

348. Eduard Buchner: Ueber Derivate des Cycloheptans.

[Vorläufige Mittheilung
aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 2. August.)

Das jüngst beschriebene, neue Isomere der Phenylelessigsäure, die Isophenylelessigsäure¹⁾, welche durch Verseifung von Pseudophenylacetamid mittels Natronlauge erhalten wird, liefert bei vollständiger Reduction eine gesättigte Verbindung, der, nach dem Stickstoffgehalt ihres Amides zu urtheilen, die Formel einer Hexahydrosäure, $C_7H_{13} \cdot CO_2H$, zukommt. Da die bisherigen Annahmen über die Constitution dieser Körper das Vorliegen eines siebengliedrigen Ring-systems in der Isophenylelessigsäure möglich erscheinen lassen²⁾, so ergab sich die Aufgabe, die neue Säure mit der Cycloheptancarbonsäure zu vergleichen.

Vom Suberon ausgehend hat bereits im Jahre 1881 A. Spiegel, nach Mittheilung von Dale und Schorlemmer, durch Blausäureanlagerung und Verseifen die Oxysuberancarbonsäure oder Suberylglycolsäure (Cycloheptanolmethylsäure) dargestellt und aus dieser die Chlorsuberan-, die Suberen- und endlich die Suberan-Carbonsäure (Cycloheptanmethylsäure) erhalten³⁾. Die Angaben über letztgenannte Verbindung sind jedoch aus Mangel an Material so dürftige, dass darnach ein Vergleich unmöglich ist; auch die in Aussicht gestellte weitere Untersuchung wurde niemals veröffentlicht. Trotzdem empfahl sich dieser offenbar mühsame Weg zur Synthese von Cycloheptanderivaten, da inzwischen durch die Arbeiten von W. Markownikoff⁴⁾ und von J. Wislicenus und H. Mayer⁵⁾ die Natur des Suberons als Abkömmling eines siebengliedrigen Ringsystems ausser Zweifel gestellt ist.

Erst nach einer grossen Reihe von Versuchen über Blausäureanlagerung an Suberon gelang es, die Ausbeute an krystallisirtem Rohproduct bis zu 30 pCt. des angewandten Ketons zu steigern. Dabei wurde infolge Modificirung des Verfahrens als Hauptproduct ein neutraler Körper vom Schmp. 130° erhalten, der bei Spiegel nur in geringer Menge auftrat. Eine Stickstoffbestimmung und die Verseifung zeigten, dass Oxycycloheptancarbonsäureamid, $C_7H_{12}(OH) \cdot CONH_2$ vorlag, entstanden durch nur theilweise Hydrolyse des Cyanhydrins.

1) Diese Berichte 30, 633.

2) Diese Berichte 29, 108; Verhandlungen d. Ges. d. Naturforscher und Aerzte 1896, II 85.

3) Ann. d. Chem. 211, 117.

4) Diese Berichte 27, Ref. 48.

5) Ann. d. Chem. 275, 361.

Stickstoffbestimmung: Ber. für $C_8H_{15}NO_2$.
 Procente: N 8.92.
 Gef. » » 9.18.

Der reine Körper scheidet sich aus concentrirter, heisser, wässriger Lösung nach dem Erkalten in äusserst dünnen Lamellen aus, die sich allmählich in Spiesse umlagern, und kann auch aus viel kochendem Benzol in Blättchen erhalten werden. Kochen mit Salzsäure oder Natronlauge, im letzteren Falle unter Ammoniakentwicklung und Bildung eines verhältnissmässig schwerlöslichen Natriumsalzes, führt zur zugehörigen Oxycycloheptancarbonsäure oder Suberylglycolsäure, welche, wie die Theorie verlangt, in alkalischer Lösung gegen Permanganat beständig ist. Die Säure enthält, in Uebereinstimmung mit den Angaben Spiegel's, an der Luft getrocknet, $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, das langsam im Vacuum, rascher aber nach kurzem Erhitzen auf 60° entweicht.

Wasserbestimmung: Ber. für $C_8H_{14}O_3 + \frac{1}{2} Aq$.
 Procente: H_2O 5.39 ¹⁾.
 Gef. » » 5.57, 5.66.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}O_3$.
 Procente: C 60.76, H 8.86.
 Gef. » » 60.74, 60.47, 60.39, » 9.23, 9.04, 8.99.

Der Körper besitzt den von Spiegel erwähnten Alaungeschmack und schmilzt wasserfrei bei $79-80^\circ$ ²⁾. Es bleibt sonach kein Zweifel, dass die erhaltene Säure mit Suberylglycolsäure identisch ist. Versuche haben auch bereits zur öligen Chlorcycloheptancarbonsäure, sowie zur krystallinischen, ungesättigten Cycloheptancarbonsäure geführt.

Zweck dieser vorläufigen Mittheilung ist es insbesondere, Hrn. Andreas Jacobi die weitere Untersuchung dieser Körper zu sichern, welche sich auch auf die Festigkeitsverhältnisse des Kohlenstoffsiebenringes in denselben erstrecken soll. Meinem Privatassistenten, Hrn. Wilh. Braren danke ich für seine ausdauernde Hülfe.

¹⁾ Die Angabe in den Ann. der Chem., l. c., ber. 5.11 pCt. Wasser ist irrig.

²⁾ In den Ann. d. Chem. (l. c.) ist als Schmp. $89-90^\circ$ angegeben, doch beruhen diese Zahlen auf einem Druckfehler, welcher sich nur in der deutschen Literatur (z. B. in Beilstein's Handbuch 3. Aufl. I, 610), nicht aber in der englischen Originalmittheilung (Journ. chem. Soc. 39 [1881], 541), vorfindet.