

Auch das im Essigester-Filtrat Verbleibende ist nach dem Eindunsten und Überdestillieren im Hochvakuum etwas H-ärmer als Perhydro-rubicen.

Die H-Aufnahme durch das Rubicen im Rühr-autoklaven (in Gegenwart von Dekalin) erfolgt erst um  $250^{\circ}$  mit merklicher Geschwindigkeit (H<sub>2</sub>-Druck etwa 200 Atm.) und führt in kurzer Zeit zur Aufnahme von fast 20 Atomen H. Die mit Äther verdünnte, gelbe Lösung wird vom Nickel filtriert, Äther und Dekalin im Hochvakuum abdestilliert und der feste, wenig gefärbte Rückstand mit kaltem Alkohol gut zerrieben. Während der Alkohol in kleiner Menge Perhydro-rubicen aufnimmt, hinterbleibt in 85 % Ausbeute ein gelblicher, in kaltem Petroläther schwer löslicher Stoff, der bei  $145-160^{\circ}$  schmilzt und annähernd der Formel C<sub>26</sub>H<sub>34</sub> (Aufnahme von 20 H) entspricht. Er ist noch nicht ganz homogen: beim Auskochen mit Essigester bleibt in geringer Menge eine farblose, bei  $265-270^{\circ}$  schmelzende Verbindung zurück, die aus heißem Benzol in schönen Nadelchen vom Schmp.  $271-273^{\circ}$  herauskommt und annähernd der Formel C<sub>26</sub>H<sub>28</sub> (Hydrierung von 1, 1' und 3) entspricht; aus dem Essigester krystallisiert die Hauptmenge farblos vom Schmp.  $165-174^{\circ}$ .

0.0299 g Sbst.: 0.0989 g CO<sub>2</sub>, 0.0256 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>. Ber. C 90.10, H 9.90. Gef. C 90.21, H 9.60.

Die kleine Unreinigung, die dieses offenbar durch Hydrierung der Ringe 1, 1', 3 und 3' zustande kommende Rubicen-Reduktionsprodukt begleitet, wasserstoff-ärmer ist und wohl aus der Verbindung C<sub>26</sub>H<sub>28</sub> besteht, gelang es uns nicht zu entfernen; ebenso war eine Oxydation zur Mellitsäure nicht durchführbar, vermutlich weil mit HNO<sub>3</sub> zuerst eine Dehydrierung zum Rubicen erfolgt.

#### 43. Julius v. Braun: Abbau $\alpha$ -gebromter Säuren zu Aldehyden und Ketonen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 2. Januar 1934.)

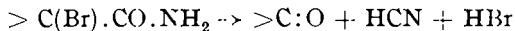
Carbonsäuren der Formel (H)R'.(R)CH.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H lassen sich über die Amine (H)R'.(R)CH.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>, die Produkte deren erschöpfender Methyllierung (H)R'.(R)CH.CH<sub>2</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.OH und die Olefine (H)R'.(R)C:CH<sub>2</sub> in Ketone (R')(R)C:O bzw. Aldehyde (H)(R)C:O überführen; dieser das Molekül einer Säure um zwei C-Atome vermindernde Abbau, der von mir und meinen Mitarbeitern in den letzten Jahren insbesondere im Gebiet der Naphthensäuren ausgedehnte Anwendung gefunden hat, ist im allgemeinen unter den richtigen Bedingungen leicht durchführbar. Er ließ in mir den Wunsch auftreten, nach einer Methode zu suchen, die das Molekül einer Säure nur um ein Kohlenstoffatom kürzt, d. h. eine Carboxylverbindung R.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H in den Aldehyd R.CHO, und eine Carboxylverbindung (R')(R)CH.CO<sub>2</sub>H in ein Keton (R')(R)C:O zu verwandeln vermag.

Die Aufgabe ist theoretisch wohl auf verschiedenen Wegen zu lösen; sie ist aber praktisch noch ungelöst geblieben. Den nahe liegenden Gedanken, den so bequem durchführbaren N<sub>3</sub>H-Abbau einer halogen-freien Säure auf eine  $\alpha$ -gebromte Säure im Sinne des Schemas:



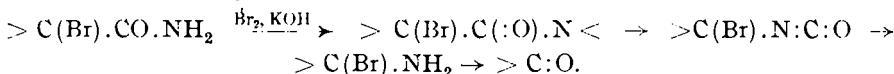
zu übertragen, habe ich schon vor mehreren Jahren experimentell geprüft, mußte aber feststellen, daß unter den Bedingungen der  $\text{N}_3\text{H}$ -Einwirkung (Arbeiten in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) das Ausgangsmaterial in zu großem Umfang  $\text{BrH}$  abspaltet und die Reaktion so unerfreuliche Komplikationen erleidet, daß die gewünschten Endprodukte in greifbarer Menge nicht zu fassen sind.

Vor 25 Jahren teilte Mossler<sup>1)</sup> mit, daß aus  $\alpha$ -gebromten Säure-amiden unter der Einwirkung von Alkali nach dem Scheina:



Carbonylverbindungen (Aldehyde bzw. Ketone) entstehen; die Tatsache, daß von dieser scheinbar recht einfachen Methode meines Wissens in präparativer Richtung nie Anwendung gemacht worden ist, ließ vermuten, daß ihr Verlauf zum mindesten kein glatter ist, und in der Tat überzeugten mich Stichproben (z. B. am Amid der  $\alpha$ -Brom-caprylsäure und der  $\alpha$ -Brom-hexahydro-benzoësäure), daß mit ihrer Hilfe höchstens ganz kleine Mengen von Aldehyden und Ketonen gewonnen werden können; was aus der Hauptmenge des Materials wird, bleibt noch zu untersuchen.

Ohne rechten Erfolg verläuft endlich eine dritte, von Kishner<sup>2)</sup> angegebene Methode, die eine Übertragung des Hofmannschen Abbaues der Säure-amide auf  $\alpha$ -gebromte Säure-amide darstellt:



Sie ist von Kishner auf die Amide  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Br})\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$  und  $\text{CH}_2<\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}(\text{Br})\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2 \end{matrix}>\text{CH}_2$  angewandt worden, hat in beiden Fällen neben Dibromiden [wie  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}_2$ ] und ungesättigten Broniiden [wie  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{Br}):\text{CH}_2$ ] die erwarteten Ketone geliefert, aber in sehr unbefriedigender Ausbeute, und ist wohl aus diesem Grunde weder von Kishner selber, noch von anderen Forschern später auf weitere Beispiele ausgedehnt und präparativ verwertet worden. An mehreren Stichproben konnte ich mich in der Tat überzeugen, daß die auf diesem Wege sich bildenden Carbonylverbindungen in einer präparativ völlig ungenügenden Ausbeute entstehen.

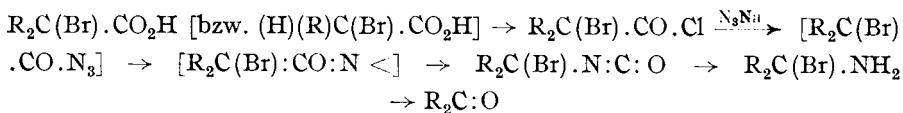
Trotzdem ist der Kernpunkt der Kishnerschen Überlegung völlig richtig: ein aus einer Lücken-Verbindung  $>\text{C}(\text{Br})\cdot\text{CO}\cdot\text{N} <$  entstehender Isocyansäure-ester  $>\text{C}(\text{Br})\cdot\text{N}:\text{C}:\text{O}$  wird zweifellos leicht zu  $>\text{C}(\text{Br})\cdot\text{NH}_2$  und  $\text{CO}_2$  hydrolysierbar sein, und eine Amino-Verbindung  $>\text{C}(\text{Br})\cdot\text{NH}_2$  wird sich ebenso sicher zum Carbonylkörper  $>\text{C}:\text{O}$  hydrolysieren lassen; nur bedingt offenbar bei Kishner das von Anfang an vorhandene Brom eine schlimme Störung, indem der mit dem gebromten Säure-amid noch nicht in Reaktion getretene Teil die Zwischenglieder der Reaktion angreift.

Es war also klar, daß eine Lösung der präparativen Aufgabe sich finden lassen müsse, wenn es gelingt, einen  $\alpha$ -gebromten Isocyansäure-ester auf einem anderen als dem Hofmannschen Wege zu bereiten, und einen solchen Weg stellt die Schroetersche Methode der Umsetzung eines Säure-chlorids mit Alkaliazid dar. In ihrer Übertragung auf  $\alpha$ -ge-

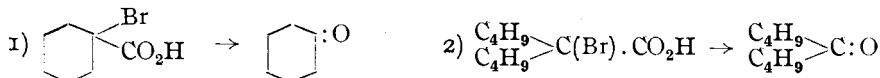
<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 29, 69 [1908].

<sup>2)</sup> C. 1905, I 1219.

bromte Säuren läßt sich dann die bis zu den Carbonyl-Verbindungen führende Reaktion durch die Formeln:



wiedergegeben, und sie ist, wie eine Reihe von Versuchen ergeben hat, experimentell in der Tat glatt und schnell durchführbar. Verzichtet man auf die Isolierung des gebromten Isocyanäure-esters, dann setzt man das in einem passenden Mittel gelöste Säure-chlorid mit in einem kleinen Überschuß angewandtem Natriumazid unter gelindem Erwärmen um, kühl ab, setzt, um bis zum gebromten Amin zu hydrolysieren, alkohol. Kali zu, gibt nach kurzer Zeit verd. Säure zu, die die Spaltung bis zum Carbonyl-Körper übernimmt, und isoliert den Aldehyd oder das Keton durch Ausäthern oder Wasserdampf-Destillation. Die Ausbeute bei der Reaktion, die im nachfolgenden an sechs, verschiedenen Gebieten entnommenen Beispielen:



- 3)  $(C_5H_9)_2C(Br) \cdot CO_2H \rightarrow (C_5H_9)_2C : O$  4)  $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(Br) \cdot CO_2H \rightarrow CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CHO$   
 5)  $C_5H_9 \cdot CH(Br) \cdot CO_2H \rightarrow C_5H_9 \cdot CHO$  6)  $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(Br) \cdot CO_2H \rightarrow C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CHO$

geschildert wird, beträgt rund 60 %, zuweilen auch mehr, und nur bei 5) war sie weniger befriedigend. Die genaue Feststellung der optimalen Bedingungen, unter denen Säuren vom Typus der  $\alpha$ -Brom-cyclopentyl-essigsäure einen Abbau zum nächst niederen Aldehyd zulassen, wird weiterhin die Hauptaufgabe bilden, denn diesem Typus gehört ja die Mehrzahl der Naphthensäuren an, die den Ausgangspunkt für die ganze Untersuchung gebildet haben. Es mag sein, daß sich das Ziel durch Variation des Lösungsmittels wird erreichen lassen — bisher wurde festgestellt, daß Benzol oder Toluol vielfach durch trocknes Pyridin gut ersetzt werden können —, oder daß bei der Hydrolyse etwas andere Temperatur-Bedingungen anzuwenden sind. Was das Natriumazid betrifft, so ist das technische Produkt fast immer unbrauchbar, auch wenn es sorgfältig getrocknet worden ist; es kann aber durch einen kleinen, kürzlich im hiesigen Institut von J. Nelles<sup>3)</sup> ausgearbeiteten Kunstgriff (Zerreiben mit ganz wenig Hydrazin-Hydrat) reaktionsfreudig gemacht werden.

Die bei der Umsetzung damit aus  $\alpha$ -gebromten Säure-chloriden in erster Stufe entstehenden gebromten Isocyanäure-ester sind in der experimentellen Beschreibung unberücksichtigt geblieben. Ihre genaue Charakterisierung hat Hr. Dr. Melvin Newman von der Yale-Universität übernommen, der mir kurz nach meiner vorläufigen Mitteilung über dieses Thema<sup>4)</sup> mitteilte, daß er mit ihrer Isolierung beschäftigt sei.

<sup>3)</sup> B. 66, 1345 [1933].

<sup>4)</sup> Petroleum 28, Nr. 50 [1932].

### Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von E. Anton, F. Fischer, W. Keller und G. Manz.

#### 1) Cyclohexanon aus $\alpha$ -Brom-hexahydro-benzoësäure.

Zur Darstellung der  $\alpha$ -Brom-hexahydro-benzoësäure wurde nach Aschan<sup>5)</sup> durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf Hexahydro-benzoësäure deren Chlorid, dann durch 5-stdg. Erhitzen mit Brom auf  $125^\circ$  das Chlorid der gebromten Säure gewonnen. Es ist gegen kaltes Wasser durchaus nicht so widerstandsfähig, wie aus Aschans Beschreibung hervorgeht und wird durch Schütteln bei  $15-20^\circ$  nach kurzer Zeit in die gebromte Säure verwandelt, die dabei als braunes, dickes Öl resultiert. Statt des langwierigen Krystallisierens aus Ameisensäure empfiehlt sich die Destillation im Hochvakuum: unter 0.7 mm geht die Säure nach einem sehr geringen Vorlauf bei  $120-122^\circ$  über, erstarrt sehr schnell, schmilzt bei  $61^\circ$  (statt  $63^\circ$ ) und ist analysen-rein (Ber. Br 38.5. Gef. Br 38.62). Mit Thionylchlorid gewinnt man das reine Chlorid vom Sdp.<sub>15</sub>  $105-107^\circ$ .

0.1288 g Sbst.: 11.50 ccm  $n_{10}/n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$ -Lösg. (Baubigny).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{OClBr}$ . Ber. 11.43 ccm  $n_{10}/n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$ -Lösg.

Die Umsetzung mit Natriumazid kann man ohne größere Schwankungen in der Ausbeute (sie betrug 52–57 % d. Th. an Cyclohexanon) mit in Benzol, Toluol oder Pyridin gelöstem Säure-chlorid ausführen. Was das Azid betrifft, so ist uns der Umsatz einmal mit ungereinigtem, technischem Salz gelungen; in fünf anderen Fällen versagte die Reaktion. Prompt trat sie aber ein bei Anwendung von mit Hydrazin aktiviertem technischem Azid.

Wir verfuhrten hier (und ebenso in den nachfolgend beschriebenen Beispielen) so, daß unter Benutzung der von Nägeli<sup>6)</sup> beschriebenen Apparatur, die die Gasentwicklung bei der Reaktion zu verfolgen und zu messen erlaubte, in die Säure-chlorid-Lösung das Azid ( $1.5$  Mol.) eingetragen und da in der Kälte eine Reaktion nie eintrat, auf dem Wasserbade angewärmt wurde. Die Gasentwicklung setzte meist bei  $80^\circ$  ein und war bei  $1/20$  Mol. Säure-chlorid in etwa 10 Min. beendet; dann wurde noch kurze Zeit erwärmt, abgekühlt und ohne Isoherung des Isocyansäure-esters (vergl. Einleitung) zu dessen Verseifung eine kalte alkohol. KOH-Lösung ( $2.5$  Mol.) zugesetzt, kurze Zeit stehen gelassen, salzsauer gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert, Äther und ev. Benzol vorsichtig abdestilliert und das zurückbleibende Öl mit Bisulfit geschüttelt. Die Ausbeute an trockner, mit Äther gewaschener Bisulfit-Verbindung betrug 5.2–5.7 g aus 11.2 g ( $1/20$  Mol.) Säure-chlorid. Das daraus gewonnene Cyclohexanon erwies sich als rein.

#### 2) Dibutylketon aus Dibutyl- $\alpha$ -brom-essigsäure.

Die Bromierung der Dibutyl-essigsäure<sup>7)</sup> nach Hell-Volhard-Zelinsky liefert in ganz glatter Weise die  $\alpha$ -Brom-Verbindung, die flüssig ist und beim Fraktionieren unter 15 mm nach einem kleinen Vorlauf unzersetzt zwischen  $168^\circ$  und  $171^\circ$  als schwach gelb gefärbtes Öl destilliert.

0.1483 g Sbst.: 5.85 ccm  $n_{10}/n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$ -Lösg. (Baubigny).

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Br}$ . Ber. Br 31.67. Gef. Br 31.53.

<sup>5)</sup> A. 271, 265 [1893].

<sup>6)</sup> Helv. chim. Acta 12, 232 [1929].

<sup>7)</sup> Darstellung: Levene u. Cretcher, Journ. biol. Chem. 33, 508.

Das mit Thionylchlorid hergestellte Säure-chlorid (Sdp.<sub>15</sub> 126–128°) wird mit  $\text{NaN}_3$  (1.5 Mol.) am besten in trocknem Pyridin umgesetzt, wobei die Reaktion bei 80° so lebhaft verläuft, daß das Pyridin infolge einsetzender Wärme-Entwicklung von selber ins Sieden gerät. Man erhält bei einer Verarbeitung wie unter 1) ein in Soda unlösliches Öl, das bis auf einen kleinen Vorlauf und einen minimalen Rückstand bei 178–185° siedet, nur ganz wenig Halogen enthält und den charakteristischen Dibutylketon-Geruch zeigt. Ganz rein kann man es über das Semicarbazone fassen, das sich fest abscheidet und den richtigen Schmp. 89° zeigt (Ber. N 21.10. Gef. N 21.35). Die Ausbeute an Keton schwankt etwas: mit reinem Natriumazid erhielten wir bei einem Versuch 71%, bei einem zweiten 77% d. Th.

3) Di-cyclopentyl-keton aus  $\alpha$ -Brom-di-cyclopentyl-essigsäure.

Die kürzlich<sup>8)</sup> dargestellte Di-cyclopentyl-essigsäure liefert, wie nach den Beobachtungen über ihre Veresterung und Verseifung des einmal gebildeten Esters zu erwarten war, ein sehr schwer hydrolysierbares Bromid ihrer  $\alpha$ -Brom-Verbindung. Man isoliert es mit 70% Ausbeute, wenn man die Säure in der üblichen Weise mit Phosphor und Brom behandelt, in Wasser gießt, das abgeschiedene Öl ausäthert, mit Natriumcarbonat, welches nur wenig aufnimmt, wäscht und fraktioniert. Das gebromte Säurebromid,  $(\text{C}_5\text{H}_9)_2\text{C}(\text{Br})\cdot\text{CO}\cdot\text{Br}$ , geht im wesentlichen unter 12 mm bei 175° schwach gelb gefärbt über und erstarrt nach kurzer Zeit zu einer farblosen Krystallmasse vom Schmp. 32°.

0.1609 g Sbst.: 0.1799 g  $\text{AgBr}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OBr}_2$ . Ber. Br 47.29. Gef. Br 47.55.

Der Umsatz des Bromids mit  $\text{NaN}_3$  erfolgt in Pyridin viel schneller als in Benzol, so daß z. B. bei Anwendung von 9 g ( $^{1/40}$  Mol.) die  $\text{N}_2$ -Entwicklung (= theoret. Menge  $\text{N}_2$ ) in 5 Min. zu Ende ist. Die weitere Behandlung mit Alkali und Säure liefert ein mit Wasserdampf flüchtiges Öl, das der Hauptsache nach, einen kleinen Rückstand hinterlassend, unter 12 mm bei 114–120° übergeht, angenehmen Geruch besitzt und das fast reine Di-cyclopentylketon darstellt. Ausbeute 60%. Die völlige Reinigung gelingt über das Semicarbazone, das sich leicht bildet und nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 158–162° schmilzt.

0.0309 g Sbst.: 0.0734 g  $\text{CO}_2$ , 0.0255 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{ON}_3$ . Ber. C 64.52, H 9.49. Gef. C 64.78, H 9.24.

Mit dem bei 170° schmelzenden Semicarbazone des kürzlich<sup>9)</sup> aus der bicyclischen Naphthensäure  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$  erfaßten bicyclischen Ketons  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$  erhält man eine Depression auf 126–137°; diese Tatsache, sowie die feste Beschaffenheit des Oxims des Di-cyclopentyl-ketons (vergl. unt.) zeigen, daß dieses in seiner Konstitution noch ungeklärte bicyclische Naphthenketon vom Di-cyclopentyl-keton sicher verschieden ist.

Das mit Oxalsäure aus dem Semicarbazone regenerierte Di-cyclopentyl-keton siedet unter 12 mm bei 110–112° und besitzt einen vom Naphthenketon  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$  deutlich verschiedenen Geruch.

0.0336 g Sbst.: 0.0982 g  $\text{CO}_2$ , 0.0326 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ . Ber. C 79.45, H 10.92. Gef. C 79.71, H 10.86.

<sup>8)</sup> J. v. Braun u. F. Fischer, B. 66, 102 [1933].

<sup>9)</sup> A. 490, 100 [1931].

Das Oxim ist, wie oben erwähnt, fest und kommt aus Methanol als feines, weißes Pulver vom Schmp.  $92^0$  heraus.

0.0316 g Sbst.: 0.0842 g  $\text{CO}_2$ , 0.0296 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{ON}$ . Ber. C 72.87, H 10.57. Gef. C 72.67, H 10.49.

Reduziert man es mit Natrium und Alkohol, so erhält man das bei fast gleicher Temperatur wie das Keton ( $120-122^0/14$  mm) siedende [Di-cyclopentyl-methyl]-amin,  $(\text{C}_5\text{H}_9)_2\text{CH} \cdot \text{NH}_2$ , als farblose Flüssigkeit von unangenehmem, basischem Geruch.

0.2865 g Sbst.: 21.43 ccm N ( $23^0$ , 743 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}$ . Ber. N 8.38. Gef. N 8.43.

Das in Wasser und Alkohol leicht lösliche, nicht hygroskopische Chlorhydrat schmilzt bei  $193-194^0$ , das gut krystallisierte Pikrat bei  $127^0$ .

Der über das Di-cyclopentyl- $\alpha$ -brom-essigsäure-bromid führende Weg scheint der einzige zu sein, der das Di-cyclopentyl-keton rein in greifbarer Menge zu erfassen gestattet, und zwar ergibt sich das aus folgenden Feststellungen: 1) Die Trockendestillation des cyclopantan-carbonsauren Calciums (das an sich schon nicht sehr bequem zugänglich ist) verläuft unerfreulich und liefert ein in weiten Grenzen siedendes Öl, das zwar Di-cyclopentyl-keton-Geruch zeigt, aus dem wir aber das Keton rein nicht isolieren konnten. 2) Die Behandlung des Di-cyclopentyl-brom-essigsäure-amids mit Brom und Alkali nach Kishner<sup>10)</sup> lieferte uns nur eine ganz kleine Menge eines alkali-unlöslichen Abbauproduktes, das überdies noch halogen-haltig war. 3) Es erwies sich unmöglich, zu dem Keton vom [Di-cyclopentyl-methyl]-amin aus zu gelangen.

Dieses, oben bereits erwähnte Amin kann man von der Di-cyclopentyl-essigsäure aus auf zwei Wegen fassen, von denen der erste weit bequemer ist: a) man behandelt die in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöste Säure in bekannter Weise mit  $\text{N}_3\text{H}$ . Ausbeute an Amin fast 70 %. b) Man führt die Säure mit  $\text{PCl}_5$  in das Chlorid über, welches unter 13 mm bei  $143-144^0$  farblos siedet:

0.2097 g Sbst.: 0.1374 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{OCl}$ . Ber. Cl 16.52. Gef. Cl 16.21,

setzt es in Benzol mit aktiviertem  $\text{NaN}_3$  um und zersetzt mit Salzsäure<sup>11)</sup>. Man erhält, neben etwa 35 % Amin, den mit Wasserdampf nicht flüchtigen Harnstoff  $[(\text{C}_5\text{H}_9)_2\text{CH} \cdot \text{NH}]_2\text{C}: \text{O}$  als feste, in Benzol schwer, in Alkohol leichter lösliche, farblose Verbindung, die bei  $280^0$  sintert und bei  $288^0$  schmilzt  $(\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{ON}_2$ . Ber. C 76.60, H 11.19. Gef. C 76.67, H 11.29).

Setzt man das salzaure Salz des [Di-cyclopentyl-methyl]-amins mit Natriumnitrit um, so erhält man ein unter 12 mm von  $90-130^0$  siedendes, schwach gelbliches Öl, das seiner Zusammensetzung nach aus einer Oxyverbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_{19} \cdot \text{OH}$  und einem ungesättigten Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}$  besteht. Aber selbst der höher siedende, im wesentlichen aus  $\text{C}_{11}\text{H}_{19} \cdot \text{OH}$  bestehende Teil lieferte bei der Oxydation mit Beckmannscher Mischung kein Keton-Produkt, aus dem sich das Semicarbazon vom Schmp.  $162^0$  herausholen ließ; das um  $125^0$  (12 mm) siedende Oxydationsprodukt von Keton-Geruch führte zu einem dicköligen Semicarbazon-Gemisch: wie fast immer, ist also auch hier der Ersatz von  $\text{NH}_2$  durch  $\text{OH}$  mit tiefgreifenden Umformungen im Molekül verbunden.

Wie beim Di-cyclopentyl-keton werden sich wohl vielfach Fälle bieten, wo der Natriumazid-Abbau eines  $\alpha$ -gebromten Säure-halogenids die einzige Möglichkeit der Lösung einer synthetischen, auf dem Keton-Gebiet liegenden Frage darstellt.

<sup>10)</sup> 1. c. (vergl. Einleitung).

<sup>11)</sup> vergl. Nelles, B. 66, 1345 [1933].

#### 4) Önanthol aus $\alpha$ -Brom-caprylsäure.

Die  $\alpha$ -Brom-caprylsäure, deren Äthylester vor längerer Zeit von Auwers und Bernhardi<sup>12)</sup> aus Caprylsäure gewonnen wurde, stellten wir ausgehend vom *n*-Hexylbromid,  $C_6H_{13}\cdot Br$ , dar. Es wurde mit Natrium-malonester zum *n*-Hexyl-malonester umgesetzt (Sdp.<sub>20</sub> 150—155°;  $C_{13}H_{24}O_4$ . Ber. C 63.90, H 9.94. Gef. C 64.25, H 9.68), dieser zur festen, nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 103—105° schmelzenden *n*-Hexyl-malonsäure verseift ( $C_9H_{16}O_4$ . Ber. C 57.40, H 8.51. Gef. C 57.30, H 8.43) und die Säure in Äther bei 0° bromiert. Die  $\alpha$ -Bromhexyl-malonsäure hinterbleibt nach dem Verdunsten des Äthers als farblose Krystallmasse und schmilzt nach dem Umlösen aus Benzol bei 119—121° unter  $CO_2$ -Abgabe.

0.1387 g Sbst.: 5.15 ccm  $n/10$ - $AgNO_3$ -Lösg. (Baubigny).  
 $C_9H_{15}O_4Br$ . Ber. Br 29.96. Gef. Br 29.67.

Die Decarboxylierung, die man am besten im Vakuum bei 130° vornimmt, führt zur flüssigen  $\alpha$ -Brom-caprylsäure, deren Sdp. unter 0.5 mm bei 118—121° liegt.

0.1361 g Sbst.: 6.20 ccm  $n/10$ - $AgNO_3$ -Lösg. (Baubigny).  
 $C_8H_{15}O_2Br$ . Ber. Br 36.03. Gef. Br 36.41.

Das mit Thionylchlorid erhaltene Säure-chlorid siedet unter 15 mm bei 112—114°. Bei der Umsetzung mit  $NaN_3$  in benzolischer Lösung trat eine energische, schnell zu Ende verlaufende Reaktion ein. Nach der üblichen Behandlung mit alkohol. Kali, Salzsäure und Wasserdampf, Ausäthern des Destillats und vorsichtigem Befreien von Äther und Benzol wurde ein flüssiger, stark nach Önanthol riechender Rückstand erhalten, der beim Destillieren in zwei ziemlich gleiche, je etwa 30% d. Th. betragende Fraktionen zerfiel: 1) 150—160° und 2) 260—290°. Fraktion 1 erwies sich im wesentlichen als Önanthol, Fraktion 2 als das aus Önanthol durch Selbst-kondensation leicht entstehende Önanthyliden-önanthol  $CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CH\colon C(CHO)\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$ .

#### 5) Cyclopentyl-formaldehyd aus $\alpha$ -Brom-cyclopentyl-essigsäure.

Die  $\alpha$ -Brom-cyclopentyl-essigsäure wurde gewonnen aus dem Cyclopentenyl-malonester<sup>13)</sup> durch Hydrierung<sup>13)</sup>, Verseifung zur Cyclopentyl-malonsäure (Schmp. 162°),  $\alpha$ -Bromierung in Äther und Decarboxylierung der bei 146° schmelzenden, gebromten Malonsäure zu der bei 50° schmelzenden  $\alpha$ -Brom-cyclopentyl-essigsäure, die sich unzersetzt im Hochvakuum destillieren lässt (Sdp.<sub>0.5</sub> 121—123°). Das daraus mit Thionylchlorid gewonnene Säure-chlorid vom Sdp.<sub>16</sub> 130—132° lieferte bei der Umsetzung mit  $NaN_3$  in Benzol trotz Anwendung von aktivem Material viel weniger Stickstoff als berechnet war, und bei der weiteren Aufarbeitung blieb im Rückstand von der Wasserdampf-Destillation nahezu die Hälfte des angewandten Materials als gebromte Säure zurück. Das mit Wasserdampf übergegangene, vom Benzol vorsichtig befreite Öl zeigte typischen, an Valeraldehyd erinnernden Geruch, sott aber unscharf (110—140°), und die Menge betrug nur etwas über 30% d. Th. Daß es im wesentlichen aus Cyclopentyl-formaldehyd bestand, ließ sich durch Umsetzung mit Semicarbazid zeigen: das erst ölig abge-

<sup>12)</sup> B. 24, 2223 [1891].

<sup>13)</sup> J. v. Braun u. E. Dausser, A. 365, 64 [1928].

schiedene Semicarbazone erstarrte bald ziemlich vollständig und erwies sich mit dem bei 124° schmelzenden Semicarbazon des Cyclopentyl-formaldehyds identisch.

6)  $\gamma$ -Phenyl-butyraldehyd aus  $\alpha$ -Brom- $\delta$ -phenyl-valeriansäure.

Das Chlorid der schon vor längerer Zeit von dem einen von uns und O. Kruber<sup>14)</sup>, ausgehend vom  $\gamma$ -Phenyl-propylbromid über  $C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CO_2H)_2$  dargestellten  $\alpha$ -Brom- $\delta$ -phenyl-valeriansäure siedet unter 16 mm bei 172°. Die recht glatt in Benzol verlaufende Umsetzung mit NaN<sub>3</sub> lieferte bei der Wasserdampf-Destillation ein unter 16 mm scharf zwischen 120° und 122° übergehendes Öl, das sich als reiner  $\gamma$ -Phenyl-butyraldehyd entpuppte und damit durch das bei 105° schmelzende Semicarbazon identifiziert wurde. Die Ausbeute betrug einmal 58%, ein zweites mal 59%. Im Rückstand von der Wasserdampf-Destillation konnten in beiden Fällen etwa 10% des Ausgangs-Chlorids als Brom-phenyl-valeriansäure wiedergefunden werden.

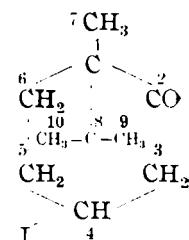
**44. Julius v. Braun und Peter Kurtz: Konfigurations-Bestimmungen in der Terpen- und Campher-Reihe (VI. Mitteil.)<sup>1)</sup>.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 3. Januar 1934.)

Die im folgenden beschriebenen Versuche sind im Rahmen einer größeren, auf dem in der Überschrift genannten Gebiete liegenden Untersuchung ausgeführt worden, die die Frage der möglichst behutsamen Herausschälung jedes der zwei asy wholemetrischen C-Atome (C<sub>1</sub> und C<sub>4</sub>) des Camphers (I) in Form von Verbindungen betrifft, die nur C<sub>1</sub> oder C<sub>4</sub> in optisch aktiver Form enthalten und mit anderen optisch aktiven Verbindungen von bekannter Konfiguration verknüpft werden könnten. Und zwar war es — ähnlich wie früher beim Citronellol, Citronellal, Pulegon, Menthol und Menthon<sup>2)</sup> — in erster Linie das die CH<sub>3</sub>-Gruppe tragende C-Atom 1, dessen konfigurative Klärung uns wünschenswert und möglich erschien.

Diese Möglichkeit ergibt sich — rein strukturell betrachtet — aus folgenden Tatsachen: 1) Durch thermische Spaltung des Imino-camphers wird das Nitril des sog. Dihydro-campholensäure gebildet. 2) Durch KOH-Spaltung des Camphers entsteht, neben der als Hauptprodukt auftretenden Campholsäure, die sog. Iso-campholsäure, die, wie eine Untersuchung des einen von uns und A. Heymons<sup>3)</sup> gezeigt hat, strukturell mit der Dihydro-campholensäure (II) identisch ist. 3) Die Dihydro-campholensäure lässt sich — unter Inaktivierung von C<sub>4</sub> — zum 2,2,3-Trimethyl-cyclopentanon-(1) (III) abwandeln. 4) Aus



<sup>14)</sup> B. 45, 388 [1912]. <sup>1)</sup> V. Mitteil.: B. 64, 2017 [1931].

<sup>2)</sup> J. v. Braun u. F. Jostes, B. 59, 1444 [1926].

<sup>3)</sup> B. 61, 1089, 2276 [1928].