

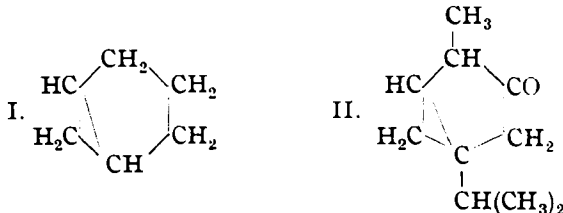
Der kalte Kohlenstofftetrachlorid-Extrakt wurde vom Lösungsmittel befreit, in Äther gelöst und aufeinanderfolgend mit Natriumcarbonat, Kalilauge und verdünnter Säure gewaschen. Die ätherische Lösung gab eine orangefarbene Flüssigkeit, die nicht unzersetzt destilliert werden konnte, aber bei der Hydrolyse und Decarboxylierung mit siedender  $H_2SO_4$  (1:1) Cyclobutanon lieferte, das durch sein Semicarbazon identifiziert wurde.

### 223. P. C. Guha und N. K. Seshadriengar: Synthetische Versuche in der Thujan-Gruppe, II. Mitteil.: Synthese von Nor-thujon-dicarbonsäure-(2.6)-ester.

[Aus d. Abteil. für Organ. Chemie d. Indian Institute of Science, Bangalore.]  
(Eingegangen am 1. April 1936.)

Das wichtigste Merkmal der in der Thujan- und Pinan-Reihe vorkommenden Verbindungen ist eine am Cyclohexan-Molekül in 1.3-Stellung befindliche Brücke, die bei der ersteren direkt, bei der letzteren über ein Kohlenstoffatom verläuft. Im Vergleich zu der in anderen Zweigen der bicyclischen Terpene geleisteten Arbeit sind die synthetischen Versuche in der Thujan-Reihe noch sehr unbedeutend. Die Schwierigkeiten, die eine erfolgreiche Synthese des Thujan-Skeletts in sich schließt, liegen in einem nicht unbedeutlichen Ausmaße in der Leichtigkeit, mit der der Cyclopropan-Ring bricht, wobei je nachdem, wo sich der Ring aufspaltet, entweder 6- oder 5-gliedrige cyclische Verbindungen entstehen. Die Glieder dieser Gruppe geben weder charakteristische krystalline Derivate, noch können sie leicht gereinigt werden<sup>1)</sup>.

Es mag hier die Synthese einiger Bicyclo-[0.1.3]-hexan-Derivate aus passenden Dibrom-Verbindungen durch Abspaltung von Brom mittels Zink Erwähnung finden. Der verwandte Kohlenwasserstoff Nor-thujan (I) wurde von Zelinsky u. Uschakow<sup>2)</sup> synthetisiert. Andere synthetisch erhaltene Kohlenwasserstoffe aus dieser Gruppe sind 3.3-Dimethyl-bicyclo-[0.1.3]-hexan<sup>3)</sup>, 3-Phenyl-bicyclo-[0.1.3]-hexan<sup>4)</sup> und 2.6.6-Trimethyl-bicyclo-[0.1.3]-hexan<sup>5)</sup>. Ruzicka und Koolhaas<sup>6)</sup> haben neuerdings die teilweise Synthese von Thujan (II) aus  $\alpha$ -Thujaketonsäure ausgeführt.



<sup>1)</sup> vergl. Presidential address, Chem. Sektion, Indian Science Congr. 1936.

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. France **35**, 487 [1924]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **56**, 67 [1925].

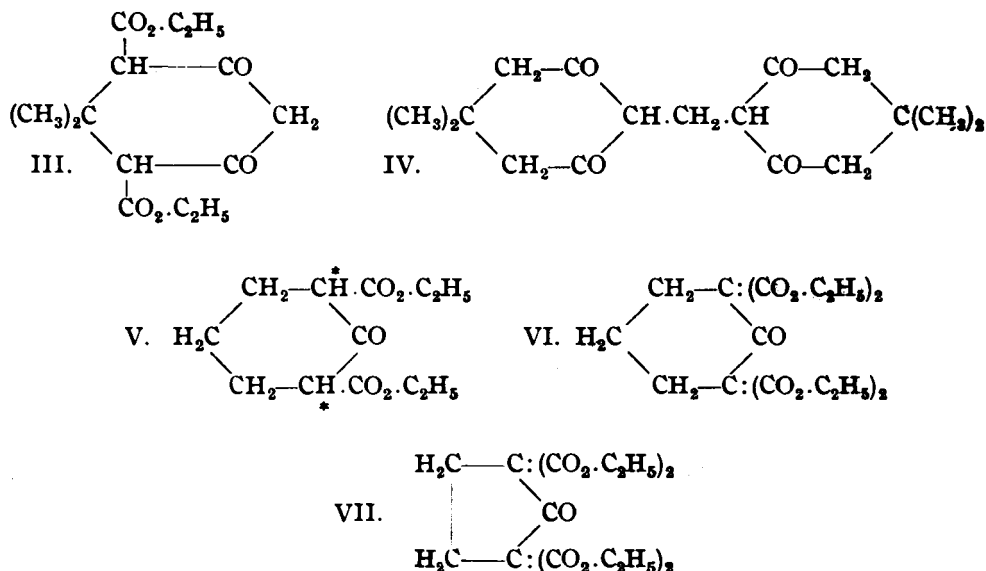
<sup>3)</sup> Zelinsky u. Uspensky, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 831 [1914]; B. **46**, 1466 [1913]; Uspensky, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **51**, 257 [1920]; Arbb. Inst. chem. reine Reagenzien **2**, 5 [1923] (Russ.).

<sup>4)</sup> Uspensky, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **51**, 245 [1920].

<sup>5)</sup> Kishner, ebenda **44**, 849 [1913].

<sup>6)</sup> Helv. chim. Acta **15**, 944 [1932].

Die vorliegende Arbeit wurde mit dem Ziel unternommen, im Cyclohexan-Molekül zwischen 1- und 3-Stellung eine direkte Brückenbildung zu bewirken. Guha und Mehta<sup>7)</sup> erhielten die Methylene-Verbindung IV, indem sie das Natrium-Derivat des Esters III von Scheiber und Meisel mit Methylenejodid kondensierten.



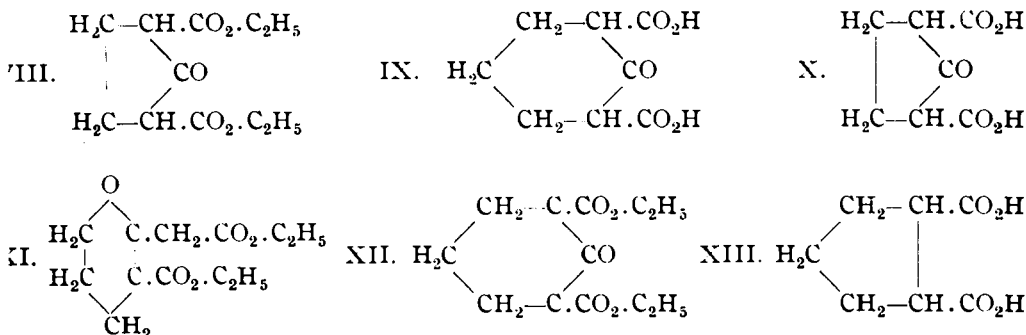
Die Beobachtungen zeigen, daß die Methylene-Gruppe, die sich zwischen den beiden Ketogruppen befindet, reaktionsfähiger ist als die Wasserstoffatome, die an den die Estergruppen tragenden Kohlenstoffatomen sitzen. Jedoch gibt es in einer Verbindung wie Cyclohexanon-dicarbonsäure-(2.6)-äthylester (V) nur 2 aktive Wasserstoffatome(\*), die an den 1.3-Kohlenstoffatomen sitzen und zur Brückenbildung in Betracht kommen, a) direkt, wobei es zur Synthese von dem in Thujan vorhandenen Bicyclo-[0.1.3]-hexan-Skelett kommt, b) über ein Kohlenstoffatom, wobei der in den Verbindungen der Pinan-Reihe vorhandene Bicyclo-[1.1.3]-heptan-Ring entsteht.

Die Darstellung der Verbindung V ist nach 3 verschiedenen Methoden versucht worden: 1) durch Einwirkung von Carbonylbromid auf Pentan-tetracarbonsäure-(1.1.5.5)-äthylester, 2) durch Behandeln von Trimethylen-dimalonester (Pentan-tetracarbonsäure-(1.1.5.5)-äthylester) mit alkohol. Natriumalkoholat nach der Methode von Meerwein und Schurmann<sup>8)</sup>, 3) durch Kondensation von Trimethylenbromid mit Acetondicarbonsäure-äthylester. Carbonylbromid reagiert leicht mit Trimethylen- und Äthylen-dimalonsäure-estern zu Cyclohexanon-tetracarbonsäure-(2.2.6.6)-äthylester (VI) bzw. Cyclopentanon-tetracarbonsäure-(2.2.5.5)-äthylester (VII). Diese werden durch Hydrolyse und Decarboxylierung in Cyclohexanon bzw. Cyclo-

<sup>7)</sup> Proceed. Indian Science Congr. 1933, 233.

<sup>8)</sup> A. 398, 218 [1913]; vergl. auch Uschakow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 61, 795 [1929]; Kon u. Nandi, Journ. chem. Soc. London 1933, 1628.

pentanon übergeführt. Verbindung VI gibt bei der Hydrolyse mit kalter alkohol. Kalilauge die Tetra-säure vom Schmp. 246°. Die Umwandlung der Tetra-ester VI und VII in die entsprechenden Di-säuren IX und X unter geeigneten Hydrolisierungs- und Decarboxylierungs-Bedingungen konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden.



Die 2. Methode, bei der Natriumäthylat verwendet wird, ist auch auf Butan-tetracarbonsäure-äthylester ausgedehnt worden und lieferte den erwarteten Cyclopentanon-dicarbonsäure-(2.5)-äthylester (VIII) und einen festen Körper vom Schmp. 82°, der mit Ferrichlorid keine Färbung gibt<sup>9)</sup>. Die 3. Methode, die zuerst von Perkin versucht wurde<sup>10)</sup>, lieferte die 6-gliedrige Verbindung XI, die ein Sauerstoffatom im Ring enthält. Diese Kondensation wurde unter wechselnden Bedingungen versucht, die Ergebnisse finden sich in der I. Mitteilung. Es kann jedoch hier erwähnt werden, daß Cyclohexanon-dicarbonsäure-(2.6)-äthylester (V) in sehr guter Ausbeute durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf das Magnesium-Derivat des Acetondicarbonsäure-äthylesters erhalten wurde.

Das Natrium-Derivat des Cyclohexanon-dicarbonsäure-(2.6)-äthylesters reagierte mit Brom zu Nor-thujon-dicarbonsäure-(2.6)-ester (XII). Alle Versuche, feste Derivate des Esters XII zu erhalten, waren vergeblich, obgleich der keine Brücke besitzende Ester V feste Derivate mit Hydrazinhydrat (Schmp. 156—157°), Phenylhydrazin (Schmp. 150°), Anilin (Schmp. 262°) und alkohol. Ammoniak (Schmp. 225°) lieferte. Vorsichtige Hydrolyse dieses mit einer Brücke versehenen Esters mit verdünnten Säuren gab kein festes Derivat.

Die Struktur der Verbindung XII wurde eindeutig durch ihre Oxydation zu Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) (XIII) bestimmt.

<sup>9)</sup> Ein kurzer Bericht über diese Arbeit wurde in *Current Science* **3**, 20 [1934] veröffentlicht; als die Arbeit über die Synthese des Cyclopentanon-diästers VIII vor ihrem Abschluß stand, kam die Abhandlung von Nandi (*Journ. Indian chem. Soc.* **11**, 279 [1934]) zu unserer Kenntnis. Meincke, Cox u. McElvain (*Journ. Amer. chem. Soc.* **57**, 1133 [1935]) veröffentlichten ungefähr ein Jahr später eine Abhandlung über die Synthese der gleichen Verbindung VIII.

<sup>10)</sup> *Journ. chem. Soc. London* **59**, 823 [1887].

**Beschreibung der Versuche.****Pentan-tetracarbonsäure-(1.1.5.5)-äthylester.**

Alle bisher beschriebenen Darstellungsmethoden<sup>11)</sup> wurden versucht, doch das unten angegebene Verfahren wurde sowohl in bezug auf Reinheit des Produktes als auch auf die Ausbeute als das beste erkannt.

Eine 3-halsige Flasche (5 l), die mit einem mit Quecksilber gedichteten Rührer, einem Kühler und einem Scheidetrichter (1 l) versehen ist, wurde in Eis gekühlt. Eine Mischung aus 800 g Malonsäure-diäthylester und 450 g Trimethylenbromid wurde innerhalb 3 Stdn. unter Vermeidung eines Temperatur-Anstiegs zu einer eiskalten Lösung von 100 g Natrium in 3 l absol. Alkohol hinzugefügt und noch weitere 6 Stdn. gerührt. Nach 1—2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade unter Rückfluß wurde der Alkohol unter vermindertem Druck abdestilliert. Beim Zufügen von Wasser trennte sich das Reaktionsgemisch in 2 Schichten, beim Ansäuern mit Schwefelsäure schlug die rote Farbe der Ester-Schicht nach Gelb um. Nach Extrahieren mit Äther, Waschen mit Wasser, Trocknen über wasserfreiem Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels wurden ungefähr 786 g Öl erhalten. Die Destillation unter vermindertem Druck lieferte 3 Fraktionen: a) 300 g, Sdp.<sub>3,5</sub> bis 120°, b) 25 g, Sdp.<sub>3</sub> 120—185°, c) 415 g, Sdp.<sub>3</sub> 195—196°; c) bestand aus dem gewünschten Ester.

Carbonylbromid wurde nach den Methoden von Bartal<sup>12)</sup> und Schumacher und Lehnher<sup>13)</sup> dargestellt. Die Reinigung über Antimon führte zu beträchtlichen Verlusten, die durch Anwendung eines Überschusses an Quecksilber, wodurch die rötliche Farbe vollkommen entfernt wurde, vermieden werden konnten.

**Cyclohexanon-tetracarbonsäure-(2.2.6.6)-äthylester (VI).**

60 g Pentan-tetracarbonsäure-äthylester wurden zu 7.5 g in 200 ccm trockenem Äther befindlichem molekularem Natrium zugefügt und die Mischung über Nacht aufbewahrt, wobei sich alles Natrium umgesetzt hatte. 32 g Carbonylbromid in 100 ccm trockenem Äther wurden langsam aus einem Scheidetrichter unter Eiskühlung zugefügt und die Mischung 3—4 Stdn. später auf dem Wasserbade unter Rückfluß 6 Stdn. gelinde gekocht, bis kein Geruch nach COBr<sub>2</sub> mehr bemerkbar war. Nach Zugabe von etwa 100 ccm Wasser wurde stark geschüttelt, die Ätherschicht mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther entfernt, wobei 40 g einer beweglichen, roten Flüssigkeit erhalten wurden. Bei der Destillation unter vermindertem Druck gingen unterhalb 160°/5 mm einige Tropfen einer Flüssigkeit über, der Rest destillierte glatt bei 175 bis 177°/2 mm (29 g), wobei der nicht in Reaktion getretene Ester zurückblieb. Ein Reinigungsversuch des Tetra-esters durch Aufbewahren mit Natrium in trockenem Äther führte keine Änderung des Siedepunkts herbei.

C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 55.96, H 6.74, Gef. C 55.72, H 6.92.

Das Anilid wurde durch gelindes 2—3-stdg. Erhitzen einer Mischung aus 4 g Ester VI und 6 g Anilin über freier Flamme erhalten. Der erhaltene

<sup>11)</sup> Perkin, B. 18, 3246 [1885]; Journ. chem. Soc. London 51, 242 [1887]; Perkin u. Prentice, ebenda 59, 824 [1891]; Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 94, 272 [1916]; Kon u. Nandi, Journ. chem. Soc. London 1933, 1628.

<sup>12)</sup> A. 845, 335 [1906].

<sup>13)</sup> B. 61, 1671 [1928].

weiße, feste Körper wurde aufeinanderfolgend mit kaltem Alkohol, verd. Säure, Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Er war wenig löslich in heißem Alkohol und kristallisierte hieraus in weißen Blättchen vom Schmp. 305°.

$C_{14}H_{20}O_6N_4$ . Ber. N 9.76. Gef. N 9.58.

Hydrolyse und Decarboxylierung: Die gelbe Lösung, die beim Auflösen von 4 g Ester VI in 8 ccm konz.  $H_2SO_4$  entstand, wurde auf 16 g Eis gegossen, wobei eine Trübung auftrat. Durch 16-stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde eine hellbraune Lösung erhalten; sie wurde filtriert, mit Ammoniak neutralisiert, mit Ammoniumsulfat gesättigt und mit Äther extrahiert. Der Äther-Rest war eine Flüssigkeit von charakteristisch ketonartigem Geruch, die mit Semicarbazid und *p*-Nitro-phenylhydrazin bei 162° bzw. 146° schmelzende Derivate gab; ihre Schmelzpunkte erfuhren durch Beimischung der entsprechenden Cyclohexanon-Derivate keine Erniedrigung.

#### Cyclohexanon-tetracarbonsäure-(2.2.6.6).

5 g Tetra-ester VI wurden in 60 ccm kalter 10-proz. alkohol. Kalilauge unter gelegentlichem Schütteln 12 Stdn. aufbewahrt. Nach Entfernung des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser gelöst, unter Kühlung mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung lieferte eine gummiartige, halb feste Masse, die bei der Krystallisation aus Wasser einen weißen, krystallinen Körper vom Schmp. 246° (unt. Zers.) gab; Ausbeute 0.3 g. (Äquiv.-Gew. für die Tetra-säure ber. 68.5, gef. 65.5.) In der wäßrigen Mutterlauge wurde die Gegenwart von Cyclohexanon nachgewiesen.

#### Cyclopentan-on-(1)-tetracarbonsäure-(2.2.5.5)-äthylester (VII).

70 g Butan-tetracarbonsäure-äthylester wurden zu 9.0 g Natrium in 100 ccm Äther gegeben und, nachdem das gesamte Natrium reagiert hatte, 40 g  $COBr_2$  in 100 ccm Äther unter Eiskühlung tropfenweise zugefügt. Das Reaktionsprodukt wurde wie bei der Verbindung VI aufgearbeitet. Das unreine Produkt (54 g braune, dicke Flüssigkeit) konnte durch Destillation nicht gereinigt werden, da es sich dabei zersetzte. Ausgehend von 15 g Tetra-ester wurden durch Hydrolyse und Decarboxylierung (ähnlich wie bei Verbindung VI) ungefähr 2 g Cyclopentanon vom Sdp. 126° erhalten, das ein krystallines Semicarbazon vom Schmp. 205° gab.

#### Cyclohexan-on-(1)-dicarbonsäure-(2.6)-äthylester (V).

Dargestellt nach Meerwein (l. c.) mit nachfolgenden Abänderungen.

60 g Pentan-tetracarbonsäure-(1.1.5.5)-äthylester in 80 ccm absol. Alkohol (über Calcium destilliert) wurden zu 7 g Natrium in 80 ccm absol. Alkohol zugefügt, dann 3 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt, und der Alkohol unter vermindertem Druck entfernt. Nach Versetzen mit 100 g Wasser wurde unter Eiskühlung mit verd. Schwefelsäure (1:5) angesäuert, die Lösung mit Kochsalz gesättigt und mit Äther extrahiert. Der ätherische Extrakt gab nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen bei der Destillation unter vermindertem Druck 3 Fraktionen: 1) etwa 5 g, Sdp.<sub>3</sub> bis 143°, 2) 17 g, Sdp.<sub>4</sub> 145—152°, 3) 25 g, Sdp.<sub>4</sub> 152—205°. 2) gab bei der fraktionierten Destillation 15.0 g einer vollkommen farblosen, beweglichen Flüssigkeit vom Sdp.<sub>1,3</sub> 140—142°.

$C_{13}H_{18}O_6$ . Ber. C 59.5, H 7.44. Gef. C 59.33, H 7.56.

Die Anwendung von mehr als 60 g Pentan-tetracarbonsäure-äthylester in einem Ansatz war mit der Bildung einer beträchtlichen Menge der niedrig-siedenden Fraktion, die bei 4 mm bis 145° übergeht, verbunden. Das von 3 solchen gesonderten Ansätzen erhaltene Reaktionsgemisch wurde erst mit Petroläther, dann mit Äther extrahiert, die Extrakte mit verd. Säure und Wasser gewaschen, getrocknet und gesondert fraktioniert.

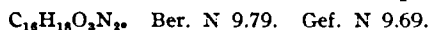
Der Petroläther-Extrakt (gelb) gab 4 Fraktionen: 1) 6 g, Sdp.<sub>5</sub> 145°, 2) 48 g, Sdp.<sub>4</sub> 145—155°, 3) 8 g, Sdp.<sub>4</sub> 155—175°, 4) 30 g, Sdp.<sub>4</sub> 175—205°. 2) und 3) gaben bei nochmaliger Fraktionierung Verb. V (50 g), Sdp.<sub>1,3</sub> 140—142°. Der Rückstand erstarrte und krystallisierte aus Petroläther, Schmp. 80°; er ist mit der festen Modifikation<sup>14)</sup> identisch. 1) und 4) sind hauptsächlich Cyclohexanon-monocarbonsäure-ester bzw. unveränderter Pentan-tetracarbonsäure-äthylester.

Der ätherische Extrakt lieferte 14 g einer orangegelben Flüssigkeit, aus der durch Fraktionierung 8 g der Verbindung V erhalten werden konnten.

Die alkalische Flüssigkeit, die nach der Petroläther- und Äther-Extraktion zurückblieb, gab beim Ansäuern ein schweres braunes Öl (44 g), das nicht unzersetzt destilliert werden konnte.

Die Umwandlung des Pentan-tetracarbonsäure-(1.1.5.5)-äthylesters in Cyclohexanon-dicarbonsäure-(2.6)-äthylester (V) nach dieser Methode erfolgte am besten unter Verwendung von über Calcium frisch destilliertem Alkohol.

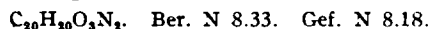
Phenyl-pyrazolon-Derivat: 2 g Verbindung V im Gemisch mit 1 g reinem Phenylhydrazin wurden 1½ Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, die entstandene rote, dicke Flüssigkeit gab nach dem Waschen mit Äther einen festen, aus verd. Alkohol umkrystallisierbaren Körper vom Schmp. 150°.



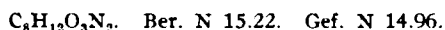
Pyrazolon-Derivat: Eine Mischung von 2 g der Verb. V mit überschüssigem Hydrazinhydrat (50-proz. Lösung) in 20 ccm absol. Alkohol wurde 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der erst nach dem Abdampfen der Reaktionsmischung erhaltene feste Körper wurde aus verd. Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 156—157°; Ausbeute 2.5 g.



Di-anilid: 3 g Ester V und 5 g frisch destilliertes Anilin wurden zusammen 1 Stde. über kleiner Flamme erhitzt, wobei die ganze Masse erstarrte und nach dem Waschen mit verd. Säure, Wasser, Alkohol und Äther ein feines weißes Pulver vom Schmp. 259—260° lieferte.



Amid: Eine Mischung von 3 g Verb. V, 50 ccm Alkohol und 50 ccm mit Ammoniak gesättigtem Wasser wurde 6 Stdn. unter Druck auf 80° erhitzt. Beim Abdestillieren des Alkohols schieden sich schöne Krystalle ab, die nach sorgfältigem Waschen mit Äther aus Alkohol umgelöst wurden; Schmp. 225°.



Bicyclo-[0.1.3]-hexan-on-(1)-dicarbonsäure-(2.6)-äthylester (XII).

25 g Cyclohexan-on-(1)-dicarbonsäure-(2.6)-äthylester wurden in kleinen Portionen zu 4.5 g in 150 ccm trockenem Äther suspendiertem molekularem Natrium unter Eiskühlung zugesetzt und nach 6-stdg. Auf-

<sup>14)</sup> vergl. Uschakow, l. c.

bewahren noch 3—4 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Sodann wurden 5 ccm Brom in 100 ccm trockenem Äther innerhalb 2 Stdn. langsam zugefügt und nach 6-stdg. Stehenlassen 2 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Eis und eiskaltem Wasser versetzt, die ätherische Lösung mehrere Male mit 2-n. KOH und anschließend bis zur Entfernung des Alkalis mit Wasser gewaschen, getrocknet und vom Äther befreit. Die hellbraune, sirupöse Flüssigkeit (14 g) konnte nicht unzersetzt destilliert werden und wurde daher durch Behandlung mit Natrium in trockenem Äther weiter gereinigt. Sie gibt mit  $\text{FeCl}_3$  keine Färbung.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$ . Ber. C 60.00, H 6.67, Mol.-Gew. 240.

Gef. „ 60.32, H 7.2, „ 230 (kryoskop. in Benzol).

#### Oxydation von XII zu Cyclopentan-dicarbonensäure-(1.2) (XIII).

Zu 4 g in Wasser suspendiertem Di-ester XII wurden allmählich unter Schütteln (300 ccm) einer 1-proz.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung zugesetzt, wobei sie langsam entfärbt wurde. Die Reaktionsmischung wurde einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, die klare Lösung nach Filtration auf etwa 30 ccm konzentriert, unter Kühlung mit verd. HCl angesäuert und wiederholt mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung lieferte eine gummiartige Masse, deren Lösung in Essigester bei langsamem Abdampfen einen krystallinen Körper vom Schmp. etwa  $183^\circ$  (unt. Zers.) gab, der beim Erhitzen mit HCl (1:1) auf dem Wasserbad einen Körper vom Schmp.  $162^\circ$  (Ausbeute ungefähr 0.3 g) lieferte. Der Schmelzpunkt blieb sowohl nach dem Umkrystallisieren aus Wasser als auch im Gemisch mit Cyclopentan-dicarbonensäure-(1.2) unverändert.

#### Einwirkung von Natriumäthylat auf Butan-tetracarbonsäure äthylester.

60 g Butan-tetracarbonsäure-äthylester wurden zu 6 g in 80 ccm absol. Alkohol gelöstem Natrium gegeben und die Mischung 3 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Entfernung des Alkohols unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in Wasser gelöst und gesondert mit Petroläther und Äther extrahiert. Der Petroläther-Extrakt gab nach dem Waschen mit verd. Säure und Wasser eine hellgelbe Flüssigkeit, die beim Stehenlassen einen farblosen, krystallinen Körper vom Schmp.  $82^\circ$  lieferte; Umkrystallisation aus Petroläther erhöhte den Schmelzpunkt nicht (Gef. C 56.78, H 8.27). Derselbe bildete kein Kupfer-Derivat. Die Mutterlauge der Verb. vom Schmp.  $82^\circ$  gab bei der Destillation ein Öl, Sdp.<sub>5</sub>  $143^\circ$ , Ausbeute etwa 5 g.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_6$ . Ber. C 57.89, H 7.02. Gef. C 57.39, H 7.3.

Es handelte sich um Verbindung VIII. Sie gab mit Ferrichlorid eine violette Färbung und ein Kupfer-Derivat (aus Benzol krystallisierbar) vom Schmp.  $200^\circ$ . Der Äther-Extrakt gab etwa 17 g Ester VIII und etwa 1 g Cyclopentanon-monocarbonsäure-äthylester.