

Versuchsreihe 6: Einfluß der Größe der Metalloberflächen und des Zusatzes von Wasser.

50 ccm Lösung. Molbruch $\frac{1}{101}$. Röhren aus Duranglas.

Ester	Zeit und Temperatur	Methanol	Ohne Katalysator	Umesterung in %			
				5.6 qcm	11.3 qcm	22.5 qcm	45 qcm
Bornylacetat ...	5 Stdn. 150°	wasserfrei	3.5	27.5	31.7	37.3	41.3
Benzylacetat ...	5 Stdn. 100°	„	13.0	30.9	51.2	68.2	81.0
„ ...	„	mit 1 % Wasser	6.3	6.9	7.4	7.5	10.1

Die Umsetzung erfolgt nicht proportional der Größe der Metalloberfläche. Besonders auffallend ist das fast vollständige Ausbleiben der Katalysatorwirkung bei Anwesenheit von 1 % Wasser.

Versuchsreihe 7: Einfluß des Wassers bei Umesterungen ohne Katalysator.

50 ccm Lösung. Molbruch $\frac{1}{101}$. Röhren aus Duranglas.

Ester	Zeit u. Temperatur	Umesterung in %	
		Methanol wasserfrei	Methanol mit 1 % Wasser
Benzylacetat	5 Stdn. 100°	13.0	6.3
„	5 Stdn. 150°	23.0	11.2
Benzhydrilacetat	„	4.4	3.6

Die Untersuchung wurde von Det Videnskapelige Forskningsfond av 1919 und J. L. Nerliens Fond unterstützt.

339. Costin D. Nenitzescu, Dimitrie A. Isăcescu und Traian A. Volrap: Über die Isolierung einiger Säuren aus dem Erdöl.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Bukarest.]

(Eingegangen am 5. September 1938.)

Die Zerlegung des Naphthensäure-Gemisches in seine Bestandteile ist meistens an den aus dem Leuchtöl gewonnenen Säuren, dem gewöhnlichen technischen Produkt, versucht worden. Dieses ist aber ein recht schwer zu behandelndes Ausgangsmaterial, weil es aus Molekeln mit 9—12 Kohlenstoffatomen besteht, bei welchen zahlreiche Isomeriemöglichkeiten vorhanden sind.

Die Isolierung einer einheitlichen Säure aus diesem Gemisch ist bis heute noch nicht geglückt, wenn auch J. v. Braun¹⁾ durch den Abbau einheitlicher Fraktionen die wichtigsten Einzelheiten der Konstitutionen dieser Körper aufklären und sogar ein einheitliches C₈-Keton, das 3.3.4-Trimethyl-cyclopentanon isolieren konnte, wodurch das Vorhandensein der 3.3.4-Trimethyl-cyclopentyl-essigsäure sichergestellt war.

¹⁾ A. 490, 100 [1931]; B. 66, 1499 [1933].

Es ist zwar gelungen, vier Fettsäuren²⁾, die Myristin-, Palmitin-, Stearin- und Arachinsäure aus schweren Erdölsäuren abzuscheiden, doch unterscheiden sich diese Körper mit normaler Kette durch ihre Schwerlöslichkeit und ihren festen Zustand erheblich von den cyclischen Säuren und den Säuren mit verzweigter Kette.

Eine leichtere Isolierung von Individuen war bei der Bearbeitung der Säuren aus dem Benzin zu erhoffen, welche 6—9 Kohlenstoffatome enthalten.

In der Tat gehören die einzigen bis heute in reinem Zustand erhaltenen beiden Säuren zu diesen Benzin-Säuren. Dies sind die δ -Methyl-capronsäure und die β -Äthyl-valeriansäure, welche A. E. Tschitschibabin und Mit-arbb.³⁾ durch wiederholtes Umkrystallisieren der Amide erhielten.

Dieselben Forscher konnten ferner durch fraktionierte Fällung der Säurefraktionen als Cadmiumsalze eine teilweise Trennung der Cycloparaffinsäuren von den Paraffinsäuren erzielen. Aus der Fraktion 210—215⁰ wurde nach diesem Verfahren ein Gemisch mit der Dichte 0.96 erhalten; da die Dichten der aliphatischen Säuren der C₇-Reihe 0.92—0.93 betragen, wurde auf die Gegenwart von Cyclopentancarbonsäure (d 1.04) geschlossen.

Tschitschibabin zeigte auch, daß bei der katalytischen Dehydrogenierung einer der Fraktionen sehr geringe Mengen Benzoesäure entstehen, wodurch das untergeordnete Vorkommen der Cyclohexancarbonsäure bewiesen wurde. Dies stimmte mit dem Ergebnis von N. D. Zelinsky⁴⁾ überein, der durch Anwendung der gleichen Methode auf uneinheitliche Fraktionen zu dem Schluß gelangt war, daß die Säuren der Cyclohexan-Reihe höchstens in Spuren vorkommen.

Auf die in der Erdölliteratur oft erwähnte Heptanaphthensäure, welche von W. Markownikoff⁵⁾ und O. Aschan⁶⁾ im Baku-Öl gefunden wurde, muß schließlich etwas näher eingegangen werden. Diese Säure hat nach Markownikoff folgende Konstanten: Sdp. 215—216⁰, d_{20}^{25} 0.9567, Schmp. des Amids 121—123.5⁰; nach Aschan: Sdp. 216.5—217.5⁰, d_{20}^{25} 0.9502, Schmp. des Amids 123.5⁰. Markownikoff schrieb der Säure die Struktur einer 2-Methyl-cyclopentan-carbonsäure zu auf Grund der Tatsache, daß sie durch Hofmannschen Abbau in ein Amin C₆H₁₁NH₂ überging, dessen Siedepunkt identisch war mit demjenigen des auf anderem Wege dargestellten 2-Methyl-cyclopentyl-amins. Die 2-Methyl-cyclopentan-carbonsäure war schon früher von H. G. Colman und W. H. Perkin jun.⁷⁾ synthetisch erhalten worden und hatte von der Erdölsäure abweichende Eigenschaften (Sdp. 219.5—220.5⁰, d_{20}^{25} 1.0174). Diese Unterschiede wurden von Markownikoff auf die Stereoisomerie beider Säuren zurückgeführt, eine Auffassung, welche auch ins Beilsteinsche Handbuch⁸⁾ übergegangen ist. Dagegen ist in dem Waldmannschen Katalog der Erdölbestandteile⁹⁾ der Körper als 3-Methyl-cyclopentan-carbonsäure registriert worden.

²⁾ Y. Tanaka u. T. Kuwata, C. 1929 I, 960; E. Holzmann u. St. v. Pilat, Brennstoff-Chem. 14, 263 [1933].

³⁾ Bull. Acad. Sciences URSS [russ.: Iswestija Akademii Nauk SSSR] [7] 2, 203 [1932].

⁴⁾ B. 57, 42, 1932 [1924].

⁵⁾ B. 25, 3361 [1892]; 30, 1224 [1897]; A. 307, 367 [1899].

⁶⁾ B. 23, 871 [1890]; 24, 2723 [1891].

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 53, 200 [1888].

⁸⁾ 4. Aufl. Bd. 9, S. 11.

⁹⁾ E. Waldmann, „Erdölbestandteile“, Wien 1937.

Wie der eine von uns früher mit C. N. Ionescu¹⁰⁾ zeigte, hat das Amid der durch eine Aluminiumchloridsynthese gewonnenen 2-Methyl-cyclopentan-carbonsäure den Schmp. 148—149°. Das Amid der 3-Methyl-cyclopentan-carbonsäure¹¹⁾ hat den Schmp. 149—150°, dasjenige der Cyclopentyl-essigsäure, wie weiter unten gezeigt werden wird, den Schmp. 151°. Somit ist keine dieser Säuren mit der Heptanaphthensäure des Baku-Erdöls identisch. Es bliebe noch die 1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure übrig, deren Amid¹²⁾ denselben Schmelzpunkt zeigt (124°) wie die Säure von Markownikoff und Aschan. Die Dichte der 1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure ist aber 1.021 (bei 20°). Die Säure von Aschan und Markownikoff kann somit kein einheitlicher Körper, sondern muß, nach der Dichte zu urteilen, ein Gemisch von etwa gleichen Teilen aliphatischer Säuren und Cycloparaffinsäuren gewesen sein.

In vorliegender Arbeit wurde von einer aus Schwerbenzin technisch gewonnenen „Naphthensäure“ ausgegangen, welche stark phenolhaltig war. Die in der Literatur für die Abtrennung der Phenole angegebenen Verfahren erwiesen sich als völlig unwirksam. Deshalb wurde das Material nach der sorgfältigen Abscheidung der Neutralteile mit Methylalkohol verestert und die Phenole aus den Estern mit Natronlauge ausgezogen. Durch Wiederholung des Verfahrens wurden auch die nicht in Reaktion getretenen Säuren von den Phenolen getrennt. Die Ester wurden mit einem wirksamen Aufsatz in 61 Fraktionen zerlegt, welche zwischen 40° und 100° in Abständen von 1° übergangen. Jede Esterfraktion wurde dann mit wäßrigem Ammoniak veretzt, wobei nach längerer Zeit teilweiser Übergang in die Amide erfolgte.

Unter diesen Bedingungen ist die Amidbildung eine selektive, denn die nicht in Reaktion getretenen Ester zeigten andere Dichten als vor der Behandlung mit Ammoniak, und die erhaltenen Amide waren verhältnismäßig einheitlich.

Aus diesen wurden durch fraktionierte Krystallisation die Amide der Cyclopentan-carbonsäure, der Cyclopentyl-essigsäure, der 3-Methyl-cyclopentyl-essigsäure, der γ -Methyl-valeriansäure und der δ -Methyl-capronsäure erhalten. Die vier ersten sind zum erstenmal aus dem Erdöl isoliert worden, die letzte hatte schon Tschitschibabin im russischen Erdöl gefunden.

Durch das angegebene Verfahren wurden etwa 8% der Säuren in Amide übergeführt und identifiziert. Die nach der Abtrennung der Amide zurückgebliebenen Esterfraktionen wurden verseift und über die Säurechloride in die Amide verwandelt. Über deren Verarbeitung soll später berichtet werden.

Die Phenolfraction wurde nach bekannten Verfahren in ihre Bestandteile zerlegt. Es wurden *o*-, *m*- und *p*-Kresol, 1.2.3- und 1.3.5-Xylenol nachgewiesen. Gew. Phenol wurde nicht gefunden.

Beschreibung der Versuche.

Das Ausgangsmaterial wurde durch Natronlauge-Raffination eines schweren „straight-run“-Benzins asphaltösen Ursprungs erhalten. Es ist eine hellbraune Flüssigkeit von starkem Phenolgeruch, mit der Dichte 0.976 und der Neutralisationszahl 340. Das Material destillierte zwischen 200—255°,

¹⁰⁾ A. 491, 189 [1931].

¹¹⁾ N. D. Zelinsky, B. 35, 2691 [1902].

¹²⁾ H. Meerwein, A. 417, 257 [1918]; S. Nametkin u. Mitarb., B. 57, 583 [1924].

wobei 80% zwischen 215—240° übergangen. Für die Überlassung dieses Produkts sind wir der Ö Raffinerie Vega-Concordia in Ploesti zu großem Dank verpflichtet.

7.2 kg des Materials wurden in 10-proz. Natriumcarbonat-Lösung gelöst und mit leichtem Benzin (End-Sdp. 105°) 8-mal ausgezogen. Darauf wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert, die ausgeschiedenen Säuren abgetrennt und die wäbr. Lösung mit Benzin 2-mal ausgezogen. Die Auszüge wurden mit den Säuren vereinigt und auf der Maschine mit verd. Schwefelsäure geschüttelt, um die gelösten Seifen zu zersetzen. Nach Entfernung des Benzins im Kohlendioxidstrom wurden 6.5 kg Säuren erhalten, welche frei von Neutralteilen, aber noch stark phenolhaltig waren.

Sdp. ₃₀ °	Menge in g	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Sdp. ₃₀ °	Menge in g	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰
40—41	8	0.8689	1.4054	70—71	63	0.9210	1.4189
41—42	6	0.8696	1.4067	71—72	64	0.9086	1.4156
42—43	10	0.8726	1.4055	72—73	66	0.8985	1.4136
43—44	5	0.8540	1.4042	73—74	89	0.8976	1.4133
44—45	6	0.8767	1.4025	74—75	98	0.9150	1.4188
45—46	14	0.8775	1.4020	75—76	124	0.9337	1.4243
46—47	11	0.8788	1.4015	76—77	249	0.9407	1.4267
47—48	15	0.8802	1.4010	77—78	108	0.9322	1.4252
48—49	27	0.8804	1.4002	78—79	15	0.9222	1.4235
49—50	25	0.8804	1.4000	79—80	102	0.9175	1.4227
50—51	18	0.8777	1.4001	80—81	80	0.9153	1.4223
51—52	6	0.8791	1.4005	81—82	45	0.9142	1.4225
52—53	3	0.8777	1.4015	82—83	92	0.9186	1.4240
53—54	10	0.8795	1.4016	83—84	90	0.9188	1.4249
54—55	41	0.8887	1.4045	84—85	141	0.9224	1.4255
55—56	47	0.8950	1.4060	85—86	341	0.9282	1.4278
56—57	48	0.9117	1.4110	86—87	198	0.9292	1.4287
57—58	6	0.9171	1.4126	87—88	90	0.9289	1.4295
58—59	83	0.9367	1.4188	88—89	47	0.9290	1.4298
59—60	35	0.9427	1.4212	89—90	84	0.9277	1.4301
60—61	33	0.9216	1.4160	90—91	62	0.9278	1.4301
61—62	30	0.9102	1.4137	91—92	75	0.9289	1.4311
62—63	40	0.8992	1.4117	92—93	50	0.9306	1.4316
63—64	64	0.8902	1.4100	93—94	99	0.9299	1.4325
64—65	105	0.8876	1.4092	94—95	70	0.9282	1.4319
65—66	43	0.8650	1.4093	95—96	100	0.9269	1.4327
66—67	97	0.8938	1.4103	96—97	15	0.9241	1.4312
67—68	178	0.8979	1.4116	97—98	68	0.9259	1.4320
68—69	164	0.9120	1.4150	98—99	15	0.9253	1.4318
69—70	83	0.9255	1.4196	99—100	15	0.9243	1.4312

Um die Phenole abzutrennen, wurden die Säuren mit dem doppelten Gewicht Methanol und Salzsäure verestert und die erhaltenen Ester mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt. Durch Ansäuern des alkalischen Auszuges wurde ein Gemisch von Säuren und Phenolen erhalten, das wiederum verestert und mit Natronlauge ausgezogen wurde. Eine Wiederholung der

Veresterung ergab nun keine Ester mehr. Die Ausbeuten waren folgende: Ester von der 1. Veresterung 4800 g, Ester von der 2. Veresterung 200 g, Phenole aus den Neutralteilen 157 g, Phenole aus den Estern 478 g, Neutralteile 96 g.

Die Ester wurden zuerst mit einer Widmer-Spirale bei 20 mm in 13 Fraktionen von 5° zerlegt. Diese Fraktionen wurden mit Hilfe eines 2 m langen, wirksamen Aufsatzes mit einer Geschwindigkeit von 0.4—0.5 ccm je Min. destilliert, wobei 1°-Fraktionen aufgefangen wurden. Das Ergebnis der zweiten Destillation ist in der Tafel wiedergegeben. Wie man sieht, stellen die ersten 24 Fraktionen (40—64°) nur 12%, die letzten 6 Fraktionen 6% der Ester dar, so daß 82% der gesamten Estermenge innerhalb von 30°, zwischen 64—94° bei 20 mm destillierten. Dies würde für die freien Säuren bei normalem Druck einem Siedeintervall von etwa 210—240° entsprechen. Zwischen diesen Grenzen liegen die Siedepunkte von 11 von den 15 bekannten aliphatischen C₇-Säuren und aller 17 bekannten C₈-Säuren, ferner aller Cyclopentansäuren mit 6,7 und 8 Kohlenstoffatomen. In den ersten 24 Fraktionen sind C₆-Säuren, in den letzten 6 Fraktionen C₉-Säuren zu erwarten, und diese sind in der Tat dort gefunden worden.

Was die physikalischen Konstanten der Esterfraktionen anbelangt, so sei bemerkt, daß die Dichten und die Refraktionsindices nicht stetig mit dem Siedepunkt wachsen wie bei anderen früheren Arbeiten¹³⁾, sondern daß sich ausgesprochene Maxima und Minima vorfinden. Die Kurve der Dichten zeigt zwei Maxima (über 0.94) bei 59—60° und 76—77°, welche der Cyclopentan-carbonsäure und Cyclopentyl-essigsäure entsprechen, und ein Minimum bei der Fraktion 65—66°, welche reich an δ-Methyl-capronsäure war. Ein anderes weniger ausgesprochenes Maximum bei 92—93° entspricht einer Nononaphthensäure.

Für die Darstellung der Amide wurde jede Esterfraktion mit dem 1½-fachen Volumen 13-n. Ammoniaklösung versetzt und bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, bis sich die Menge der ausgeschiedenen Krystalle nicht mehr vermehrte, was 1½—2 Monate dauerte. Durch Erwärmen, Abkühlen und Sättigen mit Ammoniak bei 0° konnte die Reaktion nicht beschleunigt werden. Die Hauptmenge der Amide wurde durch Filtrieren bei Zimmertemperatur gewonnen. Weniger reine und geringere Mengen Amid schieden sich ferner bei —10° und bei der Destillation der nicht in Reaktion getretenen Ester ab. Nur die Fraktionen 55—56°, 64—65° und 73—74° ergaben beim Filtrieren bei tiefer Temperatur ein, von dem bei Zimmertemperatur erhaltenen, verschiedenes Amid.

Die Amide der einzelnen Fraktionen wurden durch Umkrystallisieren aus Methanol, Benzol, Wasser und Äthanol-Wasser gereinigt, je nachdem mit den Amidn der Nachbarfraktionen mit gleichem Schmp. vermischt und bis zum konstanten Schmp. weiter gereinigt. Für Einzelheiten der Verarbeitung sei auf die Dissertation des Hrn. Volrap verwiesen.

Die Amide der Fraktionen 45—55° ergaben das Amid der γ-Methylvaleriansäure mit dem Schmp. 120—121°. Die Hauptmenge befand sich in

¹³⁾ Z. B. bei D. Frangopol, Dissertat. München 1910; M. Naphthali, „Chemie der Naphthensäuren“, Stuttgart 1927, S. 77.

den Fraktionen 48—50°. Die Identifizierung wurde durch Mischschmp. mit einem synthetischen Produkt¹⁴⁾ durchgeführt.

0.1246 g Sbst.: 0.2848 g CO₂, 0.1262 g H₂O.

C₈H₁₃ON. Ber. C 62.56, H 11.38. Gef. C 62.50, H 11.36.

Die Amide der Fraktionen 55—64° wurden durch Umkrystallisieren auf den Schmp. 178° des Amids der Cyclopentan-carbonsäure gebracht.

0.1154 g Sbst.: 0.2690 g CO₂, 0.1021 g H₂O.

C₈H₁₁ON. Ber. C 63.71, H 9.81. Gef. C 63.59, H 9.90.

Der Mischschmp. mit einem Vergleichspräparat¹⁵⁾ zeigte keine Depression. Die größte Konzentration an Cyclopentan-carbonsäure fand sich in den Fraktionen 58—61°. Die Fraktionen 55—57° enthielten auch γ -Methyl-valeriansäure.

Die Amide der Fraktionen 64—67°. Das bei Zimmertemperatur filtrierte Produkt war ein Gemisch zweier Amide mit den Schmp. 104—105° und 178°, welche sich leicht trennen ließen. Das bei tiefer Temperatur gewonnene Produkt zeigte nach zahlreichen Umkrystallisierungen den Schmp. 105°. Es erwies sich durch Vergleich mit einem synthetischen Präparat¹⁶⁾ als das Amid der δ -Methyl-capronsäure.

0.1233 g Sbst.: 0.2948 g CO₂, 0.1276 g H₂O.

C₇H₁₅ON. Ber. C 65.05, H 11.71. Gef. C 65.22, H 11.58.

Dieser Körper wurde in geringerer Menge auch in den Amiden der Fraktionen 68—74° gefunden.

Die Amide der Fraktionen 67—82° enthielten neben einem aliphatischen nicht identifizierten Amid mit tieferem Schmelzpunkt einen Körper geringerer Löslichkeit, welcher durch Umlösen auf den Schmp. 151° gebracht wurde. Die Hauptmenge schied sich aus den Fraktionen 75—77° aus.

0.0788 g Sbst.: 0.1904 g CO₂, 0.0740 g H₂O.

C₇H₁₃ON. Ber. C 66.08, H 10.31. Gef. C 65.87, H 10.51.

Dieser Körper ist also das Amid einer Heptanaphthensäure. Die Säuren der Cyclopentanreihe mit der Formel C₇H₁₂O₂, deren Amide um 150° schmelzen, sind die 2-Methyl-cyclopentan-carbonsäure und die 3-Methyl-cyclopentan-carbonsäure. Beide Körper wurden dargestellt, doch ergaben ihre Amide Schmelzpunktserniedrigungen mit dem isolierten Amid. Für das Amid der Cyclopentylelessigsäure wird in der Literatur der Schmp. 145°¹⁷⁾ angegeben. Das Amid der nach A. Verwey¹⁸⁾ synthetisierten Cyclopentylelessigsäure zeigte nach wiederholtem Umlösen den Schmp. 151° und gab mit unserem Körper keine Depression.

Die Amide der Fraktionen 82—87°. Die Hauptmenge dieser Fraktionen bildet eine aliphatische noch nicht identifizierte Säure, deren Amid verhältnismäßig löslich ist. Aus den schwerer löslichen Anteilen wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren ein einheitliches Amid vom Schmp. 142° gewonnen, welches einer cyclischen Säure C₈H₁₄O₂ entspricht.

0.1624 g Sbst.: 0.4056 g CO₂, 0.1576 g H₂O.

C₈H₁₆ON. Ber. C 68.02, H 10.71. Gef. C 68.13, H 10.86.

¹⁴⁾ J. König, Monatsh. Chem. 15, 20 [1894].

¹⁵⁾ C. D. Nenitzescu u. I. P. Cantuniari, B. 65, 807 [1932].

¹⁶⁾ C. Paal u. Th. Hoffmann, B. 23, 1498 [1890].

¹⁷⁾ O. Wallach, A. 358, 304 [1907].

¹⁸⁾ B. 29, 1997 [1896].

Die für die Konstitution dieses Körpers in Betracht kommenden Säuren mit Cyclopentanring und 8 Kohlenstoffatomen lassen sich in folgende Klassen einteilen:

1) Die Cyclopentyl-propionsäuren. Die α -Cyclopentyl-propionsäure¹⁹⁾, Schmp. des Amids 115—116°; die β -Cyclopentyl-propionsäure²⁰⁾, deren Amid nicht dargestellt worden ist. Die Synthese wurde wiederholt und führte zu einem Amid mit dem Schmp. 122°.

2) Die Äthyl-cyclopentan-carbonsäuren. Von den 4 möglichen Strukturisomeren ist nur die 2-Äthyl-cyclopentan-carbonsäure bekannt²¹⁾, deren Amid bei 116—117° schmilzt.

3) Die Dimethyl-cyclopentan-carbonsäuren. Von den 8 möglichen Strukturisomeren sind nur die 3 stereoisomeren 2.5-Dimethyl-cyclopentan-carbonsäuren²²⁾ (Amide unbekannt) und die 2.3-Dimethyl-cyclopentan-carbonsäure²³⁾ (Amid 170°) beschrieben worden.

4) Die Methyl-cyclopentyl-essigsäuren. Von den 4 möglichen Isomeren ist nur die 3-Methyl-cyclopentyl-essigsäure bekannt²⁴⁾, deren Amid aber nicht dargestellt worden ist. Die Säure wurde nach der weiter unten beschriebenen Methode synthetisiert. Ihr Amid hatte den Schmp. 142° und ergab mit dem aus Erdöl gewonnenen Amid keine Depression.

Es wurde auch die 2-Methyl-cyclopentan-carbonsäure dargestellt, deren Amid bei 134° schmilzt und mit dem Amid der Erdölsäure eine Schmelzpunktsdepression ergibt.

3-Methyl-cyclopentyl-essigsäure.

30 g 3-Methyl-cyclopentanol²⁵⁾ wurden mit 100 ccm Bromwasserstoffsäure (d 1.49) 2 Stdn. auf 70° erwärmt und mit Wasserdampf destilliert. Sdp.₁₈ 97°. Ausb. 20 g.

Das so erhaltene Bromid wurde mit einer aus 3 g Natriumpulver, 20 g Malonester und 100 ccm Xylol erhaltenen Aufschlammung vom Natriummalonester 6 Stdn. gekocht. Nach der üblichen Verarbeitung wurde der 3-Methyl-cyclopentyl-malonester vom Sdp. 136—140° erhalten.

Dieser Körper wurde mit Natronlauge (1:1) verseift und in die 3-Methyl-cyclopentyl-essigsäure übergeführt. Sdp. 236—238°, d_4^{20} 0.9818, n_D^{20} 1.4504. Säurechlorid, Sdp. 192—194°; Amid, Schmp. 142°.

Nach derselben Methode wurde auch die 2-Methyl-cyclopentyl-essigsäure, ausgehend vom 2-Methyl-cyclopentanol, dargestellt; Sdp.₁₅ des 2-Methyl-cyclopentyl-malonesters 134°; Sdp.₇₆₀ der 2-Methyl-cyclopentyl-essigsäure 225—227°; Säurechlorid, Sdp. 185—186°; Amid, Schmp. 134°.

¹⁹⁾ A. E. Tschitschibabin u. S. I. Korjagin, C. **1933** II, 3409.

²⁰⁾ F. E. King, Journ. chem. Soc. London **1935**, 982.

²¹⁾ N. D. Zelinsky u. N. Isgarischew, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **40**, 1379 [1908] (C. **1909** I, 531).

²²⁾ J. Wislicenus, B. **34**, 2576 [1901].

²³⁾ C. D. Nenitzescu, E. Ciorănescu u. I. P. Cantuniari, B. **70**, 279 [1937].

²⁴⁾ R. D. Desai, Journ. chem. Soc. London **1931**, 1216.

²⁵⁾ C. D. Nenitzescu u. C. N. Ionescu, Bul. Soc. Chim. România **14**, 65 [1932].