

376. N. Zelinsky und E. Rjachina: Über 1,3-Dimethyl-cyclopentan-3-carbonsäure.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1924.)

Zwecks Erforschung der Natur der Naphthensäuren haben wir u. a. als hierfür notwendiges Material die 1,3-Dimethyl-cyclopentan-3-carbonsäure synthetisiert, was wie folgt gelang: Die durch Oxydation des Pulegons gewonnene β -Methyl-adipinsäure wurde durch Katalyse über Thoriumoxyd bei 360–380° in das ihr entsprechende Keton verwandelt, da die schöne Methode von Senderens¹⁾, wie wir fanden, sich auch zur Darstellung cyclischer Ketone aus den entsprechenden zweibasischen Säuren verwenden läßt. Behufs bequemerer Einführung in das den Katalysator enthaltende Rohr wurde die Säure in einer geringen Menge Methylalkohol unter schwachem Erwärmen gelöst (5 g Alkohol auf 12 g Säure) und diese Lösung dann der Katalyse über Thoriumoxyd unterworfen. Als Katalysat gewannen wir hierbei eine opaleszierende homogene Flüssigkeit, aus der sich durch Schütteln mit einer Lösung von Kalilauge das Keton ausscheiden ließ, welches 2 Fraktionen gab: 142–150° und 150–260°. Die überwiegende Menge der ersten Fraktion gab bei nochmaliger Fraktionierung einen bei 146–149° siedenden Anteil, welchen wir ohne weiteres ebenfalls der Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid unter den üblichen Bedingungen aussetzten. So wurde das 1,3-Dimethyl-cyclopentan-1-ol (3) vom Sdp.₂₀ 70° gewonnen. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas in der Kälte wurde aus diesem Alkohol das Chlorid vom Sdp. 134–136° erhalten, welches der Reaktion mit Magnesium und Kohlensäure unterworfen wurde. Die so gewonnene 1,3-Dimethyl-cyclopentan-3-carbonsäure wurde dann behufs Befreiung von Spuren Halogen mit Natrium in alkohol. Lösung behandelt und alsdann nach Entfernung des Alkohols mittels Schwefelsäure ausgeschieden. Der Siedepunkt der Säure war 226–227° bei 746 mm.

0.1943 g Sbst.: 0.4809 g CO₂, 0.1744 g H₂O.

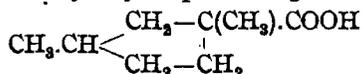
C₈H₁₄O₂. Ber. C 67.55, H 9.55. Gef. C 67.48, H 10.04.

$d_4^{20} = 0.9915$; $d_4^{20} = 0.9899$; $n_D^{20} = 1.4479$.

Mol.-Refrakt. = 38.40; theoret. = 38.53; $\alpha_D = -7.7^\circ$.

Die

1,3-Dimethyl-cyclopentan-3-carbonsäure,



erinnert im Geruch an gereinigte Naphthensäuren; sie ist mit Heptanaphthen-carbonsäure isomer, siedet aber viel niedriger als jene (237–239°).

Durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid der Säure wurde das Amid gewonnen, welches nach Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 95° schmilzt. Das grüne Cu-Salz ist mit grün-blauer Farbe in Äther und Benzin leicht löslich.

¹⁾ A. ch. [8] 28, 243.