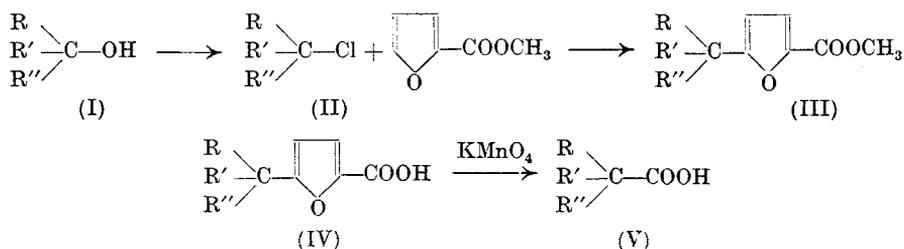


86. Eine einfache Methode zur Gewinnung gesättigter tertiärer Carbonsäuren

von T. Reichstein, H. R. Rosenberg und R. Eberhardt.

(15. IV. 35.)

Als Ausgangsmaterial für Synthesen benötigten wir Säuren vom Typus (V). Während tertiäre Alkohole (I) meist leicht zugänglich sind und sich im allgemeinen glatt in die entsprechenden Halogenide (II) überführen lassen, ist es meist schwierig, in den letzteren das Halogen gegen die Carboxylgruppe auszutauschen, um zu Säuren vom Typus (V) zu gelangen. Am besten ist hierzu noch die *Grignard*-sche Reaktion geeignet, jedoch sind auch bei dieser Umwege nötig¹⁾, wenn man erträgliche Ausbeuten erhalten will.



Nun zeigten vor kurzem *H. Gilman* und *N. O. Calloway*²⁾, dass sich Chloride vom Typus (II) besonders leicht mit Furan- α -carbonsäure-methylester zu (III) kondensieren lassen. (Manchmal geben sogar primäre und sekundäre Halogenide unter Umlagerung das tertiäre Derivat, dessen Bildung sehr begünstigt ist). Die durch Verseifung erhältlichen Säuren (IV) geben nun bei der Oxydation mit alkalischem Permanganat glatt die gesuchten Säuren (V), die auf diese Weise recht leicht zugänglich sind. Von dem ganzen Furan-kern bleibt somit nur noch die Carboxylgruppe übrig, da Brenzschleimsäure heute aber relativ billig zu haben ist und die Umsetzungen mit guten Ausbeuten verlaufen, so ist die Reaktionsfolge in vielen Fällen den bisher bekannten überlegen.

Statt Furan-carbonester kann mit ähnlichem Erfolg gewöhnliches Phenol verwendet werden. Nach Überführung in ein tertiär-Alkylphenol³⁾ lässt sich der Phenolkern ebenfalls leicht zur Carboxylgruppe aboxydieren. Wir zogen den ersten Weg bisher vor, da die

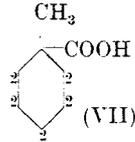
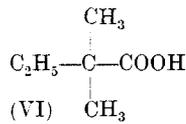
¹⁾ Vgl. z. B. *Whitmore, Badertscher, Am. Soc. 55, 1559 (1933)*.

²⁾ *Am. Soc. 55, 4202 (1933)*.

³⁾ Dessen Bildung ebenfalls stark begünstigt ist. Vgl. z. B. *R. A. Smith, Am. Soc. 55, 3718 (1933)*.

Körper (IV) meist gut krystallisieren und daher für eine Reinigung und Kontrolle angenehm sind.

Nachfolgend seien zwei Beispiele beschrieben, nämlich die Bereitung der Körper (VI) und (VII).



Experimenteller Teil.

5-tertiär-Amyl-furan-2-carbonsäure-methylester

(Formel III, R, R' = CH₃, R'' = C₂H₅)

Nach der allgemeinen Vorschrift von *Gilman* und *Calloway*¹⁾ wurden 13 g Brenzschleimsäure-methylester (0,1 Mol) mit 11 g *tertiär-Amylchlorid* (0,1 Mol) gemischt und während 25 Minuten in eine gerührte Suspension von 20 g *Aluminiumchlorid* (0,2 Mol) in 200 cm³ *Schwefelkohlenstoff* eingetropft, die mit Eis gekühlt und vor Feuchtigkeit geschützt war. Nach Beendigung der *Chlorwasserstoffentwicklung* wurde noch 24 Stunden bei *Zimmertemperatur* stehen gelassen, dann unter starkem Rühren auf 500 g feines Eis gegossen. Die *Schwefelkohlenstofflösung* wurde abgetrennt, die wässrige Phase noch dreimal mit Äther ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Lösungen mit eiskalter *Sodalösung* gewaschen, mit Sulfat getrocknet und durch *Destillation* von Äther und *Schwefelkohlenstoff* befreit. Der Rückstand wurde im *Vakuum* fraktioniert destilliert und gab 16 g des reinen Esters vom Sdp._{11 mm} 108—110°. Ausbeute 82%.

5-tertiär-Amyl-furan-2-carbonsäure

(Formel IV, R, R' = CH₃, R'' = C₂H₅).

Die *Verseifung* des obigen Esters vollzog sich beim Erwärmen mit überschüssigem wässrig-methylalkoholischem *Kaliumhydroxyd* durch ¼-stündiges Kochen unter Rückfluss. Nach Zugabe von Wasser wurde das *Methanol* im *Vakuum* entfernt und der Rückstand mit starker *Salzsäure* versetzt, wobei die Säure als Öl gefällt wurde, das allmählich krystallisierte. Sie wurde mit Äther gesammelt. Ausbeute 14 g aus 16 g Ester, also fast 100%. Eine Probe wurde aus *Benzin* umkrystallisiert, Smp. 68,5—69°.

4,683 mg Subst. gaben 11,296 mg CO₂ und 3,347 mg H₂O

C ₁₀ H ₁₄ O ₃	Ber. C 65,89	H 7,75%
	Gef. „ 65,79	„ 7,99%

Der Körper ist recht schwer löslich in Wasser, leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln ausser *Petroläther* etc.

¹⁾ Am. Soc. 55, 4202 (1933).

Dimethyl-äthyl-essigsäure (VI) aus 5-tertiär-Amyl-furan-2-carbonsäure.

9 g 5-tertiär-Amyl-furan-2-carbonsäure wurden in einer Lösung von 18 g Kaliumhydroxyd in 180 g Wasser gelöst und bei 20° unter Kühlung und Rühren langsam eine Lösung von 35 g Kaliumpermanganat in 600 g Wasser zugetropft. Bleibende Färbung trat ein, nachdem die angegebene Menge Permanganat zugegeben war. Unter Rühren und Kühlung auf 10° wurde nun Schwefelsäure (1:2) bis zur stark kongosauren Reaktion zugegeben und zur Zerstörung event. noch vorhandener Oxalsäure $\frac{1}{4}$ Stunde weiter gerührt. Dann wurde Natriumbisulfit zugetropft, bis der Braunstein eben gelöst war und überschüssiges Schwefeldioxyd durch Zugabe von Permanganatlösung bis zur eben bestehenden Braunfärbung entfernt. Die Dimethyl-äthyl-essigsäure wurde mit Wasserdampf abgeblasen, mit Äther gesammelt und im Vakuum destilliert. Ausbeute 4 g (= 79%), Sdp. $_{11 \text{ mm}}$ 79—81°. Zur Identifizierung wurde über das Chlorid (Sdp. $_{11 \text{ mm}}$ 27°) das p-Anisidid (mit einem Überschuss von p-Anisidin in absolutem Äther) bereitet. Das in ätherischer Lösung durch wiederholtes Waschen mit wässriger Lauge und verdünnter Salzsäure gereinigte Rohprodukt zeigte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzin den Smp. 88,5—89°. Ein Vergleichsprodukt aus Dimethyl-äthyl-essigsäure, die aus tertiiär-Amylchlorid über die *Grignard*'sche Verbindung gewonnen worden war, sowie die Mischprobe schmolzen genau gleich.

5-(1-Methyl-cyclohexyl)-furan-2-carbonsäure-methylester.

Aus 13 g Brenzschleimsäure-methylester, 13,25 g 1-Chlor-methyl-cyclohexan und 20 g Aluminiumchlorid in 200 cm³ Schwefelkohlenstoff, wurden nach der allgemeinen Vorschrift von *Gilman* und *Calloway*¹⁾ 11 g im Vakuum fraktionierter Ester vom Sdp. $_{11 \text{ mm}}$ 145—146° erhalten. Aubeute ca. 55%.

5-(1-Methyl-cyclohexyl)-furan-2-carbonsäure.

Die Verseifung wurde wie beim analogen Derivat durchgeführt und ergab in fast quantitativer Ausbeute die substituierte Furan-carbonsäure, die direkt fest ausfiel. Für die Weiterverarbeitung genügt es, sie mit etwas Wasser sowie Petroläther zu waschen. Zur Analyse wurde aus Benzin umkrystallisiert. Smp. 110°. Der Körper ist in Wasser ziemlich schwer löslich, leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln ausser Petroläther, Benzin usw.

4,704 mg Subst. gaben 11,905 mg CO₂ und 3,192 mg H₂O

C ₁₂ H ₁₆ O ₃	Ber. C 69,23	H 7,69%
	Gef. „ 69,02	„ 7,59%

¹⁾ Am. Soc. 55, 4202 (1933).

1-Methyl-cyclohexyl-carbonsäure (VII).

70 g obiger Methyl-cyclohexyl-brenzschleimsäure wurden mit 140 g Kaliumhydroxyd in 1,4 Liter Wasser gelöst und bei 20° unter Rühren mit einer Lösung von 315 g Kaliumpermanganat in 6,3 Liter Wasser oxydiert, genau wie bei der Bereitung der Dimethyl-äthyl-essigsäure angegeben. Auch die weitere Aufarbeitung geschah gleich. Es wurden 38 g einer wasserdampfllüchtigen Säure erhalten, die nach der Destillation im Vakuum sofort blättrig erstarrte. Smp. 36 bis 37°. Ausbeute = ca. 80%. Eine über die *Grignard'sche* Verbindung in schlechter Ausbeute erhaltene Probe, sowie die Mischprobe, schmolzen genau gleich¹⁾.

Die Mikroanalysen wurden von *H. Gysel* ausgeführt.

Institut für allgemeine und analytische Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

87. Zur Kinetik schnellverlaufender Reaktionen. I.

von **H. von Halban** und **H. Eisner**.

(15. IV. 35.)

Die Untersuchungen über schnellverlaufende Reaktionen mit Hilfe der Strömungsmethode, die im Folgenden besprochen werden, wurden ursprünglich durch die Frage nach der Bildungsgeschwindigkeit von organischen Molekelverbindungen veranlasst, die den Einen von uns schon seit längerer Zeit beschäftigt hatte²⁾. Es war beabsichtigt, über diese Versuche erst nach Erreichung eines gewissen Abschlusses zu berichten³⁾. Die inzwischen erschienene Arbeit von *A. Thiel* und *H. Logemann*⁴⁾, welche erst jetzt zu unserer Kenntnis

¹⁾ *Gütt* gibt 38—39° an, B. **40**, 2069 (1907).

²⁾ Vgl. die Diskussionsbemerkung Z. El. Ch. **26**, 506 (1920). Im Jahre 1922 hatte mein damaliger Mitarbeiter *K. Rast* in Würzburg festgestellt, dass bei der Bildung von organischen Molekelverbindungen vom Typus des Anthracen-pikrats ein Zeiteffekt mit dem Auge selbst dann nicht zu sehen war, wenn die Lösungen der Komponenten vor dem Vermischen auf - 80° abgekühlt wurden. Unabhängig hatte *O. Dimroth* ähnliche Feststellungen gemacht (vgl. A. **438**, 89 (1924)). Auf Grund solcher Erfahrungen beabsichtigte Versuche mit der Strömungsmethode konnten aus äussern Gründen erst im Sommer-Semester 1933 begonnen werden.

³⁾ Die im folgenden beschriebenen Versuche mit dem System Dinitrobenzol-Diäthylanilin wurden im Mai und Juni 1934 ausgeführt. Ein Vortrag darüber war für die Tagung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, die im September 1934 stattfand, angemeldet, wurde aber nicht gehalten, weil das Versuchsmaterial noch zu dürftig erschien.

⁴⁾ *A. Thiel* und *H. Logemann*, S.-B. Ges. Beförd. Ges. Naturwiss. Marburg, **69**, 49 (1934).