

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 dargestellten, 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.

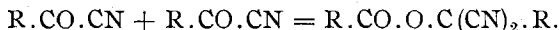
356. W. Tschelinzeff und W. Schmidt: Über ein neues Verfahren zur Darstellung von α -Ketonsäuren.

(Eingegangen am 6. Juni 1929.)

Die in der Literatur angegebenen Methoden zur Darstellung von α -Ketonsäuren 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:



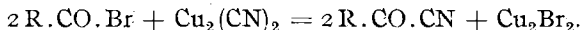
Außer diesen Dicyaniden entstehen nach L. Claisen und E. Moritz bei dieser Methode als Nebenprodukte auch noch Säure-amide. Ob Isocyanide erhalten werden, was bei Verwendung von Cyansilber immerhin möglich wäre, ist nicht angegeben.

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].

Um die Anwendung von Cyansilber, sowie das Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr zu vermeiden, gebrauchten wir bei unseren Versuchen Cyankupfer. Außerdem ersetzten wir die Acylchloride durch Acylbromide, da diese, wie Versuche zeigten, mit Cyankupfer besser reagieren. Die Reaktion verläuft dann folgendermaßen:



So wurde eine erhebliche Vereinfachung der Methodik erreicht: anstatt im zugeschmolzenen Rohr, konnte im offenen Gefäß unter Rückfluß gearbeitet werden, und durch den Verzicht auf das Erwärmen unter Druck wurde das Produkt weniger verändert. Das Cyankupfer wird aus Kupfervitriol und Cyankalium unter Kühlung gewonnen. Wegen des Auftretens von Cyangas bei der Reaktion muß das Cyankalium in kleinen Dosen zugefügt und energisch geschüttelt werden. Das gewonnene Cyankupfer wird abfiltriert, gründlich ausgewaschen und im Thermostaten bei $60-70^{\circ}$ getrocknet. 1 Mol. Acylbromid und 1 Mol. Cyankupfer werden in einem kurzhalsigen Rundkolben ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbade unter Rückfluß $1\frac{1}{2}-2$ Stdn. erwärmt. Beim Zufügen des Acylbromids zum Cyankupfer wird Erwärmung, beim Acetyl- und Propionylbromid sogar Sieden beobachtet. Die entstandenen Cyanide werden von dem bei der Reaktion gebildeten Kupferbromür durch Abdestillieren aus dem Ölbad getrennt.

Auf diese Weise lassen sich die interessanten Verbindungen erheblich einfacher darstellen und, was für präparative Zwecke besonders wichtig ist, in ziemlich guter Ausbeute beschaffen. Die Methode ergibt, auf das Rohprodukt berechnet, 58–80% Ausbeute.

Beschreibung der Versuche.

Acetyl-ameisensäure (Brenztraubensäure), $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{COOH}$.

Das Acetylcyanid wurde aus frisch destilliertem Acetylbromid, dem allmählich Cyankupfer in kleinen Portionen zugesetzt wurde, beim Erwärmen unter Rückfluß gewonnen.

Acetylbromid ...	I. 55.0 g,	II. 70.0 g.
+ Cyankupfer ..	40.0 g,	50.7 g.
Acetylcyanid..	26.3 g,	34.1 g.

Das Rohprodukt wird also frei von Acetylbromid in 85–87% d. Th. erhalten. Das frisch bereitete Produkt ist eine klare Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch; erst bei längerem Aufbewahren wird sie trübe, und es tritt Blausäure-Geruch auf. Acetylcyanid siedet unter gewöhnlichem Druck bei 93° ; $d_4^{20} = 0.9745$; $n_D^{20} = 1.3743$; Mol.-Refrakt. ber. 16.00, gef. 16.13.

Die Verseifung des Acetylcyanids wurde mit konz. bis 42.5-proz. Salzsäure unter Kühlung mit Schnee und Kochsalz ausgeführt. In den ersten 5–10 Min. war keine Wirkung auf die Cyanid-Schicht, die sich zunächst unter der Salzsäure-Schicht befand, zu bemerken, dann aber setzte beim Umschütteln eine stürmische, von erheblicher Erwärmung begleitete Reaktion ein, und der Inhalt des Erlenmeyer-Kolbens erstarrte zu einer dichten, krystallinischen Masse, die in Wasser gelöst und auf dem Wasserbade etwa 1 Stde. auf 70° erwärmt wurde. Hierauf wurde mit Kochsalz gesättigt und

mit Äther extrahiert. Nach 5-maligem Extrahieren, Trocknen mit ausgeglühtem Glaubersalz, Waschen mit Wasser und Abdestillieren des Äthers erhielten wir 73,2% Brenztraubensäure, auf Cyanid berechnet.

Die auf diese Weise gewonnene Acetyl-ameisensäure oder Brenztraubensäure siedet unter gewöhnlichem Druck bei 165° unter teilweiser Zersetzung und CO₂-Abspaltung. Sdp.₁₂₆ 106–108°; $d_4^{20} = 1.2227$; $n_D^{20} = 1.4138$; Mol.-Refrakt. ber. 17.80, gef. 17.99.

Bei der Titration der Säure CH₃.CO.COOH mit 0.1-n. NaOH wurden verbraucht: I. 49.35 g, II. 49.40 g. Ber. für 100 g Säure 45.5 g.

Mit Phenyl-hydrazin ergibt Acetyl-ameisensäure ein Hydrazon; aus einer Silber-Ammoniak-Lösung scheidet sie Silber ab.

Propionyl-ameisensäure, CH₃.CH₂.CO.COOH.

Das Propionylcyanid wurde aus Propionylbromid (44.0 bzw. 62.0 g) und Cyankupfer (28.6 bzw. 40.3 g) hergestellt. Bei Versuch I wurde das Propionylbromid dem Cyankupfer auf einmal zugesetzt; starke Selbsterwärmung bewirkte dabei ein Aufsieden des Bromids, so daß ein Teil des Reaktionsproduktes verloren ging. Bei Versuch II wurde das Cyankupfer portionsweise zum Propionylbromid gegeben; es entstand jedoch aus dem Gemisch der Komponenten ein dicker Brei, so daß Benzol als Lösungsmittel zugesetzt werden mußte und auch hier die Ausbeute nicht berechnet wurde. Nach den analogen Versuchen mit den anderen Cyaniden wird sie aber auch in diesem Fall nicht unter 60% sein. Propionylcyanid siedet unter gewöhnlichem Druck bei 108–110°; $n_D^{20} = 1.3225$. Die Verseifung des Propionylcyanids wurde wie beim Acetylcyanid mit starker Salzsäure unter Kühlung ausgeführt. Es fiel ein krystallinischer Niederschlag aus, der durch Zusatz von Wasser gelöst wurde. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde mit Kochsalz gesättigt, die Säure mit Äther extrahiert und wie vorher getrocknet. Propionyl-ameisensäure siedet unter 25 mm Druck bei 74–78°; $n_D^{20} = 1.3972$.

Bei der Titration der Säure mit 0.1-n. NaOH wurden verbraucht I. 40.5 g, II. 40.5 g. Ber. für 100 g Säure 39.2 g.

Mit Eisenchlorid gibt die Säure eine dunkle Färbung; mit Silber-Ammoniak-Lösung entsteht ein gelblichweißer, in überschüssigem Ammoniak löslicher Niederschlag, beim Erwärmen bildet sich ein Silberspiegel.

Isobutyryl-ameisensäure, (CH₃)₂CH.CO.COOH.

Zur Darstellung des Isobutyrylcyanids wurde Isobutyrylbromid in kleinen Anteilen zum Cyankupfer in den mit Rückfluß versehenen Kolben gefügt.

Isobutyrylbromid ..	I. 68.0 g	II. 130.0 g
Cyankupfer	43.0 g	78.0 g
Isobutyrylcyanid...	25.5 g	45.1 g

Das Isobutyrylcyanid ist demnach zu etwa 60% d. Th. entstanden. Wird zur weiteren Verarbeitung ein frisch destilliertes Produkt verwandt, so geht dasselbe restlos in Reaktion, beim längeren Aufbewahren jedoch wird es gelb, es tritt Blausäure-Geruch auf, und es scheidet sich ein geringer Niederschlag aus. Isobutyrylcyanid siedet bei 116–118°; $d_4^{20} = 0.9860$.

Die Verseifung des Cyanids wurde mit einer Salzsäure, die durch Verdünnen der konz. Säure mit Wasser 1:2 hergestellt war, bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Produkt mit Kochsalz ausgesalzen, mit Äther mehrfach extrahiert und mit ausgeglühtem Glaubersalz getrocknet. Nach beendeter Verseifung wurde nach dem Eindampfen im Rückstand eine erhebliche Menge Ammoniumchlorid gefunden.

Isobutyryl-ameisensäure hat das spezif. Gew. $d_4^{20} = 0.9968$; $n^{16} = 1.3850$, $n^{20} = 1.3790$; Mol.-Refrakt. ber. 27.01, gef. 26.89.

Bei der Titration der Säure $C_3H_7.CO.COOH$ mit 0.1-n. KOH wurden verbraucht I. 46.6 g, II. 46.2 g. Ber. für 100 g Säure 48.2 g.

Isobutyryl-ameisensäure ist sehr unbeständig; beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck zersetzt sie sich unter starkem Aufsieden, bei der Einwirkung von Silbernitrat erfolgt Zersetzung unter Abscheidung von Silbercarbonat.

Ag_2CO_3 . Ber. Ag 78.30. Gef. Ag 79.24, 79.09.

Isovaleryl-ameisensäure, $(CH_3)_2CH.CH_2.CO.COOH$.

Zur Darstellung des Isovalerylcyanids, $(CH_3)_2CH.CH_2.CO.CN$, wurde Isovalerylbromid in kleinen Portionen dem Cyankupfer zugesetzt.

Isovalerylbromid	I. 120.0 g	II. 130.0 g
Cyankupfer	60.0 g	70.0 g
Isovalerylcyanid	49.0 g	68.0 g

Nach der Cyankupfer-Methode läßt sich das rohe Isovalerylcyanid mithin in Mengen bis zu 78% d. Th. gewinnen. Das frisch destillierte Produkt ähnelt im Geruch den Nitrilen; bei längerem Aufbewahren jedoch nimmt es, wie die vorher beschriebenen Cyanide, einen scharfen, lange an Kleidung und Haut haftenden Geruch an, und es beginnt allmählich ein Niederschlag sich auszuscheiden. Das Isovalerylcyanid siedet bei 145—149°. Bei Einwirkung von KOH spaltet es sich, wie schon H. Hübner bemerkte, in KCN und $C_4H_9.COOH$. Schon unter der Einwirkung von gewöhnlichem Äther kondensiert es sich. Durch Verseifung des Isovalerylcyanids durch starke Salzsäure konnte, im Gegensatz zu den anderen Cyaniden, die entsprechende Ketonsäure, Isovaleryl-ameisensäure, nicht erhalten werden. Mit Ätzlauge zersetzt sich das Cyanid unter Abspaltung der CN-Gruppe, sogar bei der Einwirkung von Silber-Ammoniak-Lösung findet Zersetzung unter Abscheidung von Cyansilber statt.

$AgCN$. Ber. Ag 80.60. Gef. Ag 79.10, 79.00.

In der Annahme, daß sich das Cyanid kondensiert habe, nahmen wir die Mol.-Gew.-Bestimmung vor.

0.1331, 0.3456, 0.5099 g Subst. in 25.97 g Benzol: $\Delta = 0.21, 0.57, 0.83^\circ$. — Mol.-Gew. Ber. 111, gef. 122.0, 116.7, 118.2.

Warum sich die Isovaleryl-ameisensäure aus Isovalerylcyanid nicht darstellen läßt, ist schwer zu sagen. Auch L. Claisen gelang es nicht, sie zu gewinnen, und unseres Wissens ist die Herstellung aus dem Cyanid in der Literatur überhaupt noch nicht bekannt. Vielleicht finden im Isovalerylcyanid intramolekulare, noch nicht näher erforschte Umsetzungen statt,

durch die die Cyangruppe verändert wird; jedenfalls hängt aber diese Tatsache, wie unsere Bestimmungen zeigen, nicht vom Übergang in kompliziertere kondensierte Moleküle ab.

Das Ergebnis der beschriebenen Versuche ist also, daß sich Acylcyanide durch Einwirkung von Acylbromiden auf Cyankupfer recht gut darstellen lassen, und daß aus ihnen dann durch Verseifung mit Salzsäure — wenigstens bei den niedrigeren Homologen — die α -Ketonsäuren leicht gewonnen werden können.

357. Julius Bredt und Maria Bredt-Savelsberg: Über die Konstitution des Manasseschen β -Oxy-camphers und über eine neue Darstellungsweise des Epi-camphers (Dritte Mit- teilung)¹⁾.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen.]²⁾
(Eingegangen am 14. August 1929.)

Bei der Reduktion des Campherchinons (I) in saurer oder neutraler Lösung erhält man ein Gemenge zweier Oxy-campher, die der eine von uns (J. Bredt) in reinem Zustand hat isolieren können und als *ortho-exo*- und *ortho-endo*-Oxy-campher bezeichnet hat. Der α -Oxy-campher (*ortho-exo*-Oxy-campher) entsteht außer bei dieser Reduktion auch aus Campher durch biologische Oxydation im Organismus neben dem 5-Oxy-campher, wie Asahina und Ishidate³⁾ unlängst gezeigt haben. Für den α -Oxy-campher ist damit die bisher allgemein angenommene Konstitution eines 3-Oxy-2-oxo-camphans sehr wahrscheinlich gemacht worden. Den β -Oxy-campher hat man ganz allgemein als Isomeres des α -Oxy-camphers aufgefaßt, das sich von diesem durch die Stellung der Hydroxylgruppe am 3-C-Atom zum ganzen Ringsystem unterscheidet (Borneol-Isoborneol-Isomerie). Man ist bei dieser Auffassung von der Annahme ausgegangen, daß die in 3-Stellung befindliche Carbonylgruppe als die reaktionsfähigere⁴⁾ auch leichter reduzierbar sei. Seit längerer Zeit hat der andere von uns (M. Bredt-Savelsberg) versucht, den stellungs-isomeren Oxy-campher: 2-Oxy-3-oxo-camphan, aus dem Campherchinon-acetal herzustellen⁵⁾. Bei diesen Versuchen ist der Manassesche β -Oxy-campher in einer Ausbeute entstanden, die Zweifel an der bisher angenommenen Konstitution dieser Verbindung erweckt hat. Wir haben daher versucht, den β -Oxy-campher durch Eliminierung der Hydroxylgruppe in das zugrunde liegende Keton überzuführen und dieses durch Derivate eindeutig zu charakterisieren.

¹⁾ II. Mitteil. Journ. prakt. Chem. [2] **121**, 153 [1929]; I. Mitteil. ebenda **112**, 273 [1926].

²⁾ Für die Durchführung der Arbeit hat die Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule mir Mittel zur Verfügung gestellt; ich danke ihr auch an dieser Stelle bestens für ihr Entgegenkommen. M. Bredt-Savelsberg.

³⁾ B. **61**, 533 [1928].

⁴⁾ z. B. bei der Phenyl-hydrizon- und Oxim-Bildung, bei der Blausäure-Anlagerung usw.

⁵⁾ vergl. Journ. prakt. Chem. [2] **115**, 244 [1927]. Über die Ergebnisse wird später ausführlich berichtet werden.