

Aus dem Natriumacetat-Filtrat scheidet sich nach Zugabe von verd. Schwefelsäure Bis-indandion aus, in welchem auch Spuren von Dioxy-naphthacenchinon nachweisbar sind.

Umwandlung in Pyridin.

2 g scharf getrocknetes Bis-indandion (durch Auflösen in kaltem verd. Ammoniak und Ausfällen mit Schwefelsäure von Spuren des Dioxy-naphthacenchinons befreit) übergießt man mit 100 ccm Pyridin und kocht 6–8 Stdn., wobei völlige Lösung nicht eintritt. Nach Erkalten und Absaugen wird mit kaltem verd. Ammoniak wie vorher behandelt. Es bleibt etwa 0.1 g rotbrauner Rückstand, der die Eigenschaften des Dioxy-naphthacenchinons zeigt und nach Umkrystallisieren aus Äthylbenzoat bei 349° schmilzt.

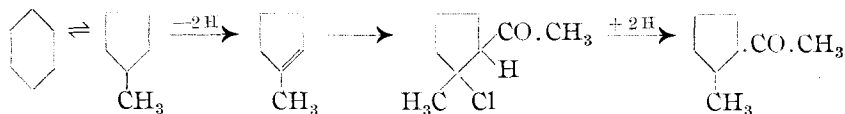
57. Costin D. Nenitzescu, Ecaterina Ciorănescu und Ion P. Cantuniari: Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, XVI. Mitteil.: Über die Struktur des aus Methyl-cyclohexan und Acetylchlorid gewonnenen Ketons.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, Bukarest.]

(Eingegangen am 7. Januar 1937.)

Bei der Kondensation gesättigter Kohlenwasserstoffe mit Säurechloriden in Gegenwart von Aluminiumchlorid findet in den meisten bis jetzt untersuchten Fällen eine Isomerisierung der Kohlenstoffkette statt. So leiten sich z. B. die aus Cyclohexan¹⁾ gewonnenen Ketone vom Methyl-cyclopentan, das Keton aus *n*-Pentan vom Iso-pentan²⁾, das Keton aus *n*-Hexan vom 2-Methyl-pentan³⁾ und das Keton aus *n*-Butan³⁾ vom Isobutan ab. Nur das Cyclopentan und das Methyl-cyclopentan⁴⁾ erleiden bei der Kondensation mit Säurechloriden keine Isomerisierung und ergeben Ketone, welche die ursprüngliche Kohlenstoffkette enthalten.

Die Reaktion ist als eine Folge mehrerer Teilumsetzungen erkannt worden⁵⁾: Zuerst findet die Isomerisierung des Kohlenwasserstoffs bis zu einem Gleichgewicht statt. Der isomere Kohlenwasserstoff mit verzweigter Kette reagiert dann allein weiter, während der ursprüngliche Kohlenwasserstoff praktisch keine Kondensation eingeht, obwohl er in größerer Konzentration vorhanden ist:



¹⁾ C. D. Nenitzescu u. C. Ionescu, A. **491**, 189 [1931].

²⁾ C. D. Nenitzescu u. Chicos, B. **68**, 1584 [1935].

³⁾ H. Hopff, C. D. Nenitzescu u. D. Isăcescu, B. **69**, 2244 [1936].

⁴⁾ C. D. Nenitzescu u. Cantuniari, B. **65**, 807 [1932].

⁵⁾ C. D. Nenitzescu u. Cantuniari, A. **510**, 269 [1934].

Dieses auswählende Verhalten beruht offenbar darauf, daß von den beiden im Gleichgewicht sich befindenden isomeren Kohlenwasserstoffen derjenige mit verzweigter Kette unvergleichbar schneller reagiert. Das tertiäre C-Atom scheint also zur Wasserstoffabspaltung besonders geneigt zu sein.

Um die Gesetze, welche die Isomerisierung der Kohlenwasserstoffe durch Aluminiumchlorid regieren, besser kennenzulernen, wählten wir nun das Methyl-cyclohexan, bei dem gleichzeitig ein an sich zur Isomerisierung neigendes Ringsystem und ein tertiäres Kohlenstoffatom vorhanden sind. Wenn, wie oben vermutet, das tertiäre C-Atom die Umsetzung begünstigt, wäre es denkbar, daß hier die Kondensation ohne Ringverengung stattfindet.

Die Reaktion zwischen Methyl-cyclohexan und Acetylchlorid verläuft glatt und führt zu einem einheitlichen gesättigten Keton⁶⁾ C₉H₁₆O. Der Körper wurde nach Clemmensen zum Kohlenwasserstoff C₉H₁₈ reduziert, welcher, der katalytischen Dehydrierung mit Pt-Kohle unterworfen, keinen Wasserstoff abspaltete, so daß er keinen 6-Ring enthalten kann. Das Keton muß also ein Dimethyl-acetyl-cyclopentan sein.

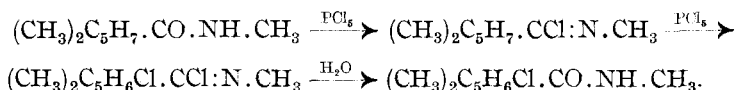
Um die Stellung der Seitenketten zu ermitteln, wurde das Keton mit Natriumhypobromit zur Dimethyl-cyclopentan-carbonsäure, C₇H₁₃CO₂H, abgebaut.

Es sind 8 strukturisomere Dimethyl-cyclopentan-carbonsäuren möglich, mit folgenden Stellungen der Methylgruppen gegenüber dem Carboxyl (1): 2.3, 2.4, 2.5, 3.4, 1.2, 1.3, 2.2 und 3.3.

In der Literatur sind nur die stereoisomeren Formen der 2.5-Dimethyl-cyclopentan-carbonsäure bekannt, welche von unserem Körper durch ihre Konstanten abweichen.

Die zwei letzten Säuren mit *gem*-Methylgruppen (2.2 und 3.3) waren unwahrscheinlich, weil bis jetzt noch keine Isomerisierung durch Aluminiumchlorid beobachtet worden ist, welche zu einem Kohlenwasserstoff mit *gem*-Methylgruppen führt.

Die zwei Säuren mit den Methylgruppen in 1.2 und 1.3, also mit einer Methylgruppe am demselben Ringkohlenstoffatom wie die Carboxylgruppe, wurden mit Hilfe der Methode von J. v. Braun⁷⁾ ausgeschlossen, welche in der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Monoalkylamid der Säure und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser besteht:



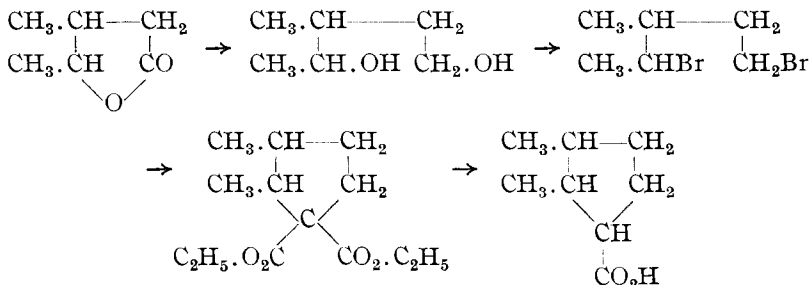
Wir erhielten ein chloriertes Methylamid, was ein Beweis dafür ist, daß die Carboxylgruppe nicht an einem quartären Kohlenstoffatom haftet. Um die Gültigkeit der Methode in dieser Reihe von Körpern nachzuprüfen, wandten wir sie zuerst auf das Äthylamid der bekannten¹⁾ 1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(2) an und erhielten ebenfalls ein chloriertes Amid.

⁶⁾ Im Destillationsvorlauf dieses Körpers wurden geringe Mengen von 1-Methyl-2-acetyl-cyclopentan als Semicarbazon vom Schmp. 165° identifiziert. Es findet also bei der Umsetzung in geringem Umfange Abspaltung einer Methylgruppe statt. Solche Abspaltungen, welche in der aromatischen Reihe schon lange bekannt sind, scheinen bei gesättigten Verbindungen noch nicht beobachtet worden zu sein.

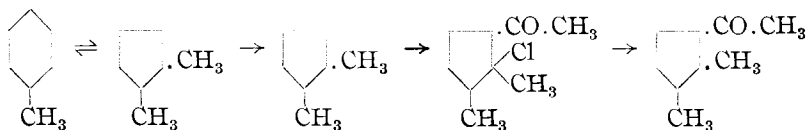
⁷⁾ A. 453, 113 [1927].

Die Säure mit 3.4-Stellung der Methyl-Gruppen war ebenfalls unwahrscheinlich, weil in sämtlichen bis jetzt beobachteten, oben erwähnten Aluminiumchlorid-Kondensationen die neu eintretende Acyl-Gruppe sich in 2-Stellung zu einer Methyl-Gruppe befindet⁴⁾.

Es bleiben also nur noch die Säuren mit 2.3 oder 2.4-Stellung der Methylgruppen übrig. Wir synthetisierten die erstere dieser Säuren, indem wir vom bekannten β -Methyl- γ -valerolacton ausgingen, dessen Herstellung wir verbesserten. Dieses Lacton wurde mit Natrium und Alkohol zum 3-Methyl-pentandiol-(2.5) reduziert, das auf folgendem Wege weiter verarbeitet wurde:



Das Amid der erhaltenen 2.3-Dimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) zeigt denselben Schmp. und Mischschmp. wie das Amid unserer Säure. Das aus Methyl-cyclohexan und Acetylchlorid gewonnene Keton ist also 2.3-Dimethyl-1-acetyl-cyclopentan, und die Kondensation verläuft nach folgendem Schema:



Um ein vollständiges Bild dieses Vorganges zu erhalten, untersuchten wir auch das Gleichgewicht, welches das Anfangsglied der Reaktionsfolge bildet, und zwar ließen wir Aluminiumchlorid längere Zeit auf siedendes Methyl-cyclohexan einwirken. Wie beim Cyclohexan ist trockenes Aluminiumchlorid auch hier viel weniger wirksam als schwach angefeuchtetes. Das Methyl-cyclohexan ist beim Siedepunkt weniger widerstandsfähig gegenüber Aluminiumchlorid als das Cyclohexan, denn es geht in merklicher Menge in gasförmige Kohlenwasserstoffe über, welche als zum größten Teil aus Isobutan bestehend erkannt wurden. Der zu dieser Kettensprengung nötige Wasserstoff wird von Methyl-cyclohexan- bzw. Dimethyl-cyclopentan-Molekeln geliefert, welche in Olefine übergehen und sich auf Aluminiumchlorid niederschlagen und polymerisieren. Diesen beiden Zersetzungen fallen unter den angewandten Reaktionsbedingungen etwa 2—3% des Kohlenwasserstoffs anheim. Der gesättigt gebliebene Anteil des Kohlenwasserstoffs besteht zum größten Teil aus unverändertem Methyl-cyclohexan und enthält nur etwa 1% 1.2-Dimethyl-cyclopentan. Dieser Körper wurde durch wiederholte Destillationen isoliert und zum Schluß durch Leiten über Pt-Kohle bei 300° von den letzten Spuren Methyl-cyclohexan befreit. Er ist wahrscheinlich ein Gemisch

der *cis*- und *trans*-Formen. Beim Cyclohexan⁸⁾ enthielt das Gleichgewichtsgemisch etwa 22% Methyl-cyclopentan und 78% Cyclohexan neben geringen Mengen *n*-Hexan. Hier ist es nicht möglich, eine genauere Zahl anzugeben, aber die Konzentration an Cyclopentan-Derivat ist gewiß viel geringer. Wir versuchten das Gleichgewicht zugunsten der Dimethyl-cyclopentan-Bildung zu verschieben, indem wir im Autoklaven bei 130° arbeiteten. Die Ausbeute war bei dieser Temperatur nicht besser, dafür war aber die Zersetzung zu gasförmigen Kohlenwasserstoffen viel energischer.

Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, daß die Kondensation des Methyl-cyclohexans mit Acetylchlorid nach demselben Schema verläuft wie die des Cyclohexans. Auch hier stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem Ausgangskohlenwasserstoff und dem entsprechenden Cyclopentan-Derivat ein, nur ist dieses Gleichgewicht sehr zugunsten des Methyl-cyclohexans verschoben. Trotzdem reagiert nur das Dimethyl-cyclopentan weiter, so daß sich kein 6-Ring-Keton bildet. Eine Erklärung für diese selektive Wirkungsweise der Aluminiumchlorid-Kondensation zu geben, scheint uns auf Grund des vorhandenen Materials noch nicht möglich.

Beschreibung der Versuche.

2.3-Dimethyl-1-acetyl-cyclopentan.

In einen mit Quecksilberschluß und Rührvorrichtung versehenen Dreihalskolben wurden 1000 ccm Methyl-cyclohexan und 800 g Aluminiumchlorid eingeführt und darauf 400 g Acetylchlorid bei Zimmertemperatur zugetropft, wobei sich heftig Chlorwasserstoff entwickelte. Nach 24 Stdn. wurden die entstandenen Schichten im Scheidetrichter getrennt. Die obere Schicht bestand zum größten Teil aus nicht in Reaktion getretenem Methyl-cyclohexan und aus dem Kohlenwasserstoff C₁₄H₂₆, der schon früher¹⁾ beschrieben worden war.

Die untere Schicht wurde mit Eis zersetzt, das erhaltene Öl mit Wasserdampf übergetrieben und mittels eines zweikugeligen Golodetz-Aufsatzes 2-mal destilliert. In Vorlauf der Destillation befanden sich, wie schon erwähnt, geringe Mengen 1-Methyl-2-acetyl-cyclopentan. Sdp.₇₅₄ 182—184°, d_{20}^{20} : 0.8969, n_D^{22} : 1.44551.

0.1508 g Sbst.: 0.4240 g CO₂, 0.1568 g H₂O.

C₉H₁₆O. Ber. C 77.08, H 11.50. Gef. C 76.71, H 11.63.

Semicarbazon: Schmp. 152° (aus Wasser).

3.245 mg Sbst.: 0.57 ccm N (11°, 770 mm).

C₁₀H₁₉ON₃. Ber. N 21.31. Gef. N 21.24.

2.3-Dimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1).

18 g Dimethyl-acetyl-cyclopentan wurden mit einer Lösung, bereitet aus 1000 ccm Wasser, 60 g Natriumhydroxyd und 26 ccm Brom, 1 Stde. geschüttelt. Nach dem Abtrennen des Bromoforms wurde die Lösung ausgeäthert, mit einigen Tropfen Na-Bisulfit-Lösung zur Zerstörung des überschüss. Broms versetzt, eingedampft, angesäuert und wiederholt ausgeäthert. Sdp.₁₈ 131°; d_{20}^{20} : 1.0002; n_D^{22} : 1.44742.

0.1812 g Sbst.: 0.4464 g CO₂, 0.1618 g H₂O.

C₈H₁₄O₂. Ber. C 67.56, H 9.92. Gef. C 67.21, H 9.99.

⁸⁾ C. D. Nenitzescu u. Cantuniari, B. **66**, 1097 [1933].

Das Säurechlorid zeigte den Sdp.₇₆₀ 183—185°; Sdp.₁₈ 78—80°. Das Säureamid wurde aus dem Chlorid mittels Ammoniaks in Benzol-Lösung gewonnen. Schmp. 170°.

0.0792 g Sbst.: 0.1964 g CO₂, 0.0724 g H₂O. — 7.422 mg Sbst.: 0.61 ccm N (7°, 754 mm).

C₈H₁₅ON. Ber. C 68.03, H 10.71, N 9.93.
Gef. „ 67.65, „ 10.23, „ 9.94.

2.3-Dimethyl-1-benzoylamino-cyclopentan.

5 g Dimethyl-cyclopentan-carbonsäure wurden in konz. Schwefelsäure gelöst und mit Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol bis zum Aufhören der Gasentwicklung behandelt. Nach dem Abtrennen des Benzols wurde überschüss. Natronlauge zugesetzt, mit Wasserdampf destilliert und das Destillat mit Natronlauge und Benzoylchlorid bis zur bleibenden alkalischen Reaktion geschüttelt. Das ausgeschiedene Benzoyl-Derivat hat den Schmp. 113° (aus Alkohol).

0.1240 g Sbst.: 0.3544 g CO₂, 0.0982 g H₂O. — 5.309 mg Sbst.: 0.28 ccm N (9°, 769 mm).

C₁₄H₁₉ON. Ber. C 77.55, H 8.81, N 6.45.
Gef. „ 77.96, „ 8.86, „ 6.46.

1-[α-Oxy-äthyl]-2.3-dimethyl-cyclopentan.

Zu einer Lösung von 27.5 g Dimethyl-acetyl-cyclopentan in 100 ccm Methanol, 100 ccm Äther und 200 ccm Wasser, wurden unter guter Rückflußkühlung 35 g Natrium in kleinen Stücken eingetragen. Die obere Schicht wurde mit wenig Wasser gewaschen und im Vak. destilliert. Sdp.₁₃ 79—81°; Sdp.₇₆₀ 186—188°; d_{19}^{19} 0.8556; n_{D}^{19} 1.45602.

0.1444 g Sbst.: 0.4020 g CO₂, 0.1664 g H₂O.

C₉H₁₈O. Ber. C 75.99, H 12.76. Gef. C 75.95, H 12.90.

1.2-Dimethyl-3-äthyl-cyclopentan.

Der Körper wurde aus Dimethyl-acetyl-cyclopentan durch Reduktion nach Clemmensen gewonnen. Sdp. 141—143°.

0.1047 g Sbst.: 0.3286 g CO₂, 0.1356 g H₂O.

C₉H₁₈. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.62, H 14.49.

Über eine gegen Cyclohexan wirksame Pt-Kohle bei 310° geleitet, entwickelte der Körper keinen Wasserstoff.

2-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-äthylamid.

Zu einer gekühlten Lösung von 16 g Pyridin in 80 ccm absol. Äther wurden gleichzeitig trockenes Äthylamin eingeleitet und 29 g Säurechlorid in 40 ccm Äther zugetropft. Nach dem Waschen mit Wasser wurde im Vak. destilliert. Sdp.₁₅ 145—147°; Schmp. 78°.

0.1227 g Sbst.: 0.3116 g CO₂, 0.1192 g H₂O.

C₉H₁₇ON. Ber. C 69.63, H 11.04. Gef. C 69.28, H 10.87.

1-Chlor-2-methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-äthylamid.

9.5 g des oben beschriebenen Äthylamids wurden mit 42 g Phosphor-pentachlorid und 10 ccm Benzol in einem Schliffkolben kalt vermischt,

$\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade gekocht, dann mit Eis zersetzt und $\frac{1}{2}$ Stde. mit Wasser unter Rückfluß gekocht. Der Äther-Auszug hatte den Sdp.₁₅ 120—122°.

0.1338 g Sbst.: 0.2824 g CO₂, 0.1060 g H₂O.

C₉H₁₆ONCl. Ber. C 56.99, H 8.51. Gef. C 57.58, H 8.86.

2.3-Dimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-methyramid.

Der Körper wurde auf demselben Wege erhalten wie sein niedrigeres Homologe. Sdp.₁₈ 149—152°; Schmp. 82°.

0.1120 g Sbst.: 0.2874 g CO₂, 0.1136 g H₂O.

C₉H₁₇ON. Ber. C 69.63, H 11.04. Gef. C 70.06, H 11.35.

Das daraus gewonnene 1-Chlor-2.3-dimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-methyramid hatte den Sdp.₁₅ 128—134°.

0.1450 g Sbst.: 0.3038 g CO₂, 0.1156 g H₂O.

C₉H₁₆ONCl. Ber. C 56.99, H 8.51. Gef. C 57.16, H 8.92.

3-Methyl-pentan-diol-(2.5).

Zu einer gut gekühlten Lösung, bereitet aus 450 ccm absol. Alkohol, 23 g Natrium und 144 g Methyl-acetessigester, wurden 167 g Brom-essigester getropft. Nach 12-stdg. Stehenlassen wurde auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion erwärmt, ein Teil des Alkohols abdestilliert, mit Wasser versetzt und gründlich ausgeäthert. Sdp.₁₄ 135—137°.

Der erhaltene Ester wurde mehrere Stdn. mit verd. Salzsäure (1:2) bis zur Lösung gekocht, die Lösung im Vak. verdampft und der Rückstand destilliert; Sdp.₁₄ 137—145°.

Die erhaltene β -Methyl-lävulinsäure (50 g) wurde in 1 l Wasser gelöst und mit 2 kg 4-proz. Na-Amalgam mehrere Tage intensiv gerührt. Die etwas eingedampfte und angesäuerte Lösung wurde $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht, nach dem Erkalten mit Natriumcarbonat gesättigt und mehrere Male ausgeäthert. Ausbeute 15 g β -Methyl- γ -valero-lacton, Sdp. 210°.

35 g Lacton wurden in 3 l absol. Alkohol gelöst und rasch mit 180 g Natrium versetzt. Sobald das Natrium gelöst war, wurde eine geringe Menge Wasser zugegeben und Wasserdampf eingeleitet, bis der ganze Alkohol überdestillierte. Das als dickes Öl zurückgebliebene Diol wurde abgetrennt und hatte den Sdp.₂₀ 134°. Ausbeute 29 g. Aus den mit Natriumcarbonat gesättigten Mutterlaugen wurde mit Äther noch eine geringe Menge Substanz gewonnen.

0.1182 g Sbst.: 0.2630 g CO₂, 0.1260 g H₂O.

C₆H₁₂O₂. Ber. C 60.91, H 11.94. Gef. C 60.70, H 11.93.

2.3-Dimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1).

29 g des oben beschriebenen Glykols wurden in 40 g Acetanhydrid gelöst und mit trockenem Bromwasserstoff gesättigt. Nach 24-stdg. Stehenlassen wurde dies wiederholt, dann 4 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Sdp.₂₀ 100—110°, Hauptanteil 105—107°. Ausbeute 45 g.

Das so erhaltene 2.5-Dibrom-3-methyl-pentan wurde mit einer Lösung von 100 ccm absol. Alkohol, 8 g Natrium und 29 g Malonester, 20 Stdn. gekocht. Nach der üblichen Verarbeitung wurde der Di-ester vom Sdp.₂₀ 147—149° erhalten. Ausbeute 16 g.

Der Körper wurde mit Kalilauge (1:1) verseift und nach dem Ansäuern in Äther aufgenommen. Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde bei normalem Druck bis zum Aufhören der CO₂-Entwicklung erwärmt und dann im Vak. destilliert. Sdp.₂₀ der 2.3-Dimethyl-cyclopentan-carbonsäure 130—132°.

Die Säure wurde auf üblichem Wege in das Chlorid vom Sdp. 183—186° und das Amid vom Schmp. 169° übergeführt.

3.884 mg Subst.: 0.32 ccm N (20°, 772 mm).

C₈H₁₅ON. Ber. N 9.92. Gef. N 9.75.

Der Mischschmp. mit dem auf dem anderen Wege gewonnenen Körper ergab keine Depression.

Versuche über die Isomerisierung des Methyl-cyclohexans.

2 l Methyl-cyclohexan wurden mit 500 g Aluminiumchlorid 10 Stdn. gekocht, dann vom Aluminiumchlorid abgossen, gewaschen, getrocknet und mit einem Birektifikator destilliert, wobei die bis 98° übergehenden Anteile (etwa 50 ccm) gesondert aufgefangen wurden. Diese Behandlung wurde so oft wiederholt, bis sich 1 l dieses Vorlaufs gesammelt hatte, der dann am Birektifikator folgende Fraktionen gab: 30—80°, 80—87°, 87—90°, 90—92°, 92—94°, 94—98°.

Die Fraktion 92—94°, welche die Hauptmenge (100 ccm) bildete, wurde so oft über Pt-Kohle geleitet, bis sich kein Wasserstoff mehr entwickelte, wobei aber ein großer Teil verloren ging. Der Körper wurde dann mit konz. Schwefelsäure bis zum konstanten Volumen geschüttelt und nach dem Waschen mit Wasser über Natrium destilliert. Sdp. 92—94°. n_D^{20} 1.41475. Es handelte sich offenbar um ein Gemisch der *cis*- und *trans*-Formen. Ähnliche Gemische sind auf anderem Wege von Kishner⁹⁾ (Sdp. 92.7—93°, n_D^{20} 1.4126), van Rysselberge¹⁰⁾ (Sdp. 94—98°, n_D^{20} 1.4197) und Nenitzescu und Vantu¹¹⁾ (Sdp. 94°, n_D^{20} 1.4174) gewonnen worden. Chavanne¹²⁾ gibt für die *trans*-Form den Sdp. 91.8° und für die *cis*-Form den Sdp. 99.25° an. Sollte sich in unserer Reaktion auch die *cis*-Form gebildet haben, so ist sie nach der hier angewandten Methode von dem Methyl-cyclohexan nicht zu trennen.

⁹⁾ C. 1908 II, 1859.

¹⁰⁾ Bull. Acad. Roy. Belg. Classe Sciences [5] 12, 171 [1926].

¹¹⁾ Bull. Soc. chim. France [5] 2, 2209 [1935].

¹²⁾ Bull. Soc. chim. Belg. 39, 402 [1930] (C. 1931 I, 597).