

strat, dessen Zersetzungsprodukte die optische Aktivität des Erdöls hervorgerufen. Die weite Verbreitung der Pflanzenharze in der Natur ist eine Stütze für diese Ansicht. Die Beteiligung der Pflanzenharze an den erdöl-bildenden Prozessen müßte einen erhöhten Gehalt des Erdöls an aromatischen Kohlenwasserstoffen hervorrufen, und tatsächlich sehen wir auch, daß es in der Natur an benzol-reichen Erdölen nicht fehlt.

355. B. Kasansky: Über 1.2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentan.

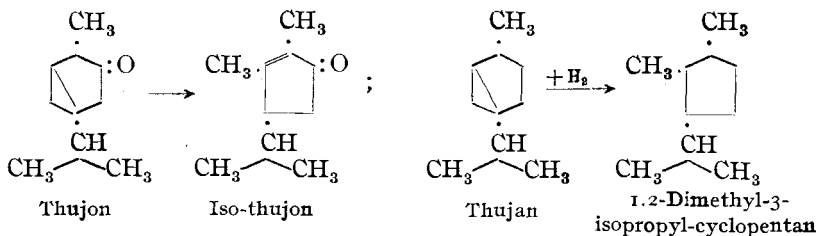
[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. I. Staats-Universität zu Moskau.]

(Eingegangen am 12. Juli 1929.)

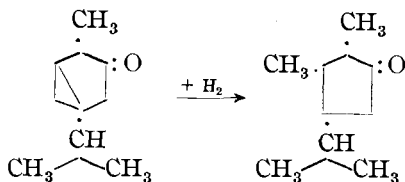
Im Jahre 1904 stellte N. D. Zelinsky¹⁾ fest, daß sich bei der Reduktion von Thujon in Gegenwart von Nickel ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ mit einem 5-gliedrigen Ring bildet; es konnte nach seiner Meinung bei dieser Reaktion sowohl 1.2-Dimethyl-, als auch 1.3-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentan entstehen.

1912 führte Kishner²⁾ Thujon durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure unter Sprengung des 3-gliedrigen Ringes in das Hydrobromid über. Nach Abspaltung von HBr und Reduktion nach Sabatier wurde ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ erhalten, dessen Struktur vom Verfasser nicht festgestellt wurde. Er neigte aber zu der Ansicht, daß es 1.2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentan war.

Von Zelinsky und Kasansky³⁾ wurde 1927 durch Reduktion von Thujen und Thujan über Palladium und bei der nicht umkehrbaren Katalyse von Thujen ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ hergestellt, dessen Eigenschaften denen der obengenannten Verbindungen sehr nahe stehen. Es wäre am natürlichsten, diesem Kohlenwasserstoff aus Analogie mit der Umwandlung von Thujon in Iso-thujon die Konstitution des 1.2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentans zuzuschreiben:



Diese Auffassung wird auch durch die Beobachtungen von Godchot⁴⁾ unterstützt, der durch unmittelbare Reduktion von Thujon in Gegenwart von Nickel Thuja-menthon erhielt:



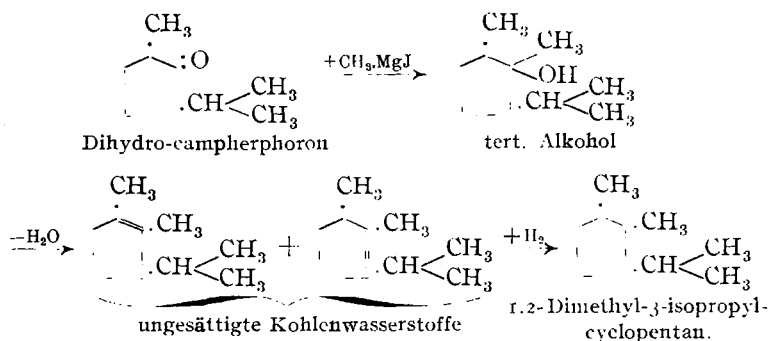
¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **34**, 718 [1904].

²⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 1759 [1912].

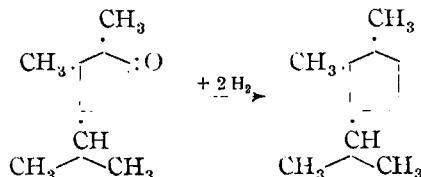
³⁾ B. **60**, 1096 [1927].

⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 1807 [1927].

Andererseits ist aber als 1,2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentan ein Kohlenwasserstoff beschrieben worden, der sich in seinem Siedepunkt von den angeführten Kohlenwasserstoffen stark unterscheidet. Er wurde 1913 von Godchot und Taboury⁵⁾ aus Dihydro-campherphoron erhalten, indem letzteres mittels CH_3MgJ in den tertiären Alkohol übergeführt und das aus letzterem entstehende Gemisch von ungesättigten Kohlenwasserstoffen nach Sabatier reduziert wurde:



1921 wurde derselbe Kohlenwasserstoff von Godchot⁶⁾ durch Reduktion von Thuja-menthon über Nickel bei 280° erhalten:



Die Konstanten der erwähnten Kohlenwasserstoffe sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Verfasser	Ausgangsprodukt	Siedepunkt	d	n	M_D gef.	M_D ber.
Godchot	Thuja-menthon	148—149°	0.793 (15°)	1.4364 (15°)	45.85	46.18
Godchot u. Taboury	Dihydro-campherphoron	146—148°	0.786 (15°)	1.4337 (16°)	46.32	46.18
Zelinsky	Thuja	160—161° (740 mm)	0.7891 (22°/4°)	1.4313 (22°)	45.95	46.18
Kishner	Thuja	161—163° (753 mm)	0.7904 (20°/4°)	1.4319 (20°)	45.93	46.18
Kishner	Thuja	162—163° (759 mm)	0.7902 (20°/4°)	1.4333 (20°)	46.08	46.18
Zelinsky u. Kasansky	Thuja	160—162° (771 mm)	0.7903 (20°/4°)	1.4339 (20°)	46.18	46.18
Zelinsky u. Kasansky	Thuja	159.5—160.5° (771 mm)	0.7910 (17°/4°)	1.4344 (17°)	46.18	46.18

Es sind folglich zwei Kohlenwasserstoffe mit den Siedepunkten 146 bis 149° und 160—163° beschrieben worden, von denen jeder nach seiner Entstehung die Struktur des 1,2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentans besitzen

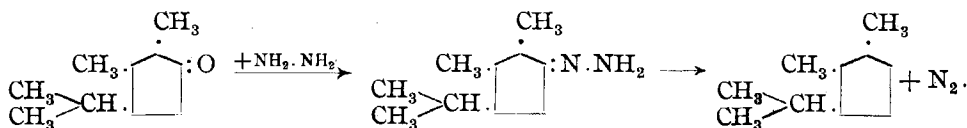
⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [4], 13, 599 [1913].

⁶⁾ C. 1921, III 301.

kann. Welchem von beiden diese Struktur wirklich zukommt, mußte die vorliegende Untersuchung entscheiden.

Es wurde zuerst der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ aus Dihydro-campherphoron nach Godchot und Taboury hergestellt, denn in ihrer Arbeit ist eine ausführliche Beschreibung der Versuchs-Bedingungen nicht angeführt. Es wird nur erwähnt, daß es ihnen nicht gelungen sei, den tertiären Alkohol nach Einwirkung von $CH_3 \cdot MgJ$ auf das Keton zu isolieren, da direkt ein Gemisch von ungesättigten Kohlenwasserstoffen erhalten wurde, das sie zur Verbindung $C_{10}H_{20}$ reduzierten. Man gewinnt aus dieser Beschreibung den Eindruck, daß der tertiäre Alkohol aus Dihydro-campherphoron und $CH_3 \cdot MgJ$ sehr unbeständig und von den Reaktionsprodukten schwer zu trennen ist. Bei Wiederholung dieser Versuche konnten wir jedoch feststellen, daß sich der Alkohol durch Destillation im Vakuum sehr leicht isolieren läßt, allerdings hierbei nicht ganz rein erhalten wird. Seine Zusammensetzung ist $C_{10}H_{20}O$; durch Oxalsäure kann er zu einem Gemisch von ungesättigten Kohlenwasserstoffen dehydratisiert werden, die bei der Reduktion den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ liefern; dieser ist dem aus Thuja erhaltenen sehr ähnlich. Die Ursache dieses Unterschieds in den Ergebnissen unserer Versuche und denen von Godchot und Taboury ist unaufgeklärt geblieben.

Es war weiter von Interesse, aus Thuja-menthon, dessen Struktur als 1,2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentanon-(5) festgestellt ist, einen Kohlenwasserstoff zu erhalten und dabei eine Reaktion zu benutzen, bei der eine Isomerisation ausgeschlossen ist. Das Keton wurde in ein Hydrazon übergeführt und nach Kishner zersetzt. Es wurde ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ erhalten, der dem aus Thuja erhaltenen vollständig ähnlich war:



Vielleicht läßt sich der Umstand, daß der von Godchot aus Thuja-menthon bei 280° erhaltene Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ sich scharf durch seinen Siedepunkt von dem aus Thuja-menthon über das Hydrazon erhaltenen unterscheidet, dadurch erklären, daß bei solchen Reduktions-Temperaturen über Nickel ein teilweiser Abbau der langen Seitenketten, im gegebenen Fall von $(CH_3)_2CH-$ zu $CH_3 \cdot CH_2-$ und zu CH_3- vor sich geht (vergl. z. B. die Bildung von *p*-Dimethyl- und *p*-Methyl-äthyl-cyclohexan aus *p*-Cymol⁷⁾).

In diesem Fall ist es möglich, daß der von Godchot erhaltene Kohlenwasserstoff Beimengungen der niedrigeren Homologen des 1,2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentans enthielt, und daß sein Siedepunkt dadurch erniedrigt wurde.

Godchot und Taboury haben durch Reduktion bei ebenso hoher Temperatur noch einen anderen Kohlenwasserstoff, das 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentan⁸⁾, aus Dihydro-campherphoron dargestellt. Er siedet bedeutend niedriger ($132-134^\circ$) als der gleichnamige Kohlenwasserstoff, der

⁷⁾ Sabatier, Die Katalyse, 2. Aufl., S. 131.

⁸⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 13, 599 [1913].

von Ejkman⁹⁾ (141.5—142⁰) beschrieben worden ist, und als der Kohlenwasserstoff aus dem Hydrazon des Dihydro-campherphorons (s. weiter oben).

Durch diese Tatsache wird unsere Vermutung, daß die Isopropylgruppe bei 280⁰ in Gegenwart von Nickel gespalten werden kann, noch verstärkt, und die Wahrscheinlichkeit, daß die Struktur des 1.2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentans den Kohlenwasserstoffen aus Thujan und Thujen und nicht den von Godchot erhaltenen zukommt, vergrößert. Letztere werden wahrscheinlich unter Veränderung der Struktur des Ausgangsproduktes gebildet.

Beschreibung der Versuche.

1.2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentan aus Campherphoron.

Als Ausgangsprodukt wurde das bei 150⁰ getrocknete Calciumsalz der Camphersäure genommen. 394 g davon wurden in Portionen zu 70—75 g in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, das an einer Seite zugeschmolzen war, bei 410—415⁰ in einem elektrischen Ofen zersetzt. Das offene Ende des Rohres war mit einer gekühlten Vorlage verbunden. Das Salz zersetzt sich ohne besondere Schwierigkeiten, und es entsteht eine braune, etwas fluoreszierende Flüssigkeit. Im Rohr verbleibt eine graue Masse, die fast gar keine organische Substanz mehr enthält. Es wurden 178 g Destillat erhalten, die mit Alkali gewaschen, mit Wasserdampf übergetrieben, mit Pottasche getrocknet und fraktioniert wurden. Die bei 180—210⁰ ($n^{17.5} = 1.4815$) übergegangene Fraktion wurde nach Godchot und Taboury (l. c.) bei 130—140⁰ reduziert. Hierbei wurden 70 g rohes Dihydro-campherphoron erhalten, welches nach der Reinigung über das Semicarbazon folgende Konstanten aufwies:

Sdp._{748.5} 181—183⁰; $n^{18} = 1.4412$; $d^{18/4} = 0.8899$; M_D gef. 41.60, ber. für $C_9H_{16}O$ 41.57.

32 g Dihydro-campherphoron, in absol. Äther gelöst, wurden allmählich zu einer Lösung von Methyl-magnesiumjodid, das aus 8.25 g Mg (0.34 Mol.) und 49.5 CH_3J (0.35 Mol.) hergestellt war, hinzugegossen. Nach 1-stdg. Kochen der ätherischen Lösung und 12-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur wurde das Reaktionsprodukt durch eine konz. Ammoniumchlorid-Lösung bei —10⁰ zersetzt. Der gebildete tertiäre Alkohol wurde mit Äther extrahiert, mit Pottasche getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum destilliert. Sdp.₁₂ 79—81.5⁰; $n^{19} = 1.4546$; $d^{19/4} = 0.8963$; M_D gef. 47.23; M_D ber. für $C_{10}H_{20}O$ 47.70.

0.1815 g Sbst.: 0.5095 g CO_2 , 0.2076 g H_2O . — 0.2409 g Sbst.: 0.6759 g CO_2 , 0.2761 g H_2O .

$C_{10}H_{20}O$. Ber. C 76.85, H 12.91. Gef. C 76.56, 76.52, H 12.80, 12.83.

Wie aus den gefundenen Konstanten ersichtlich ist, war der Alkohol nicht ganz einheitlich; um mögliche Beimengungen von Keton zu entfernen, wurde er mit Hydroxylamin nach Beckmann¹⁰⁾ behandelt, seine Konstanten veränderten sich dabei aber nicht. Sdp._{8.5} 71—73⁰; $n^{17} = 1.4559$; $d^{17/4} = 0.8971$.

Die geringe Quantität des erhaltenen Alkohols erlaubte nicht, seine Reinigung nach anderen Methoden zu versuchen; er wurde deshalb direkt der Dehydratisierung unterworfen. Hierbei wurden gleiche Gewichtsmengen von Alkohol und kryst. Oxalsäure 1 Stde. in einem Ölbad auf 120 bis 130⁰ erhitzt. Darauf wurde das Gemisch mit einem großen Überschuß

⁹⁾ C. 1911, II 1029.

¹⁰⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 55, 17 [1897].

an Wasser übergossen, die obere Schicht mit dem Kohlenwasserstoff abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Pottasche getrocknet und über Natrium destilliert: Sdp.₇₄₂ 153—163°.

Das so erhaltene Gemisch von Kohlenwasserstoffen wurde 2-mal bei 160—170° über Nickel reduziert. Nach Durchschütteln mit Schwefelsäure und Waschen mit Wasser wurde fraktioniert. Mehr als $\frac{2}{3}$ der Substanz gingen hierbei in der unter 757 mm bei 159—161° siedenden Fraktion über: $n^{21} = 1.4319$; $d^{21/4} = 0.7883$; $M_D = 46.11$, ber. für $C_{10}H_{20}$ 46.18.

0.2354 g Sbst.: 0.7395 g CO_2 , 0.3060 g H_2O .

$C_{10}H_{20}$. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.68, H 14.55.

Der andere Teil siedete bei niedrigerer Temperatur: Sdp. 152—159°; $n^{21} = 1.4303$. Der erhaltene Kohlenwasserstoff ist dem aus Thuja dargestellt sehr ähnlich.

1.2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentan aus Thuja-menthon.

Das Thuja-menthon wurde aus Thujon nach Wallach¹¹⁾ dargestellt. Thujon wurde in Iso-thujon übergeführt, mit Natrium in alkoholischer Lösung zu Thuja-menthol reduziert und weiter mit CrO_3 in Essigsäure oxydiert. Das so erhaltene Thuja-menthon wies folgende Konstanten auf:

Sdp.₇₄₉ 206—208°; $d^{22/4} = 0.8894$; $n^{22} = 1.4484$; $M_D = 46.41$, ber. für $C_{10}H_{18}O$ 46.19.

10 g Thuja-menthon wurden dann in 35 ccm Alkohol gelöst und 10 g 90-proz. Hydrazin-Hydrat zugesetzt. Das Ganze wurde 5 Stdn. auf einem Ölbad bei 110—120° gekocht, hiernach der Alkohol verjagt und der Rest mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet. Das erhaltene rohe Hydrazon wurde durch Destillation über festem Ätzkali und platinieren Tontstückchen zersetzt. Nach mehrmaligem Auswaschen mit Essigsäure wies der übergegangene Kohlenwasserstoff folgende Konstanten auf: Sdp._{757.6} 159—160.5°; $n^{21} = 1.4328$; $d^{21/4} = 0.7877$; $M_D = 46.23$, ber. für $C_{10}H_{20}$ 46.18.

0.1630 g Sbst.: 0.5102 g CO_2 , 0.2088 g H_2O .

$C_{10}H_{20}$. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.37, H 14.33.

Gleich dem Kohlenwasserstoff aus Thuja verhält sich der erhaltene Kohlenwasserstoff gegen alkalische Permanganat-Lösung, Brom und konz. Schwefelsäure vollständig passiv.

1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentan aus Dihydro-campherphoron.

10 g Dihydro-campherphoron wurden unter den gleichen Versuchs-Bedingungen wie in der vorangehenden Synthese mit 10 g Hydrazin-Hydrat behandelt. Nach dem Verjagen des Alkohols und Trocknen des Rückstandes wurde das Hydrazon nach Kishner zersetzt; der durch Essigsäure gereinigte Kohlenwasserstoff siedete bei 140—142.5° (764.8 mm); $n^{18.5} = 1.4257$; $d^{18.5/4} = 0.7750$; $M_D = 41.68$, ber. für C_9H_{18} 41.56.

0.1791 g Sbst.: 0.5624 g CO_2 , 0.2309 g H_2O .

C_9H_{18} . Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.64, H 14.43.

Das von Ejkman¹²⁾ beschriebene 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentan (Pulegan), das durch Hydrieren von Pulegensäure dargestellt war,

¹¹⁾ A. 323, 334, 352.

¹²⁾ C. 1911, II 1029.

besaß folgende Eigenschaften: Sdp._{758} 141.5–142°; $d^{15.2}$ 0.7799; $n^{15.8} = 1.4274$. Das isomere 1-Methyl-2-isopropyl-cyclopentan von Kishner¹³⁾ siedete bei 142 5° (759 mm); d^{20} 0.7792; $n^{20} = 1.4279$; M_D 41.60.

Beim Vergleich dieser Kohlenwasserstoffe mit dem von Godchot und Taboury (l.c.) erhaltenen 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentan läßt sich leicht feststellen, daß letzteres einen viel niedrigeren Siedepunkt besitzt: Sdp. 132–134°; d^{19} 0.773; $n^{19} = 1.4250$; M_D 41.72.

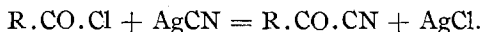
Aus den angeführten Untersuchungen kann man schließen, daß die Struktur des 1,2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentans nicht den Kohlenwasserstoffen von Godchot und Taboury zugehört, denn augenscheinlich waren diese Verbindungen nicht ganz einheitlich, wie aus dem Vergleich der Konstanten ersichtlich ist; die angenommene Struktur kommt vielmehr den von Zelinsky und Kishner aus Thujen und Thuja dargestellt, sowie den oben beschriebenen Kohlenwasserstoffen aus Dihydro-campherphoron und Thuja-menthon zu.

Zum Schluß möchte ich noch meinem hochverehrten Lehrer Prof. N. D. Zelinsky meinen aufrichtigen Dank für sein liebenswürdiges Entgegenkommen und seine Ratschläge aussprechen.

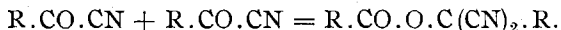
356. W. Tschelinzeff und W. Schmidt: Über ein neues Verfahren zur Darstellung von α -Ketonsäuren.

(Eingegangen am 6. Juni 1929.)

Die in der Literatur angegebenen Methoden zur Darstellung von α -Keton-säuren bestehen in der Verseifung von Acylcyaniden, die aus Acylchloriden durch Umsetzung mit Cyansilber im zugeschmolzenen Rohr bei 100–110° gewonnen werden. Dieses zuerst von H. Hübner¹⁾ schon in den sechziger Jahren vorgeschlagene, dann von L. Claisen und E. Moritz²⁾ in den achtziger Jahren mehrfach verwertete Verfahren entspricht der Gleichung:



In den Arbeiten der genannten Autoren fehlen jedoch Angaben über die Ausbeuten an Acylcyaniden. Bei der Darstellung des Acetyl-, Propionyl-, Butyryl- und Valerylcyanids bilden sich beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr neben den einfachen Cyaniden auch kondensierte Dicyanverbindungen, deren Bildung man sich nach folgendem Schema vorstellen kann:



Außer diesen Dicyaniden entstehen nach L. Claisen und E. Moritz bei dieser Methode als Nebenprodukte auch noch Säure-amide. Ob Isocyanide erhalten werden, was bei Verwendung von Cyansilber immerhin möglich wäre, ist nicht angegeben.

¹³⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 849 [1912].

¹⁾ H. Hübner, A. **120**, 334 [1861], **131**, 74 [1864].

²⁾ L. Claisen und E. Moritz, B. **13**, 2121 [1880]; E. Moritz, Journ. chem. Soc. London **39**, 16 [1881].