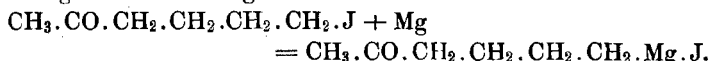


446. N. Zelinsky und A. Moser: Ueber Ringschliessung mittels magnesiumorganischer Verbindungen. — Eine Total-synthese des Methylcyclopentans.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für organische und analytische Chemie an der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 4. Juli 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Weigert.)

In Anbetracht der grossen Reactionsfähigkeit von magnesiumorganischen Verbindungen konnten wir erwarten, eine Reaction zu realisiren, die in folgenden Gleichungen ihren Ausdruck findet:

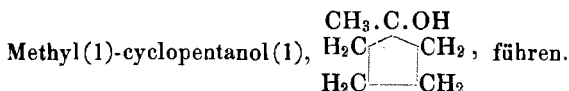


Die entstandene metallorganische Verbindung (Jodmagnesiumacetobutyl) enthält gleichzeitig eine Ketogruppe, welche zu dem an das Magnesium gebundenen Kohlenstoffatom die in stereochemischer Hinsicht begünstigte Lage 1.5 einnimmt. Demzufolge waren wir berechtigt anzunehmen, dass diese Verbindung einer Umlagerung in dem Sinne der Ringschliessung:



unterliegen könnte.

Dieses theoretisch zu erwartende Umlagerungsproduct muss bei der Einwirkung von Wasser zur Bildung von



In der That ist es uns gelungen, die gewünschte Reaction zu Stande zu bringen. Es sei hervorgehoben, dass die Versuche mit den entsprechenden Zinkverbindungen, die von uns ebenfalls angestellt worden sind, zu keinem positiven Resultat geführt haben. Erst bei der Einwirkung von Magnesium auf Acetobutyljodid konnten wir zu dem gewünschten Ziele gelangen.

Acetobutylalkohol wurde nach den Angaben von Lipp¹⁾ dargestellt, wobei wir es jedoch für zweckmässiger fanden, 1 Mol. Trimethylenbromid auf 2 Mol. Acetessigester reagieren zu lassen. Zur Ueberführung in das Jodid verfahren wir folgendermaassen: Der Ketonalkohol wurde mit dem vierfachen Volumen Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.96) behandelt und 1 Stunde im Autoclaven bis auf 70° erhitzt. Nach Verdünnung mit Eiswasser wurde das entstandene Jodid mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit verdünnter

¹⁾ Diese Berichte 18, 3280 [1885]; Ann. d. Chem. 289, 182.

Hyposulfidlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach Verjagung des Aethers der Destillation im Vacuum unterworfen, wobei fast die ganze Menge ohne Zersetzung bei 117° ($B = 14$ mm) überdestillirte.

0.2882 g Subst.: 0.3002 g AgJ.

$C_6H_{11}OJ$. Ber. J 56.19. Gef. J 56.26.

Sein spec. Gewicht beträgt $d_{40}^{23^{\circ}}$ 1.5838.

Das Acetobutyljodid stellt eine durchsichtige, schwach roth gefärbte Flüssigkeit dar mit angenehmem, fruchtessenzähnlichem Geruche. Es ist fast unlöslich in Wasser.

Die uns interessirende Reaction wurde in folgender Weise bewerkstelligt: 58 g Acetobutyljodid wurden mit dem dreifachen Volumen absoluten Aethers in einen mit einem Rückflusskühler verbundenen Kolben gebracht und darauf fein zertheiltes, mit Alkohol und Aether gewaschenes und getrocknetes Magnesium (6.1 g) nach und nach unter schwachem Erhitzen auf dem Wasserbade hinzugegeben. Wenn die Reaction sich nicht sofort äussert, so kann man sie durch Zufügen eines Kryställchens Jod anregen. Die Flüssigkeit trübt sich, und allmählich scheiden sich die complexen magnesiumorganischen Verbindungen als syrupartige Masse aus. Die Reaction dauerte einige Stunden, wobei zu bemerken ist, dass ein Theil des Magnesiums unangegriffen blieb. Das Reactionsproduct wurde mit durch Essigsäure angesäuertem Eiswasser zerlegt und nach Neutralisirung der Säure durch Natriumcarbonat mit Wasserdämpfen abdestillirt. Im Destillate fand sich ein leicht bewegliches Oel vor, welches auf diese Weise von den nicht flüchtigen Condensationsnebenproducten getrennt wurde. Zur Beseitigung der etwaigen ungesättigten Verbindungen wurde das Destillat mit verdünnter Permanganatlösung bis zur bleibenden Rothfärbung geschüttelt und von Neuem der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Das Reactionsproduct wurde mit Aether aufgenommen, getrocknet und nach Verjagung des Letzteren fractionirt, wobei fast die ganze Menge (5 g) constant bei 135° ($B = 739$ mm) übergang.

0.1831 g Subst.: 0.4830 g CO_2 , 0.1996 g H_2O .

$C_6H_{12}O$. Ber. C 71.91, H 12.11

Gef. » 71.90, » 12.16.

Das spec. Gewicht beträgt $d_{40}^{23.5^{\circ}}$ 0.9044.

Brechungsvermögen $n_{23.5^{\circ}}$ 1.4429; hieraus $MR = 29.32$, während die Theorie für $C_6H_{12}O$ 29.14 verlangt.

Der erhaltene tertiäre Alkohol erstarrt sofort beim Abkühlen mit kaltem Wasser, wobei er in feinen Nadeln krystallisirt. Er hat erfrischenden, ziemlich angenehmen, pilzartigen Geruch und ist ohne

Zweifel identisch mit dem Methyl(1)-cyclopentanol(1), das oben von Zelinsky und Namjetkin¹⁾ auf einem anderen synthetischen Wege erhalten worden ist.

Da das Ziel dieser Arbeit in gewünschter Weise erreicht ist, stellen wir es uns jetzt zur Aufgabe, die Frage zu lösen, inwiefern unsere Ringschliessungsreaction allgemeine Bedeutung hat, d. h. ob sie auch auf andere Ringe anwendbar sei.

Es war nun verlockend zu versuchen, den beschriebenen Alkohol in den entsprechenden Kohlenwasserstoff, Methylpentamethylen, überzuführen. Zu dem Zweck wurden 3.5 g unseres synthetischen Methyl(1)-cyclopentanol(1) mit dem vierfachen Volumen concentrirter Jodwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur behandelt (etwa 10 Minuten lang). Das erhaltene Jodid (5 g) lösten wir in überschüssigem Eisessig auf, der mit Jodwasserstoff gesättigt war, und trugen zur Reduction allmählich unter Abkühlung 5 g Zinkstaub ein. Nachdem der erhaltene Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf überdestillirt war, wurde er successive mit concentrirter Schwefelsäure und Permanganat behandelt, getrocknet und rectificirt. Der entstandene Kohlenwasserstoff (1.8 g) ging genau bei 71° (B = 743 mm) über. Seine übrigen Constanten sind die folgenden: $d_{40}^{19.50} = 0.7488$; $n_{19.5} = 1.4096$.

Diese Eigenschaften stimmen vollkommen überein mit den Constanten des Methylpentamethylens, welches vor Jahren von dem Finen von uns aus dem Semmler'schen β -Methylketopentamethylen in grösserer Menge und in möglichst reinem Zustande erhalten worden ist. Dieselben sind: Sdp. 72—72.2° (corr.); $d_{40}^{21.0} = 0.7474$; $n_{21.0} = 1.4088$; hieraus $MR = 27.76$ statt 27.62 nach der Theorie für C_6H_{12} ²⁾. Demzufolge erweisen sich beide Präparate als vollkommen identisch.

¹⁾ Diese Berichte 35, 2683 [1902].

²⁾ Vergl. auch frühere Angaben von Zelinsky und Markownikoff über Methylpentamethylen desselben Ursprungs. Diese Berichte 30, 390, 1222 [1897]; Ann. d. Chem. 307, 336.