändert.

Das früher beschriebene, nicht umkrystallisirbare Tribromid<sup>1)</sup> ist höchst wahrscheinlich ein Gemenge verschiedener Isomerer.

#### Oxydation der Norcaradiëncarbonsäure.

Um den Trimethylenring in der Norcaradiëncarbonsäure direct nachzuweisen, haben wir dieselbe mit Permanganat oxydirt, anfangs in der Kälte und bei Gegenwart von Schwefelsäure, weil nach unseren Erfahrungen der Trimethylenring der Norcaradiëncarbonsäure bei Gegenwart von Alkali besonders leicht gesprengt wird. 8 g Säure aus dem krystallisirten Amid wurden mit 800 ccm Eiswasser zur Emulsion geschüttelt und unter Eiskühlung und Umrühren mittels einer Turbine allmählich 125 ccm Schwefelsäure von 8.66 pCt. und 1000 ccm Kaliumpermanganat von 4 pCt. eingetragen, wobei vorübergehend ein starker Geruch nach Benzaldehyd auftrat. Hierauf wurde neutralisirt und nochmals 390 ccm Permanganat-Lösung von 4 pCt. zugegeben, zuletzt unter Erwärmen auf dem Wasserbade, bis die Farbe stehen blieb. Nachdem mit Alkohol entfärbt und von Braunstein abfiltrirt war, wurde auf ein kleineres Volumen eingedampft. Oxalsäure war nicht vorhanden. Auf Zusatz von Salzsäure fielen

1) schwer lösliche Säuren aus (1.3 g). Durch successives Behandeln mit heissem Wasser und mit Chloroform wurden daraus 0.1 g Terephtalsäure und 0.8 g Benzoësäure isolirt. Das Auftreten von Terephtalsäure ist schon früher bei der Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel auf Norcaradiëncarbonsäure sicher festgestellt worden<sup>2)</sup>.

Die Benzoësäure krystallisirte schliesslich aus heissem Wasser in den charakteristischen Formen und schmolz bei 121°, welcher Schmelzpunkt sich nach Zumischen reiner Benzoësäure nicht änderte.

2) Die leichter löslichen Säuren wurden der Mutterlauge durch vielmaliges Ausschütteln mit Aether entzogen und mit Natriumsulfat entwässert. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb 1 g nur wenig gefärbter fester Rückstand; ausser Benzoësäure wurde darin Phtalsäure und die dem Einen von uns wohl bekannte *trans*-1.2.3-Trimethylentricarbonsäure<sup>3)</sup> festgestellt.

Zum Nachweis der Phtalsäure wurde das trockne Pulver mehrmals mit kleinen Mengen Aether ausgezogen; es blieb schliesslich eine krystallinische Säure zurück, die aus wenig kochendem Wasser sich beim Erkalten in farblosen Nadeln abschied, gegen Permanganat in sodaalkalischer Lösung beständig war und sich bei verschiedenen Versuchen zwischen 196–199° unter lebhaftem Aufschäumen zersetzte. Dieser Zersetzungspunkt änderte sich nicht

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 107 [1896].      <sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 108 [1896].

<sup>3)</sup> Buchner, diese Berichte 21, 2641 [1888]; Buchner und Witter, Ann. d. Chem. 284, 220 [1895].

auf Zumischen eines Theiles reiner Phtalsäure, die für sich erhitzt auch denselben Zersetzungspunkt zeigte<sup>1)</sup>. Endlich wurde die aus Norcaradiensäure erhaltene Phtalsäure auch noch durch Erhitzen im Metallbad auf 180—210° in das charakteristische, in langen Nadeln sublimirende Phtalsäureanhydrid übergeführt, das bei 130° schmolz, ebenso wie eine Probe des Anhydrids von Kahlbaum. Um das Trimethylenderivat zu charakterisiren, wurden die vereinigten Waschätherparthieen zur Trockne verdampft und sodann in einem offenen Uhrglas 6 Stunden auf 100—105° erhitzt, um die Benzoësäure zu entfernen. Hernach wurde mit Schwefelsäure und Methylalkohol 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann in 2 Volumen Wasser gegossen und das abgeschiedene Oel, hauptsächlich Phtalsäureester, durch Filtriren durch ein nasses Filter entfernt. Die wässrig-alkoholische Lösung wurde hierauf dreimal ausgeäthert, der Auszug mit Soda gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und der Aether verjagt. Es hinterblieb ein bald erstarrender Rückstand, der nach dem Trocknen auf einem Thonteller zweimal aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt wurde. Es resultirten so farblose Nadelchen vom Schmp. 56—57°, während synthetisch aus reiner Säure zum Vergleich dargestellter *trans*-1.2.3-Trimethylentricarbonsäuremethylester bei 57—58° schmolz<sup>2)</sup>. Das Gemenge der beiden Präparate zu gleichen Theilen verflüssigte sich bei 56°, wodurch die Identität erwiesen ist.

Bei einer anderen Oxydationsparthie konnten wir die *trans*-1.2.3-Trimethylentricarbonsäure selbst auf folgendem Wege fassen: Nach Abfiltriren der in Wasser schwerlöslichen Säuren wurden die leichter löslichen wie oben durch Aether extrahirt, der Auszug diesmal über Chlorcalcium getrocknet, wobei schon ein Theil der Phtalsäure als schwerlösliches Calciumsalz hinweggeschafft wird, hierauf die filtrirte Aetherlösung verdampft und der Rückstand zur Entfernung der Benzoësäure 6 Stunden im offenen Uhrglas auf 100—105° erhitzt. Die hinterbliebene Substanz kam sodann in einem senkrecht stehenden Reagirrohr 1 Stunde in ein Metallbad von 180—210°; die dabei hoch hinauf sublimirten Nadeln von Phtalsäureanhydrid wurden mechanisch von dem übrigen krystallinischen Sublimat (Trimethylentricarbonsäureanhydrid) getrennt, Letzteres in wenig kochendem Wasser unter Zugabe von etwas Thierkohle gelöst, filtrirt und da vorher keine Ausscheidung eintrat, im Vacuum fast bis zur Trockne verdampft. Der Krystallbrei kam dann auf einen Thonteller, die trockne Substanz wurde hierauf nochmals aus Aether umkrystallisirt, woraus sie sich erst bei hoher Concentration als harte krystallinische Kruste abschied. Der Körper war gegen Permanganat in Sodalösung be-

<sup>1)</sup> Die in M. M. Richter's »Lexikon« enthaltene alte Angabe über den Zersetzungspunkt der Phtalsäure, 184°, ist unrichtig; auch die in den Lehrbüchern gewöhnlich aufgeführte Zahl für den Zersetzungspunkt, 213°, ist zu verwerfen, denn sie bezieht sich nach Ador, Ann. d. Chem. 164, 230, auf ganze Krystalle, während man zur Schmelzpunktbestimmung doch immer gepulverte Substanz anwendet; auch der für Letztere von Ador angegebene Zersetzungspunkt, 203°, ist etwas hoch. Dagegen ist der Schmelzpunkt des Phtalsäureanhydrids in der Literatur mit 128° sehr niedrig aufgeführt.

<sup>2)</sup> Die Schmelzpunktangabe für diesen Ester, 59°, von Buchner und Witter, Ann. d. Chem. 284, 221 [1895], ist etwas hoch.

ständig und schmolz bei 215—216° ohne Gasentwicklung. Zum Vergleiche aus Trimethylen-1.1.2.3-tetracarbonsäure hergestellte trans-1.2.3-Trimethylen-tricarbonsäure zeigte den Schmp. 219°; das Gemenge aus gleichen Theilen beider Präparate schmolz bei 216—217°. Hierdurch ist die Identität bewiesen. Die Ausbeute an reiner Trimethylen-tricarbonsäure war in Folge der ungünstigen Eigenschaften derselben so gering, dass von einer Analyse Abstand genommen werden musste.

**153. M. Nencki und J. Zaleski: Ueber die Reductionsprodukte des Hämins durch Jodwasserstoff und Phosphoniumjodid und über die Constitution des Hämins und seiner Derivate.**  
[Aus dem chemischen Laboratorium des Instituts für experimentelle Medicin in Petersburg.]

(Eingegangen am 25. März 1901.)

Wie bekannt, haben Schunk und Marchlewski<sup>1)</sup> gefunden, dass durch Erhitzen verschiedener Derivate des Chlorophylls, namentlich aber des Phyllotaonins mit Alkalien ein rother Farbstoff entsteht, den sie Phylloporphyrin nannten. Den Analysen dieser Autoren zufolge hat das Phylloporphyrin die Zusammensetzung  $C_{16}H_{18}ON_2$  und ist dem Hämatoporphyrin,  $C_{16}H_{18}O_3N_2$ , von Nencki und Sieber nahe verwandt. Schunk und Marchlewski<sup>2)</sup> vermuthen, dass beide Substanzen vielleicht in einem Verhältnisse zu einander stehen, wie beispielsweise das Purpurin zum Oxyanthrachinon. In der That haben wir in einer vor Kurzem publicirten Arbeit gezeigt, dass das Hämatoporphyrin zwei durch Alkyle ersetzbare Wasserstoffe enthält und folglich als eine Dioxyverbindung des Phylloporphyrins aufgefasst werden kann<sup>3)</sup>.

Die hohe Bedeutung, welche die genetische Verwandtschaft des Blatt- und des Blut-Farbstoffes in der Entwicklungsgeschichte organisirter Wesen hat, wurde von dem Einen von uns<sup>4)</sup> vor einigen Jahren in diesen Berichten auseinandergesetzt, und wir erachten es als eine wichtige Aufgabe der physiologischen Chemie, die Ueberführung des einen der beiden Farbstoffe in den anderen, wodurch die nahe verwandtschaftliche Beziehung beider direct nachgewiesen wäre, zu bewerkstelligen.

Um dieses Ziel zu erreichen, kann man zwei Wege einschlagen. Entweder wäre durch Oxydation des Phylloporphyrins sein Dioxyproduct darzustellen, oder umgekehrt durch Reduction das Hämatoporphyrin in Phylloporphyrin überzuführen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 284, 81 u. 290, 306.

<sup>2)</sup> l. c.

<sup>3)</sup> Zeitschr. für physiol. Chem. 30, 428 [1900].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 29, 2877 [1896].