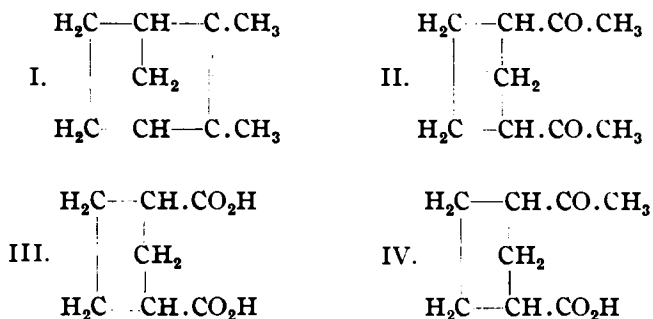


221. P. C. Guha und S. K. Ranganathan: Synthetische Versuche in der Camphan-Gruppe, II. Mitteil.: Eine Synthese von Keto-homo-nor-campher (Bicyclo-[1.2.3]-octan-dion-(2.4))¹⁾.

[Aus d. Abteil. für Organ. Chemie d. Indian Institute of Science, Bangalore.]

(Eingegangen am 30. März 1936.)

Im Verlauf ihrer klassischen Untersuchungen über die Struktur des Santens und verwandter Verbindungen beobachteten Semmler²⁾ und Semmler und Bartelt³⁾, daß Santen (I) bei der Oxydation mit Ozon in Benzol-Lösung 1.3-Diacetyl-cyclopentan (II) ergab. Letzteres lieferte bei weiterer Oxydation mit Natriumhypobromit je nach der Menge des angewandten Natriumhypobromits entweder *trans*-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) (III) oder Acetyl-cyclopentan-carbonsäure-(3) (IV). Dieses merkwürdige Ergebnis, daß ein bicyclischer Ring ein monocyclisches Ring-Derivat mit *trans*-Konfiguration liefern soll, muß nach den neueren Untersuchungen von Palmer⁴⁾ angezweifelt werden.



Die von Semmler und Bartelt dem Santen (I) zugeschriebene Konstitution ist durch eine direkte Synthese des Santens selbst durch Diels und Alder nach ihrer Methode der „Dien“-Synthese⁵⁾ sowie durch die Synthese von Santenglykol (V) durch Mohunta und Ray⁶⁾ bestätigt worden. Indessen ist über die Synthese von Substanzen des Typus IV, wie sie Semmler und Bartelt aus Santen isolierten (l. c.), in der Literatur bis jetzt nichts bekannt. Dies rührt aller Wahrscheinlichkeit nach von der Schwierigkeit der Gewinnung der Säure III her, die als geeignetes Ausgangsmaterial für die Synthese solcher Substanzen in Betracht kommt.

Die vorliegende Untersuchung wurde unternommen, um Semmlers Verbindung (IV) synthetisch aufzubauen und Möglichkeiten zu erforschen, nach denen aus solchen Substanzen bicyclische Ring-Derivate entstehen könnten. Es ist gelungen, die *cis*-Acetyl-cyclopentan-carbonsäure (IV) sowie das bicyclische Diketon VI, das als Keto-homo-nor-campher angesehen werden kann, synthetisch darzustellen.

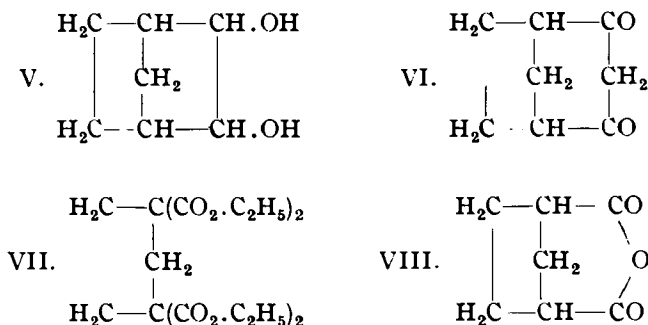
¹⁾ Eine kurze vorläuf. Mitteil. ist erschienen in: „Current Science“ **4**, 26 [1935].

²⁾ B. **40**, 4591 [1907]. ³⁾ B. **40**, 4845 [1907]; **41**, 125, 385, 867 [1908].

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. **141**, 114 [1934]. ⁵⁾ A. **486**, 205 [1931].

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **1934**, 1329.

Unser Ausgangsmaterial war *cis*-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) (III), deren Synthese zuerst von Pospischill⁷⁾ durch Kondensation der Dinatrium-Verbindung des *n*-Butan- α , α , δ , δ -tetracarbonsäure-tetraäthylesters mit Methylenjodid ausgeführt wurde. Der entstandene cyclische Ester VII lieferte schließlich ein Gemisch der *cis*- und *trans*-Form der Säure III, aus der das *cis*-Anhydrid VIII durch Behandlung mit Acetanhydrid erhalten werden konnte.



Die Ausbeute an Anhydrid nach der Pospischillschen Methode ist sehr entmutigend (10% d. Th.), außerdem ist die Darstellung sehr zeitraubend. Es ist uns indessen möglich geworden, durch geeignete Abänderung der Verfahren von Pospischill sowie von Perkin und Scarborough (l. c.) die Ausbeute auf über das Doppelte zu erhöhen.

Versuche, den gewünschten Ester VII durch Kondensation der Dinatriumverbindung von Propan- α , α , γ , γ -tetracarbonsäure-äthylester mit Äthylenbromid darzustellen, waren erfolglos, da das Endprodukt der Hydrolyse und Entcarboxylierung sich als Glutarsäure-anhydrid erwies. Dieses Ergebnis stimmt nicht mit dem von Short⁸⁾ überein, der Isobutylen-dibromid mit Propan-tetracarbonsäure-ester erfolgreich kondensierte unter Bildung des entsprechenden Cyclopentan-tetracarbonsäure-esters. Ipatjew⁹⁾ gelang es ebenfalls nicht, Isobutylen-dibromid und ähnliche Alkylhalogenide mit Malonsäure-estern zu kondensieren.

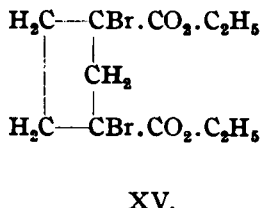
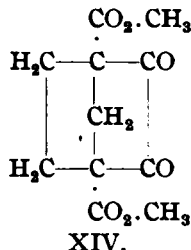
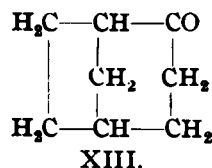
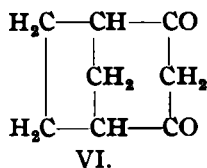
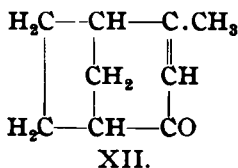
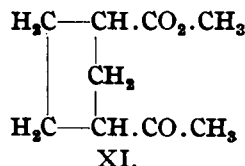
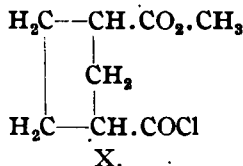
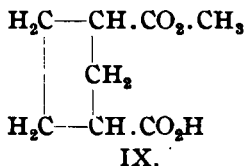
Das *cis*-Anhydrid VIII liefert bei der Behandlung mit Methanol den sauren Methylester IX. Das Esterchlorid X wird durch Digerieren des sauren Esters IX mit Thionylchlorid erhalten und liefert bei der Behandlung mit Methyl-zinkjodid (Blaisesche Reaktion) Acetyl-cyclopentan-carbonsäure-(3)-methylester (XI). Dieser Ester liefert ein Semicarbazon (Schmp. 139°) und ergibt bei der Hydrolyse mit alkohol. Kalilauge Acetyl-cyclopentan-carbonsäure-(3) (IV). Das Semicarbazon der Ketonsäure schmilzt bei 169° (Semmler gibt den Schmp. 168°, l. c., an). Die Säure liefert bei der Oxydation mit K₂O₂ *cis*-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) (III). Eine isomere Säure (Semicarbazon, Schmp. 182°) ist von Semmler und Bartelt beschrieben worden, die sie durch Oxydation des

⁷⁾ B. **31**, 1953 [1898]; vergl. Perkin u. Scarborough, Journ. chem. Soc. London **119**, 1400 [1921].

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London **1927**, 961.

⁹⁾ C. **1898** II, 660; Journ. prakt. Chem. **59**, 542 [1899].

ungesättigten Ketons XII (dargestellt aus 1.3-Diacetyl-cyclopentan durch Einwirkung von Ammoniak oder Natriumäthylat) mit Permanganat erhielten. Im Hinblick auf unsere Versuche ist es unwahrscheinlich, daß diese Säure *cis*-Konfiguration besitzen soll.



Es wurden Versuche ausgeführt, den Ringschluß beim δ -Ketonester XI unter Bildung des bicyclischen 1.3-Diketons VI zu erreichen. Der Versuch gelang nur in alkohol. Lösung, aber die Ausbeute an Diketon war außerordentlich gering, nie mehr als 1—2% d. Th. Das bei 123.5° schmelzende Keton zeigt alle Eigenschaften der 1.3-Diketone und liefert mit Semicarbazid ein Derivat vom Schmp. 224° (unter Zers.). Es ist vorauszusehen, daß das Diketon bei richtig geleiteter Reduktion das nächst höhere Homologe des Nor-camphers (XIII) ergeben muß.

Die Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf das Anhydrid VIII nach der kürzlich von Komppa und Rohrmann¹⁰⁾ ausgearbeiteten Methode wurde untersucht, um in einem Schritt die Ketonensäure IV zu erhalten. Das Reaktionsprodukt enthielt indessen nicht die erwünschte Säure, sondern es konnte nur eine geringe Menge einer ungesättigten Säure isoliert werden, die untersucht wird.

cis-Cyclopentan-dicarbonensäure-(1.3)-dimethylester kondensierte sich nicht mit Oxalsäure-methylester nach den Reaktionsbedingungen von Dieckmann oder Komppa unter Bildung von XIV, obwohl *cis*-Cyclopentan-dicarbonensäure-(1.3) eine zum Ring geschlossene substituierte Glutar-säure ist. Die violette Färbung mit Ferrichlorid deutet auf die Gegenwart einer zur Enolisierung fähigen Ketonverbindung, die aber wegen der außerordentlich geringen Ausbeute nicht isoliert werden konnte.

¹⁰⁾ A. 509, 259 [1934].

1.3-Dibrom-*cis*-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (XV) reagierte nicht mit dem Dinatrium-Derivat des Äthan-tetracarbonsäure-äthylesters.

Beschreibung der Versuche.

n-Butan- $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester wurde nach Noyes und Kyriakides¹¹⁾ unter Verwendung von Magnesiumamalgam dargestellt. Diese Methode ist der von Perkin¹²⁾ überlegen. Sdp.₂ 225—230°. Kürzlich haben Meincke, Cox und Mc Elvain¹³⁾ diesen Ester ebenfalls unter Verwendung von Magnesiumäthylat von Lund und Bjerrum¹⁴⁾ hergestellt und erhielten als Nebenprodukt Cyclohexan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetraäthylester. Diese Komplikation tritt bei der Magnesiumamalgam-Methode nicht ein.

Methylenbromid wurde durch Reduktion von Bromoform mit Natriumarsenit¹⁵⁾ gewonnen. Sdp.₆₈₅ 94—96°. Die Ausbeute war nie so gut, wie in „Organic syntheses“ angegeben ist.

Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-tetraäthylester (VII).

100 g Pentan-tetracarbonsäure-tetraäthylester wurden zu einer Lösung von 13.3 g Natrium in 190 ccm absol. Äthylalkohol hinzugefügt, dann nach dem Abkühlen allmählich 52 g Methylenbromid zugesetzt. Die Reaktion begann sofort und wurde schnell lebhaft. Nachdem die Heftigkeit der Reaktion etwas nachgelassen hatte, wurde das Gemisch etwa 15 bis 18 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt, um die Reaktion zu Ende zu bringen. Erhitzen im geschlossenen Gefäß war nicht nötig¹⁶⁾. Nach Entfernung der Hauptmenge des Alkohols unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit Wasser vermischt. Das schwach bräunlich gefärbte Öl, das sich ausschied, wurde in Äther aufgenommen, getrocknet und der Äther verjagt. Ausbeute an cyclischem Ester 90 g. Da die Destillation selbst geringer Mengen des Esters Zersetzung bewirkte, wurde die Reinigung des Esters durch Destillation unterlassen und der rohe Ester für die nächste Operation verwandt.

Hydrolyse und Entcarboxylierung von VII; *cis*-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)-anhydrid.

Bei den früheren Versuchen wurde das Anhydrid unter zweckmäßiger Anwendung der Methoden von Pospischill sowie von Perkin und Scarborough (l. c.) dargestellt. Während diese Arbeitsweise aber mehrere Tage in Anspruch nahm, erzielten wir durch die folgende Abänderung der Methode in viel kürzerer Zeit die doppelte Ausbeute an Anhydrid gegenüber Pospischill.

40 g roher Ester wurden mit 120 ccm 18.5-proz. Salzsäure vermischt und das Ganze unter Rückfluß gelinde auf dem Ölbad erhitzt (Bad-Temperatur 130°). Da zuerst lebhaft Kohlensäure-Entwicklung stattfand, mußte gerührt werden. Nach etwa 10 Stdn. wurden weitere 20 ccm Salzsäure zu-

¹¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **32**, 1058 [1910].

¹²⁾ Journ. chem. Soc. London **65**, 978 [1894].

¹³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 1134 [1935].

¹⁵⁾ Organ. Syntheses, Coll. Vol. I, S. 349.

¹⁴⁾ B. **64**, 210 [1931].

¹⁶⁾ vergl. Pospischill, l. c.

gesetzt und noch 8 Stdn. erhitzt. Die entstandene blaßgelbe Lösung mit wenig unverändertem Ester wurde abgekühlt und filtriert; das auf dem Filter bleibende Öl wurde bei den folgenden Operationen zur Hydrolyse und Entcarboxylierung verwandt. Die klare Lösung wurde dann durch Destillation (bei 25 mm) soweit wie möglich von Wasser und Salzsäure befreit. Der zurückgebliebene, schwach bräunlich gefärbte Sirup, der aus einem Gemisch der *cis*- und *trans*-Säuren bestand, zeigte keine Neigung zum Erstarren. Nach mehrtägigem Trocknen im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure wurde die halbfeste Masse (14—16 g) 1 Stde. mit 40 g Acetanhydrid unter Rückfluß erwärmt. Nach Entfernung des überschüssigen Acetanhydrids und der Essigsäure wurde das rohe Anhydrid der Vakuum-Destillation unterworfen, wobei es als farblose Flüssigkeit unter 25 mm bei etwa 178—180° überging und im Kühler sofort erstarrte. Ausbeute 7—8 g. Wesentlich ist, daß bei den Versuchen keine großen Mengen des Esters verwendet werden, da sonst beträchtliche Schwierigkeiten bei der Destillation des Anhydrids auftreten. Das Anhydrid ist in unreinem Zustand unbeständig; es kann aus Acetanhydrid umgelöst werden, worauf es bei 161° schmilzt. Hydrolyse und gleichzeitige Entcarboxylierung des Esters mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Essigsäure wurde ebenfalls versucht, verlief aber nicht befriedigend, da beträchtliche Mengen eines Nebenproduktes vom Schmp. 296° sich gleichzeitig mit dem Anhydrid bildeten.

Saurer Methylester der *cis*-Cyclopentan-dicarbonensäure-(1.3) (IX).

43 g *cis*-Cyclopentan-dicarbonensäure-(1.3)-anhydrid wurden 3 Stdn. auf dem Wasserbad mit 20 ccm absol. Methanol erhitzt und das überschüssige Methanol im Vakuum verjagt. Der zurückbleibende Ester wurde in 2-n. Natriumcarbonat gelöst und mit Äther extrahiert, um neutrale Substanzen zu entfernen. Die alkalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und 5-mal mit Äther extrahiert. Der saure Ester war eine farblose Flüssigkeit, Sdp., 156°. Ausbeute 40 g.

$C_9H_{18}O_4$. Ber. C 55.77, H 7.03, Äquiv.-Gew. 172.
Gef. „ 55.1, „ 6.87, „ 172.1.

cis-Cyclopentan-carbonsäure-(1)-methylester-carbonsäure-(3)-chlorid (X).

36 g des Esters IX wurden 1 Stde. in einem Glycerinbad bei 70—80° mit 28 ccm destilliertem Thionylchlorid digeriert und das überschüssige Thionylchlorid unter vermindertem Druck entfernt. Das schwach bräunlich gefärbte Produkt lieferte bei der Destillation eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, Sdp., 109°. Ausbeute 39 g.

Das *p*-Toluidid kristallisierte aus verd. Methanol in Tafeln, Schmp. 118.5°.

$C_{10}H_{18}O_3N$. Ber. N 5.36. Gef. N 5.31.

1-Acetyl-cyclopentan-carbonsäure-(3)-methylester (XI).

Das für die Reaktion erforderliche Methyl-zinkjodid wurde durch Erhitzen von 45 g eines Zink-Kupfer-Paars, 41 ccm Methyljodid, 17 ccm Methylacetat und 29 ccm Benzol über Nacht unter Rückfluß dargestellt. Die Zinkverbindung wurde soweit wie möglich dekantiert und der Kolben wiederholt mit Benzol ausgespült. 39 g Säurechlorid, mit seinem eigenen Volumen trockenem Benzol verdünnt, wurde im Verlauf von 45 Min. tropfenweise zu

der Suspension der Organo-Zinkverbindung in auf -5° bis -10° abgekühltem Benzol unter starkem Schütteln hinzugefügt und das Gemisch im Eisbade ebenso lange sich selbst überlassen. Nachdem das Gemisch unter gelegentlichem Schütteln noch 1 Stde. bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde es mit Eis und verd. Schwefelsäure zersetzt; die Benzol-Schicht wurde mit Äther extrahiert, nacheinander mit Ammoniumsulfat-Lösung, Wasser, Natriumbicarbonat-Lösung und Wasser ausgewaschen und schließlich getrocknet. Der Ketonester, etwa 35 g, zeigte den Sdp.₄ 105° , war aber für die Analyse nicht rein genug.

Die Ausbeute an Ketonester ist etwas geringer, wenn die Reaktion in trockenem Äther anstatt in Benzol ausgeführt wird.

1-Acetyl-cyclopentan-carbonsäure-(3) (IV).

29 g des Ketonesters XI wurden mit einer Lösung von 12 g KOH in 120 ccm Methanol und 12 ccm Wasser vermischt und 2 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt. Der Alkohol wurde nach dem Verdünnen mit Wasser auf dem Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit Äther extrahiert, angesäuert und wiederholt mit Äther extrahiert. Die so erhaltene Säure (25 g) wurde durch Vermischen mit 25 g Semicarbazid-Hydrochlorid und 25 g Natriumacetat in wäbr. Lösung in ihr Semicarbazon übergeführt, das fast sofort ausfiel (Ausbeute 34 g) und aus verd. Methanol in durchscheinenden Tafeln vom Schmp. 169° krystallisierte.

$C_9H_{16}O_2N_2$. Ber. C 50.7, H 7.1, N 19.72. Gef. C 50.4, H 7.4, N 19.95.

Das Semicarbazon wurde 2 Stdn. auf dem Wasserbade mit 2.4-n. Salzsäure erwärmt und das Produkt nach dem Sättigen mit NaCl wiederholt mit Äther extrahiert. Der Äther wurde nach dem Trocknen entfernt und die Säure im Vakuum destilliert, wobei sie als farblose, etwas zähe Flüssigkeit überging. Sdp.₅ 155° , Sdp.₃ 148° , Ausbeute 19 g.

$d_4^{25} = 1.1402$; $n_D^{25} = 1.4742$; $(R_L)_D = 38.50$; ber. 38.61.

$C_8H_{12}O_3$. Ber. C 61.5, H 7.7, Äquiv.-Gew. 156.1.
Gef. „ 60.91, „ 7.47, „ 157.1.

Semmler gibt Sdp.₁₀ $175-205^{\circ}$ an, mit der Bemerkung, daß seine Substanz vielleicht nicht ganz rein war.

Überführung der Säure IV in den Methylester XI.

16 g der Säure IV wurden mit 100 ccm absol. Methanol und 2 ccm konz. Schwefelsäure 3 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Die Hauptmenge des Alkohols wurde abdestilliert, viel Wasser hinzugefügt und das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Der aus der über wasserfreiem Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung erhaltene Ketonester von charakteristischem Geruch destillierte konstant bei 100° und 2 mm als farblose Flüssigkeit; Ausbeute 15 g.

$d_4^{20} = 1.0652$; $n_D^{20} = 1.4539$; $(R_L)_D = 43.25$; ber. 43.11.

$C_9H_{14}O_2$. Ber. C 63.53, H 8.23. Gef. C 63.30, H 8.03.

Beim Versetzen mit Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumacetat in wäbr.-methylalkohol. Lösung schied sich nach kurzer Zeit das Semicarbazon aus. Es krystallisierte aus verd. Methanol in seidigen Nadeln, Schmp. 139° . Schwer löslich in siedendem Wasser, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

$C_{10}H_{17}O_2N_2$. Ber. C 52.84, H 7.6, N 18.50. Gef. C 53.07, H 8.0, N 18.23.

Oxydation von Acetyl-cyclopentan-carbonsäure-(3) zu *cis*-Cyclopentan-dicarbonensäure-(1.2) mit Kaliumhypobromit.

1 g der Säure IV wurde mit einer Lösung von Kaliumhypobromit versetzt, die aus 1 ccm Brom und 2.5 g Kalilauge in 40 ccm Wasser bei 0° hergestellt worden war, wobei sich fast sofort Bromoform und Kohlenstoff-tetrabromid abschieden. Nach 3-stdg. Aufbewahren im Eisschrank wurde die überstehende Flüssigkeit mit verd. Schwefelsäure angesäuert, mit Ammoniumsulfat gesättigt und mit Äther extrahiert. Der getrocknete Extrakt lieferte nach dem Verjagen des Äthers einen bei 107° schmelzenden Niederschlag. Nach dem Umlösen aus Wasser stieg der Schmp. auf 120—121°. Der Misch-Schmp. mit *cis*-Cyclopentan-dicarbonensäure-(1.3) war nicht erniedrigt.

Bicyclo-[1.2.3]-octan-dion-(2.4) (VI).

6 g Ketonester XI, 0.9 g Natrium und 25 ccm absol. Methanol wurden 48 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt, wobei die Lösung allmählich rot wurde. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser verdünnt, mit Äther extrahiert, um neutrale Substanzen zu entfernen; beim Ansäuern mit Salzsäure fiel ein dicker Sirup aus, der keine Neigung zum Krystallisieren zeigte. Bei der Vakuum-Destillation wurden zwei Fraktionen erhalten: 1) ein fast farbloses Öl, Sdp.₄ 145—155° (ohne Zers.), 2) ein dicker, bräunlicher Sirup, Sdp.₄ 240—280° (unt. Zers.). Aus Fraktion 1) schied sich 0.1 g eines krystallinen Niederschlags ab, Schmp. 123.5°, der in den üblichen organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther, leicht löslich war. Der Niederschlag zeigte die Eigenschaften eines γ -Ketons, er gab mit alkohol. Ferrichlorid eine bräunliche Färbung und absorbierte Brom unter Bromwasserstoff-Entwicklung.

$C_8H_{10}O_2$. Ber. C 69.56, H 7.23. Gef. C 69.65, H 7.33.

Der Rückstand schien Acetyl-cyclopentan-carbonsäure-(3) zu sein, identifiziert durch das Semicarbazon, Schmp. 169°. Fraktion 2) wurde nicht fest. Beim Vermischen von 1 Mol. Diketon mit etwas mehr als 2 Mol. Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumacetat in methylalkohol. Lösung schied sich nach 3 Tgn. nach dem Verdünnen mit Wasser ein Niederschlag ab. Er schmolz bei 224° (unt. Zers.) (Gef. N 26.9). Wahrscheinlich ist dies das Pyrazol-Derivat des Diketons, verunreinigt mit einer geringen Menge Di-semicarbazon.

Versuche zum Ringschluß des Ketonesters mit Natrium in Benzol oder Xylol-Lösung oder mit Natriummethylat in trockenem Äther waren erfolglos.

Kondensation von Methylen-dimalonester mit Äthylenbromid.

100 g Methylen-dimalonester, Sdp. 192°, wurden zu 13.8 g Natrium in 150 ccm Alkohol gegeben und nach einiger Zeit 60 g Äthylenbromid zugesetzt. Das Gemisch wurde in Sodawasser-Flaschen 12 Stdn. auf 100° erhitzt. Der in der üblichen Weise isolierte Ester (75 g) konnte wegen seiner Zersetzlichkeit nicht destilliert werden. Durch Hydrolyse und Entcarboxylierung nach Pospischill wurde schließlich Glutarsäure-anhydrid erhalten, Schmp. 56°, das mit Wasser Glutarsäure, Schmp. 97°, ergab.

Verschiedene Abänderungen der beschriebenen Methode wurden ohne bessere Ergebnisse versucht.

Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf *cis*-Cyclopentandicarbonsäure-(1.3)-anhydrid.

Das Grignardsche Reagens aus 1.4 g Magnesium, 6.8 g Methyljodid in 75 ccm trockenem Äther wurde mit Eis gekühlt und eine gut gekühlte Lösung von 7 g Anhydrid in 100 ccm trockenem Benzol allmählich hinzugefügt. Nach eintägigem Aufbewahren wurde das Produkt mit Eis und verd. Schwefelsäure zersetzt, die Benzol-Schicht abgetrennt, getrocknet und das Benzol entfernt. Bei der Dampf-Destillation des Rückstands gingen 1.5 g eines charakteristisch riechenden Öls über. Es hatte saure Eigenschaften und war ungesättigt. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen, getrocknet, der Äther entfernt, wobei ein krystalliner Rückstand hinterblieb, Schmp. 120°. Er wurde als *cis*-Cyclopentandicarbonsäure-(1.3) identifiziert. Die Ketonsäure hatte sich anscheinend nicht gebildet.

Anwendung der Dieckmann-Komppaschen Reaktion auf *cis*-Cyclopentandicarbonsäure-(1.3)-dimethylester.

Der *cis*-Dimethylester wurde nach Pospischill (l. c.) dargestellt. Sdp.₁₀ 118—121°. 1 Mol. des Esters wurde mit 2 Mol. Natriummethylat und 1 Mol. Oxalsäure-methylester, je in trockenem Äther, nach Dieckmann behandelt¹⁷⁾, das Reaktionsprodukt mit Eis und verd. Schwefelsäure zersetzt und das ausgefallene Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Verjagen des Äthers wurde der Rückstand (violette Färbung mit alkohol. Ferrichlorid) im Dampfstrom destilliert. Der mit Wasserdampf flüchtige Teil destillierte bei 134—136°/22 mm und wurde als unveränderter Cyclopentan-ester identifiziert.

$C_9H_{14}O_4$. Ber. C 58.1, H 7.5. Gef. C 58.45, H 8.0.

Das nicht flüchtige Produkt destillierte bei 230—240°/25 mm und erstarrte bald; Schmp. 88°. Es wurde als *trans*-Cyclopentandicarbonsäure-(1.3) identifiziert. Dieselben Resultate wurden erhalten, wenn die Reaktion nach Komppa¹⁸⁾ ausgeführt wurde.

Kondensation von 1.3-Dibrom-*cis*-cyclopentandicarbonsäure-(1.3)-diäthylester mit Äthan-tetracarbonsäure-äthylester.

Der Dibrom-diäthylester wurde nach der von Perkin und Scarborough (l. c.) auf den Dimethylester angewandten Methode dargestellt (Sdp.₂ 138—142°; $n_D^{20} = 1.4772$).

9.4 g Bromester wurden mit dem Dinatrium-Derivat des Äthan-tetracarbonsäure-äthylesters (1.16 g Na, 8 g Ester) in 75 ccm trockenem Benzol umgesetzt¹⁹⁾. Nach 60-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad und der üblichen Weiterbehandlung wurden beide Verbindungen fast vollständig wiedergewonnen.

Der eine von uns (S. K. Ranganathan) möchte der Regierung von Madras für die Verleihung eines Stipendiums, das ihm die Teilnahme an dieser Arbeit ermöglichte, verbindlichst danken.

¹⁷⁾ B. 32, 1931 [1899].

¹⁸⁾ A. 368, 126 [1909].

¹⁹⁾ Walker u. Appley, Journ. chem. Soc. London 67, 770 [1895].