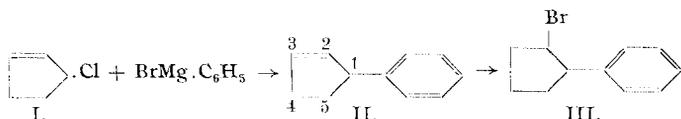


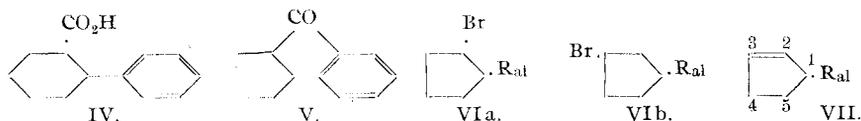
### 303. Julius v. Braun, Erich Kamp und Johanna Kopp: Umformungen des Cyclopentadiens.

[Aus d. Laborat. von J. v. Braun, Heidelberg.]  
 (Eingegangen am 19. Juli 1937.)

Das vom Cyclopentadien aus zugängliche  $\Delta^2$ -Cyclopentenylchlorid (I) läßt sich, wie J. v. Braun und M. Kuhn vor 10 Jahren gezeigt haben<sup>1)</sup>, ähnlich dem Allylchlorid mit Magnesiumderivaten aromatischer Bromverbindungen (Brombenzol, Bromxylo usw.) umsetzen, und die entstehenden cyclopentenylhaltigen Kohlenwasserstoffe (II) nehmen Bromwasserstoff eindeutig im Sinne von Formel III auf:



Dies folgt aus dem glatten Ringschluß der aus III erhältlichen Carbonsäure IV zum Hydriinderivat V:



Im Rahmen von synthetischen Versuchen, die wir zur Klärung einiger Fragen im Bereiche der Erdölkohlenwasserstoffe und Erdölcarbonsäuren (Naphthensäuren) in letzter Zeit in Angriff genommen haben<sup>2)</sup>, sahen wir uns veranlaßt, zu prüfen, welchen Verlauf wohl die eben berührten Umformungen des Cyclopentenylchlorids bei Anwendung nichtaromatischer Reaktionskomponenten nehmen würden. Daß die Umsetzungen mit Brommagnesium-Verbindungen ebenso gut wie in der aromatischen Reihe verlaufen würden, war ziemlich sicher zu erwarten, und damit stimmten auch unsere Versuche überein; ebenso sicher schien es uns, daß auch die Halogenwasserstoff-Anlagerung an die Doppelbindung, die zu dem eigentlichen Ausgangspunkt für weitere Synthesen zu führen hatte, keine Schwierigkeiten bieten würde, und auch in dieser Erwartung sahen wir uns nicht getäuscht. Was aber von vornherein eine gewisse Unsicherheit bot, war die Konstitution der neuen Bromverbindungen, die Frage, ob man sie nach VIa, wie in der aromatischen Reihe, oder nach VIb zu formulieren habe. Die Formel III ist vom theoretischen Standpunkt einleuchtend: die elektronenanziehende Wirkung des aromatischen Restes wird sich in II eher in einer Positivierung des nahe gelegenen C-Atoms 2 bemerkbar machen, als in einer Positivierung des entfernteren C-Atoms 3, wo die Wirkung über 1, 5 und 4 erfolgen muß. In VII ist die Sachlage weniger klar: wohl üben die Reste  $\text{R}_{al}$  eine elektronenabstoßende Wirkung aus, die gleiche Wirkung geht aber auch von den Methylengruppen in 4 und 5 aus, und die Folge könnte eine Fixierung des Halogens sowohl in 2 als auch in 3 sein.

<sup>1)</sup> B. **60**, 2557 [1927].

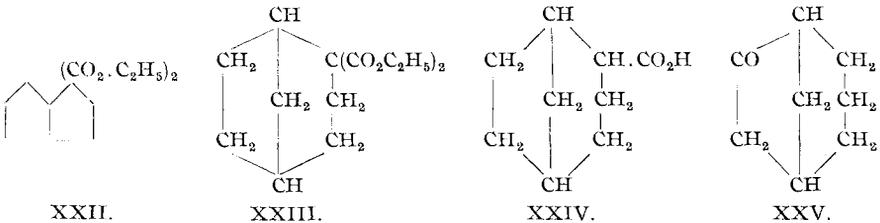
<sup>2)</sup> vgl. eine kurze Übersicht darüber in dem in „Öl und Kohle“ demnächst erscheinenden Vortrag von J. v. Braun bei dem diesjährigen Pariser Welt-Erdöl-Kongreß.



ungesättigtem Bromid — eine leicht rein zu fassende Dibromverbindung, in welcher das im Kern fixierte Bromatom gegenüber der Seitenkette die gleiche Stellung wie im Brom-äthylcyclopentan (IX) einnahm. Den Beweis dafür versuchten wir zuerst durch Einwirkung von Mg und  $\text{CO}_2$  zu erbringen: war die Formel XVIII richtig, dann mußte eine Dicarbonsäure XIX entstehen, die sich verschieden von der kürzlich aus 5-Oxy-hydrindan (XX) auf durchsichtigem Wege erhaltenen isomeren Säure mit Nachbarstellung der Seitenketten<sup>5)</sup> (XXI) zu erweisen hatte:

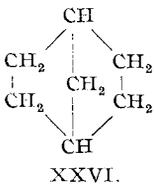


Die Reinisolierung der Dicarbonsäure gelang uns leider aus im Versuchs- teil erwähnten Gründen nicht; aber auf folgendem Wege war es uns möglich, den Wahrscheinlichkeitsbeweis dafür zu erbringen, daß unserm Dibromid Formel XVIII und nicht die isomere XVIIIa zukommt. Es ist wohl kaum daran zu zweifeln, daß XVIIIa sich mit 1 Mol. Malonester und 2 Mol. Alkali ganz glatt in das spannungslose Bicyclo-[0.3.3]-octan-Derivat XXII verwandeln wird. Führt man die Reaktion mit unserem Dibromid aus, so stößt der Ringschluß auf die bei XVIII zu erwartenden Schwierigkeiten: neben hochmolekularen Produkten, die offenbar der Reaktion von mehreren Molekülen Malonester mit mehreren Molekülen Dibromid ihre Entstehung verdanken, und einem bromhaltigen niedermolekularen Ester, der offenbar durch Reaktion des Malonesters nur mit dem primär gebundenen Brom zustande kommt, erhält man in nur bescheidenem Ausmaß ein Produkt der gewünschten Zusammensetzung, und wir stehen nicht an, ihm die Formel XXIII eines Bicyclo-[1.2.3]-octan-Derivats zu erteilen.



Es läßt sich über die zugehörige Dicarbonsäure zur Monocarbonsäure XXIV abbauen, und wir hoffen, daß es uns mit ihrer Hilfe möglich sein wird, das Gebiet der Bicyclo-[1.2.3]-octan-Verbindungen, deren Vertreter bis jetzt — abgesehen vom Komppaschen Keton XXV<sup>6)</sup> — nur in wenigen komplizierteren Derivaten der Campherreihe sich finden, ergiebig auszubauen und insbesondere auch zum carboxylfreien Stammkohlenwasserstoff von XXIV zu gelangen.

Nicht möglich war es uns bis jetzt, wie wir zum Schluß bemerken möchten, vom Dibromid XVIII ausgehend, zum



<sup>5)</sup> A. H. Cook u. R. P. Linstead, Journ. chem. Soc. London 1934, 946.

<sup>6)</sup> B. 36, 3610 [1903].

Stammkohlenwasserstoff XXVI der Bicyclo-[1.2.2]-heptan-Reihe zu kommen: die Einwirkung von Natrium auf das Dibromid verläuft, wie mit großer Wahrscheinlichkeit bei der in XXVI herrschenden starken Spannung zu erwarten war, so, daß an Stelle der intramolekularen Reaktion ausschließlich die extramolekulare tritt, und ein in weiten Grenzen siedendes Gemisch von verschiedenen molekularen Kohlenwasserstoffen der Zusammensetzung  $(C_7H_{12})_n$  entsteht.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1) Verbindungen der Äthyl-cyclopentan-Reihe.

Die aus  $C_2H_5Br$  bereitete ätherische Grignard-Lösung reagiert mit Cyclopentenylchlorid sehr heftig. Man läßt es daher bei  $0^\circ$  ziemlich langsam zur Grignard-Lösung zutropfen und erwärmt erst, nachdem die Reaktionsflüssigkeit einige Zeit bei Raumtemperatur gestanden hat, etwa 2 bis 3 Stdn. auf dem Wasserbade. Bei der üblichen Aufarbeitung erhält man nach einem Vorlauf eine das Äthyl-cyclopenten enthaltende Hauptfraktion (A) bei  $95-110^\circ$  und einen beträchtlichen, höher siedenden, dunklen Rückstand. A ist noch halogenhaltig. Es wird mehrere Stdn. bei  $100^\circ$  mit Natrium behandelt und dann sorgfältig fraktioniert: der bei  $99-103^\circ/758$  mm siedende Teil erweist sich als das reine gesuchte Produkt.

0.0309 g Sbst.: 0.0918 g  $CO_2$ , 0.0354 g  $H_2O$ .

$C_7H_{12}$ . Ber. C 87.50, H 12.50. Gef. C 87.17, H 12.81.

$d_4^{20}$  0.7874.  $n_D^{20}$  1.43030. Mol.-Ref. ber. für  $C_7H_{12}$   $\left[ \frac{1}{1} \right]$  31.85, gef. 3154.

Die Ausbeute an  $\Delta^2$ -Äthyl-cyclopenten (VIII) beträgt rund 30%. Die Verbindung nimmt in  $CS_2$ -Lösung glatt 1 Mol. Brom auf und liefert ein flüssiges Dibromid, das bei  $98-100^\circ/12$  mm unzersetzt, schwach gelb gefärbt siedet, sich aber beim Stehenlassen alsbald unter Dunkelfärbung zersetzt.

0.0444 g Sbst.: 0.0652 g AgBr.

$C_7H_{12}Br_2$ . Ber. Br 62.45. Gef. Br 62.49.

Mit tertiären Basen konnten wir weder hier noch bei den Homologen mit längeren Resten am Pentanring (vergl. z. B. Abschn. 3) eine glatte Herausnahme von Bromwasserstoff bewerkstelligen, so daß die Gewinnung alkylierter Cyclopentadiene auf diesem Wege ein noch ungelöstes Problem darstellt. Ihre Darstellung durch Alkylierung des Cyclopentadiens ist bekanntlich vor kurzem von Alder und Holzrichter<sup>7)</sup> eingeleitet worden.

Die Anlagerung von Bromwasserstoff gelingt am glattesten durch 50-stdg. Schütteln mit dem 2- bis 3-fachen Raumteil rauchender HBr auf der Maschine. Beim Fraktionieren destilliert, nachdem ein Vorlauf übergegangen ist, bei  $84-86^\circ/42$  mm das 3-Brom-äthylcyclopentan (IX) als farbloses Öl. Der Rückstand ist minimal. Ausb. 65%.

0.0434 g Sbst.: 0.0458 g AgBr.

$C_7H_{12}Br$ . Ber. Br 45.17. Gef. Br 44.91.

$d_4^{20}$  1.2597.

Das Bromid setzt sich mit Mg sehr leicht um. Läßt man dann feste  $CO_2$  einwirken und verarbeitet in der üblichen Weise, so erhält man einen sodan unlöslichen und einen sodalöslichen Teil. Der erstere beginnt bei  $70^\circ$  zu destillieren, die Temperatur steigt allmählich, und wenn man dann den Druck

<sup>7)</sup> A. 524, 145 [1936].

erniedrigt, so geht unter 125—135°/17 mm das Produkt der synthetischen Wirkung des Magnesiums, das 3,3'-Diäthyl-di-cyclopentyl über. Es siedet nach kurzer Behandlung mit Natrium konstant bei 125°/15 mm.

0.0235 g Sbst.: 0.0750 g CO<sub>2</sub>, 0.0274 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>. Ber. C 86.60, H 13.40. Gef. C 87.04, H 13.04.

$d_4^{15}$  0.8757,  $n_D^{20}$  1.47097. Mol.-Ref. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>26</sub> 62.34, gef. 62.00.

Die im Soda-Auszug enthaltene Säure X ist flüssig und destilliert bei 132—134°/15 mm.

0.0348 g Sbst.: 0.0856 g CO<sub>2</sub>, 0.0307 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 67.60, H 9.86. Gef. C 67.09, H 9.87.

Ihr mit PCl<sub>5</sub> dargestelltes Chlorid vom Sdp.<sub>11</sub> 76—78° wurde im Rohr mit 1 Mol. Brom 5 Stdn. auf 125° erhitzt, der flüssige Rohrinhalt in Äther aufgenommen, destilliert, wobei das gebromte Säurechlorid XIa in fast theoretischer Ausbeute bei 110°/11 mm übergang, in Pyridin (10-fache Menge) gelöst (bzw. suspendiert)<sup>8)</sup> und mit nach J. Nelles<sup>9)</sup> präpariertem NaN<sub>3</sub> erwärmt; nach der schnell erfolgten N<sub>2</sub>-Entwicklung wurde wie üblich mit Alkohol und Alkali, nach 15 Min. mit HCl versetzt und Wasserdampf durchgeblasen. Das übergegangene Keton besaß einen süßlichen Geruch und lieferte mit Semicarbazid sehr glatt ein Semicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol nur wenig verschieden vom Semicarbazon des bekannten 1-Äthylcyclopentanons-(2) (177°) schmolz; der Schmp. lag bei 175°.

0.0298 g Sbst.: 0.0623 g CO<sub>2</sub>, 0.0234 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 56.76, H 8.94. Gef. C 57.03, H 8.79.

Daß das Keton trotzdem verschieden ist, also der (3)-Reihe angehört, ergab sich, als wir es freimachten (Sdp. 150°) und in der üblichen Weise mit *m*-Nitrobenzaldehyd, Äthylalkohol und einer Spur Alkali versetzten: nach wenigen Minuten erfolgte plötzliche Trübung und Abscheidung eines feinkristallinen, citronengelben Kondensationsproduktes mit 2 Mol. Aldehyd. Schmp. 142°.

0.0312 g Sbst.: 2.11 ccm N (22°, 747 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 7.40. Gef. N 7.70.

## 2) Verbindungen der Isoamyl-cyclopentan-Reihe.

Die Einwirkung von Cyclopentenylchlorid auf die aus Isoamylbromid dargestellte Grignard-Lösung, die auch sehr energisch verläuft, führte zu einem Produkt, das nach einem Vorlauf, einen nicht unbedeutenden Rückstand hinterlassend, zwischen 160° und 180° übergang und sich beim Stehenlassen allmählich dunkel färbte. Durch 2-malige Vakuumdestillation ließ sich daraus reines Δ<sup>2</sup>-Isoamyl-cyclopentan (VII, R<sub>al</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>) herausarbeiten, das bei 86—87°/59 mm konstant siedete und beim Aufbewahren nicht nachdunkelte. Ausb. 60%.

0.0295 g Sbst.: 0.0986 g CO<sub>2</sub>, 0.0347 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 86.96, H 13.04. Gef. C 86.54, H 13.16.

$d_4^{20}$  0.7969.

Durch 12-stdg. Erhitzen mit rauch. HBr in der Wasserbadkanone wurde es fast quantitativ in die Brom-amyl-cyclopentan-Verbindung (VIb, R<sub>al</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), eine farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>15</sub> 109—110°, verwandelt.

0.0497 g Sbst.: 0.0422 g AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>Br. Ber. Br 36.52. Gef. Br 36.13.

<sup>8)</sup> Die Löslichkeit in Pyridin ist nicht sehr groß.

<sup>9)</sup> B. 65, 1345 [1932].

Setzt man dieses mit Mg und  $\text{CO}_2$  um, so ist die Ausbeute an der isoamylierten Cyclopentancarbonsäure etwas geringer als in der Äthylreihe<sup>10)</sup>. Die Säure ist flüssig, siedet bei  $160^\circ/20$  mm und besitzt die Dichte ( $d_4^{20.5}$ ) 0.9566.

0.0291 g Sbst.: 0.0760 g  $\text{CO}_2$ , 0.0278 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ . Ber. C 71.67, H 10.93. Gef. C 71.23, H 10.69.

### 3) Verbindungen der *n*-Dodecyl-cyclopentan-Reihe.

Das mit Mg umgesetzte *n*-Dodecylchlorid reagiert mit Cyclopentylchlorid merklich schwächer als die niederen Homologen, doch ist es ratsam, die Komponenten zunächst bei  $0^\circ$  zusammenzugeben und dann erst kurz auf dem Wasserbade zu erhitzen, wobei starke Dunkelfärbung auftritt. Beim Fraktionieren des Reaktionsproduktes erhält man nach einem Vorlauf bei  $160-180^\circ/15$  mm die Hauptfraktion und gewinnt aus ihr durch Erwärmen mit etwas Natrium und sorgfältiges Fraktionieren mit fast 50% Ausbeute das analysenreine  $\Delta^2$ -*n*-Dodecyl-cyclopenten (VII,  $R_{al} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ) als wasserhelles Öl vom Sdp.<sub>15</sub>  $172^\circ$ .

0.0294 g Sbst.: 0.0935 g  $\text{CO}_2$ , 0.0359 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{32}$ . Ber. C 86.44, H 13.56. Gef. C 86.74, H 13.57.

$d_4^{18}$  0.8262,  $n_D^{20}$  1.45667. Mol.-Ref. ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{32}$   $\left[ \begin{array}{l} \text{---} \\ | \end{array} \right]$  77.85, gef. 77.74.

Zur Anlagerung von BrH ist längeres Erwärmen mit rauch. BrH notwendig: selbst nach 15 Stdn. bleibt noch ein erheblicher Teil des Kohlenwasserstoffs unangegriffen: nachdem man ihn durch Destillation unter 0.1 mm bis  $155^\circ$  abgetrennt hat, geht bis gegen  $170^\circ$ , bei nochmaligem Destillieren scharf bei  $163^\circ$  die Bromverbindung (VIb,  $R_{al} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ) farblos über.  $d_4^{14.5}$  0.9811.

0.0437 g Sbst.: 0.0254 g AgBr.

$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{Br}$ . Ber. Br 25.71. Gef. Br 24.74.

Die Umsetzung mit Mg (die ziemlich leicht stattfindet) und dann mit  $\text{CO}_2$  führt in noch viel geringerem Umfang als in der Isoamylreihe zur Carbonsäure. Sie fällt aus der sodaalkalischen Lösung fest aus und schmilzt bei  $29^\circ$ .

4.287 mg Sbst.: 12.000 mg  $\text{CO}_2$ , 4.53 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ . Ber. C 76.60, H 12.05. Gef. C 76.20, H 11.82.

Die Hauptumsetzungsprodukte stellen das *n*-Dodecyl-cyclopentan und das 3,3'-Di-dodecyl-dicyclopentyl dar, die durch Destillation leicht voneinander zu trennen sind. Das erstere siedet bei  $175^\circ/15$  mm und kann auch aus der ungesättigten Verbindung mit Pd +  $\text{H}_2$  gewonnen werden:

0.0319 g Sbst.: 0.1008 g  $\text{CO}_2$ , 0.0398 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{34}$ . Ber. C 85.71, H 14.29. Gef. C 86.18, H 13.96.

$d_4^{18}$  0.8280,  $n_D^{20}$  1.45737. Mol.-Ref. ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$  78.25, gef. 78.34.

Das letztere geht um  $260^\circ/0.2$  mm als ein zu einer halbfesten Masse erstarrendes dickes Öl über und dürfte aus mehreren Raumisomeren bestehen. Seine Ausbeute ist viel geringer als die des Dodecyl-cyclopentans, seine nähere Untersuchung haben wir auf später verschoben.

Wie das Äthyl-cyclopenten, so läßt sich auch das Dodecyl-cyclopenten in  $\text{CS}_2$  glatt bromieren. Das Dibromid ist im Hochvakuum ohne nennens-

<sup>10)</sup> Das Diisoamyl-dicyclopentyl, das unter 19 mm um  $190^\circ$  siedet, haben wir einstweilen nicht näher untersucht.

werte Zersetzung destillierbar — es geht um 180°/0.2 mm schwach gelb gefärbt über —, zeigt aber beim Stehenlassen unter Verfärbung Zersetzungserscheinungen.

0.0474 g Sbst.: 0.0444 g AgBr.

$C_{17}H_{32}Br_2$ . Ber. Br 40.35. Gef. Br 39.86.

#### 4) Verbindungen der Dicyclopentyl-Reihe.

Cyclopentyl-magnesiumbromid und Cyclopentenylchlorid setzen sich sehr lebhaft miteinander um. Bei der Aufarbeitung erhält man nach einem kleinen Vorlauf bei 60—64°/9 mm eine fast halogenfreie Hauptfraktion A (etwas über 60%) und einen etwa 15% betragenden zähen Rückstand. A, das bei nochmaligem Fraktionieren recht konstant bei 63°/9 mm siedet, stellt das erwartete reine  $\Delta^2$ -Cyclopentenyl-cyclopentan (VII,  $R_{al} = C_5H_9$ ) dar:

0.0334 g Sbst.: 0.1075 g  $CO_2$ , 0.0360 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{16}$ . Ber. C 88.15, H 11.85. Gef. C 88.11, H 12.06.

$d_4^{20}$  0.8838.

Bei 60-stdg. Schütteln auf der Maschine mit rauch. BrH wird in einer Ausbeute von fast 80% das gebromte Dicyclopentyl (VIb,  $R_{al} = C_5H_9$ ) gebildet. Es destilliert, nachdem ein kleiner Vorlauf übergegangen ist, nur einen geringen dunklen Rückstand hinterlassend, bei 112—116°/9 mm, beim Redestillieren scharf bei 115°. Farblose Flüssigkeit von ganz schwachem Geruch.

0.0348 g Sbst.: 0.0291 g AgBr.

$C_{10}H_{17}Br$ . Ber. Br 36.80. Gef. Br 36.42.

Die Umsetzung mit Mg und  $Co_2$  führt auf der einen Seite zu einer Säure, auf der anderen zu einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen, von denen unter 10 mm ein Teil (A) unterhalb von 100°, ein Teil (B) oberhalb von 200° siedet.

A, dessen Sdp. sich beim Fraktionieren auf 67° unter 9 mm einstellt, stellt das bekannte Dicyclopentyl dar, B geht im wesentlichen bei 205° bis 207°/9 mm über, ist noch ganz schwach halogenhaltig und besteht aus fast reinem Tetracyclopentyl,  $C_5H_9 \cdot C_5H_8 \cdot C_5H_8 \cdot C_5H_9$ . Wir werden es demnächst gemeinsam mit anderen Polycyclopentylen der allgemeinen Formel  $C_5H_9 \cdot [C_5H_8]_n \cdot C_5H_9$  ( $n = 0$  bis 6) beschreiben, deren Synthese wir zum Vergleich einiger physikalischer Eigenschaften durchgeführt haben.

Was die neben A und B gebildete Säure betrifft, so entsteht sie in etwa 30% Ausbeute und siedet bei 172°/13 mm.

0.0324 g Sbst.: 0.0876 g  $CO_2$ , 0.0298 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{18}O_2$ . Ber. C 72.53, H 9.89. Gef. C 72.84, H 9.86.

$d_4^{19}$  1.0398.

Bromiert man das bei 125°/10 mm siedende Chlorid der Säure wie auf S. 1754 beschrieben, so erhält man mit 70% Ausbeute das bei 128—132°/0.3 mm siedende Chlorid der  $\alpha$ -gebromten Säure als schwach gelbe Flüssigkeit (0.0387 g Sbst.: 0.0440 g AgCl + AgBr. Ber. 0.0459 AgCl + AgBr). Die Umsetzung mit  $NaN_3$  in Pyridin und die weitere Verarbeitung führt zu einem mit Wasserdampf flüchtigen Keton, das sich schon durch seinen mehr zimtartigen Geruch von dem bekannten, minzig riechenden 1-Cyclopentyl-cyclopentanon-(2) unterscheidet und ebenso in den Derivaten ganz verschieden ist. Das Oxim entsteht zunächst in öligler Form, siedet bei 145—146°/10 mm

und erstarrt allmählich zu einer festen Masse vom Schmp. 46°, während das isomere Oxim bei 78—79° schmilzt.

0.0294 g Sbst.: 2.26 ccm N (21°, 738 mm).

$C_{10}H_{10}ON$ . Ber. N 8.38. Gef. N 8.67.

Das Semicarbazon zeigt den Schmp. 184° (gegenüber 210°).

0.0293 g Sbst.: 0.0675 g  $CO_2$ , 0.0236 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{18}ON_3$ . Ber. C 63.15, H 9.09. Gef. C 62.83, H 9.01.

Mit *m*-Nitrobenzaldehyd erfolgt sehr bald die Bildung eines gelbroten Kondensationsproduktes, das einen feinen bei 172° schmelzenden Krystallbrei darstellt und, wie es Formel XIV voraussetzt, sich aus 2 Mol. Aldehyd bildet.

0.0301 g Sbst.: 1.73 ccm N (20°, 747 mm).

$C_{24}H_{22}O_6N_2$ . Ber. N 6.85. Gef. N 6.57.

### 5) Verbindungen der Cyclohexyl-cyclopentan-Reihe.

Grignardiertes Cyclohexylbromid und Chlorcyclopenten liefern mit 60% Ausbeute  $\Delta^2$ -Cyclopentenyl-cyclohexan (VII,  $R_{nl} = C_6H_{11}$ ) vom Sdp.<sub>12</sub> 80—85°.

0.0305 g Sbst.: 0.0980 g  $CO_2$ , 0.0324 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{18}$ . Ber. C 87.92, H 12.08. Gef. C 87.63, H 11.89.

$d_4^{18}$  0.8995,  $n_D^{20}$  1.48698. Mol.-Ref. ber. für  $C_{11}H_{18}$   $\left[ \begin{smallmatrix} - \\ 1 \end{smallmatrix} \right]$  48.13, gef. 48.01.

Es wird durch 10-stdg. Erwärmen mit dem doppelten Volumen rauch. HBr in der Wasserbadkanone mit fast 70% Ausbeute in die Bromverbindung VIb verwandelt, die bei 132—136°/11 mm farblos siedet und sich bei längerem Stehenlassen unter geringer HBr-Abspaltung etwas gelblich färbt.

0.0419 g Sbst.: 0.0335 g AgBr.

$C_{11}H_{19}Br$ . Ber. Br 34.59. Gef. Br 34.12.

Das bei der Reaktion mit Mg und  $CO_2$  erhaltene Gemisch von Kohlenwasserstoffen läßt sich durch Fraktionieren in einen bei 86—88°/11 mm und einen um 180°/0.1 mm siedenden Teil zerlegen. Der erstere stellt erwartungsgemäß das Cyclopentyl-cyclohexan dar; es muß zur völligen Reinigung 2-mal über einem Körnchen Na destilliert werden.

0.0283 g Sbst.: 0.0902 g  $CO_2$ , 0.0331 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{20}$ . Ber. C 86.75, H 13.25. Gef. C 86.93, H 13.07.

$d_4^{23}$  0.8886,  $n_D^{20}$  1.47491. Mol.-Ref. ber. für  $C_{11}H_{20}$  48.60, gef. 48.20.

Das höher siedende Produkt, ein schwach gelbes Öl, das nur mit etwa 15% Ausbeute entsteht, besitzt die erwartete Zusammensetzung des 3,3'-Dicyclohexyl-dicyclopentyls,  $C_6H_{11} \cdot C_5H_9 \cdot C_5H_9 \cdot C_6H_{11}$ .

0.0295 g Sbst.: 0.0944 g  $CO_2$ , 0.0336 g  $H_2O$ .

$C_{22}H_{38}$ . Ber. C 87.33, H 12.67. Gef. C 87.27, H 12.74.

$d_4^{18}$  0.9592,  $n_D^{20}$  1.51290. Mol.-Ref. ber. für  $C_{22}H_{38}$  94.99, gef. 94.71.

Die neben den Kohlenwasserstoffen entstehende Säure bildet sich auch nur in geringer Menge (etwa 15%) und siedet als farbloses Öl bei 180°/11 mm.

0.0316 g Sbst.: 0.0852 g  $CO_2$ , 0.0286 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{20}O_2$ . Ber. C 73.41, H 10.28. Gef. C 73.53, H 10.13.

$d_4^{17}$  1.0343,  $n_D^{20}$  1.49255. Mol.-Ref. ber. für  $C_{12}H_{20}O'O''$  54.75, gef. 55.07.

Das bei 142—144°/11 mm siedende Chlorid der Säure liefert in fast quantitativer Ausbeute die zugehörige bei 140—142°/0.05 mm siedende  $\alpha$ -Bromverbindung (0.0431 g Sbst.: 0.0476 g AgCl + AgBr. Ber. 0.0486 AgCl + AgBr) und diese mit  $NaN_3$  ein Keton, das im Geruch dem vorhin

beschriebenen Cyclopentyl-cyclopentanon ähnelt, bei 126°/10 mm siedet, die Dichte ( $d_4^{20}$ ) 0.9730, die Lichtbrechung ( $n_D^{20}$ ) 1.48476 zeigt (Mol.-Refr. Ber. für  $C_{19}H_{18}O''$  48.61, gef. 48.92) und charakterisiert ist durch ein in kaltem Alkohol schwer lösliches Semicarbazon vom Schmp. 186°.

0.0299 g Sbst.: 0.0708 g  $CO_2$ , 0.0253 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{21}ON_3$ . Ber. C 64.52, H 9.48. Gef. C 64.58, H 9.46.

Mit *m*-Nitrobenzaldehyd bildet es ein orangefarbiges Kondensationsprodukt vom Schmp. 122° von der für XV zu erwartenden Zusammensetzung.

0.0310 g Sbst.: 1.69 ccn N (20°, 747 mm).

$C_{25}H_{24}O_5N_2$ . Ber. N 6.48. Gef. N 6.26.

#### 6) $\beta$ - $\Delta^3$ -Cyclopentenyl-äthylalkohol und seine Umformungen.

Die Cyclopentenyl-essigsäure läßt sich mit Hilfe von HCl nicht gut verestern — es tritt immer in einem gewissen Grade HCl-Anlagerung an die Doppelbindung ein —, wohl aber findet dies sehr glatt statt, wenn man sie mit 2 Gew.-Tln. Alkohol und 0.1 Gew.-Tl. konz.  $H_2SO_4$  3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Der Siedepunkt des Esters liegt bei 81°/12 mm. Reduziert man ihn in der üblichen Weise mit Na (10 At.) und  $C_2H_5OH$ , dampft das Lösungsmittel im Chlorcalciumbade zum größten Teil ab, bis der halbfeste Rückstand anfängt sich stark zu färben und setzt Wasser zu, so erfolgt, da der noch vorhandene Äthylalkohol das Reduktionsprodukt in Lösung hält, keine Abscheidung. Statt Wasser setzt man daher viel Äther zu und erhält so eine große Schicht, die das Reduktionsprodukt, den Äthylalkohol, Wasser und den zugesetzten Äther, nicht aber Alkali und das Salz der durch Verseifung gebildeten Cyclopentenyl-essigsäure enthält. Nunmehr kann man, nach Abdestillieren des Äthers, ohne eine Zersetzung zu befürchten, den ganzen Äthylalkohol im Chlorcalciumbade (bis 125°) abdestillieren und erhält eine Suspension des Reduktionsproduktes in Wasser, von dem es glatt mit Äther getrennt werden kann.

Nach gutem Trocknen über Natriumsulfat siedet der Cyclopentenyl-äthylalkohol bei 82—83°/15 mm. Er riecht kaum, Einatmen seiner Dämpfe bewirkt Kratzen im Halse. Ausb. 70%.

0.0281 g Sbst.: 0.0770 g  $CO_2$ , 0.0267 g  $H_2O$ .

$C_7H_{12}O$ . Ber. C 75.00, H 10.71. Gef. H 74.74, C 10.64.

$d_4^{25}$  0.9432,  $n_D^{25}$  1.4695. Mol.-Ref. ber. für  $C_7H_{12}O'$   $|\bar{1}$  33.35, gef. 33.10.

Der neue Alkohol, der Permanganat lebhaft entfärbt, nimmt mit Pd +  $H_2$  leicht 2 Atome Wasserstoff auf und liefert den  $\beta$ -Cyclopentyl-äthylalkohol, der auch sehr glatt aus dem Cyclopentyl-essigsäure-äthylester erhalten werden kann: dieser wird mit Na +  $C_2H_5OH$  in normaler Weise reduziert, läßt weitgehendes Eindampfen der Reduktionsflüssigkeit zu, ohne daß die soeben beschriebenen Erscheinungen auftreten und ergibt den neuen Alkohol als im Geruch an Amylalkohol etwas erinnernde Flüssigkeit vom Sdp.<sub>11</sub> 84—85°.

0.0378 g Sbst.: 0.1019 g  $CO_2$ , 0.0421 g  $H_2O$ .

$C_9H_{14}O$ . Ber. C 73.69, H 12.28. Gef. C 73.47, H 12.38.

Im Gegensatz zu den beim Cyclopentenyl-äthylalkohol weiter unten beschriebenen Erscheinungen ist beim Pentylprodukt die Einwirkung von HBr bei 100° ganz eindeutig und ergibt mit fast 100% das zugehörige Bromid  $C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$  als wasserhelle Flüssigkeit vom Sdp.<sub>11</sub> 70—71°.

0.1410 g Sbst.: 0.1502 g AgBr.

$C_5H_{13}Br$ . Ber. Br 45.15. Gef. Br 45.33.

Bei der Behandlung des Cyclopentenyl-äthylalkohols mit rauch. BrH ist es ratsam, um eine geringe Verharzung zu vermeiden, mit der Temperatur nicht über  $70^{\circ}$  zu gehen. Wenn man das dunkle Öl nach 20 Stdn. ausäthert und im Hochvakuum fraktioniert, so erhält man unter 0.4 mm einen Vorlauf unterhalb von  $100^{\circ}$  (A), während die Hauptmenge (B), nur einen geringen dunklen Rückstand hinterlassend, bei  $100\text{--}110^{\circ}$  übergeht.

A, von dem sich das meiste beim Redestillieren um  $70^{\circ}$  verflüchtigt, stellt den Analysen zufolge ein Gemisch des unveränderten Alkohols mit dem ihm entsprechenden ungesättigten Bromid dar (z. B. Gef. C 49.32, H 7.48, Br 42.45. Ber.  $C_7H_{12}O$  C 75.00, H 10.72;  $C_7H_{11}Br$  C 48.00, H 6.28, Br 45.71), so daß offenbar der Ersatz von OH durch Br leichter als die BrH-Anlagerung an die Doppelbindung erfolgt. Erhitzt man das Produkt 12 Stdn. auf  $100^{\circ}$  mit Dimethylamin in Benzol, so entsteht die entsprechende ungesättigte Base  $C_5H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$  vom Sdp.<sub>13</sub>  $66\text{--}68^{\circ}$  ( $d_4^{21}$  0.8291).

0.0300 g Sbst.: 2.75 ccm N ( $24^{\circ}$ , 753 mm).

$C_5H_7N$ . Ber. N 10.1. Gef. N 10.4.

Ihr zuerst ölig herauskommendes, alsbald beim Reiben krystallisierendes Pikrat schmilzt nach dem Umlösen aus Alkohol bei  $136\text{--}138^{\circ}$ , das in Wasser schwer lösliche Platinsalz bei  $148^{\circ}$  (Ber. Pt 28.37. Gef. Pt 28.21), das in Alkohol ziemlich schwer lösliche Jodmethylat bei  $223^{\circ}$  (Ber. J 45.16. Gef. J 45.15).

B siedet beim Redestillieren recht konstant bei  $100^{\circ}/0.4$  mm und stellt eine wasserhelle erst bei längerem Aufbewahren nachdunkelnde Flüssigkeit dar. Der Geruch erinnert an den der aliphatischen Dibromide.

0.0644 g Sbst.: 0.0774 g  $CO_2$ , 0.0239 g  $H_2O$ . — 0.0490 g Sbst.: 0.0720 g AgBr.

$C_7H_{12}Br_2$ . Ber. C 32.80, H 4.69, Br 62.50.

Gef. „ 32.78, „ 4.33, „ 62.53.

Versetzt man es in trockenem Äther mit Na-Draht, so tritt auf Zusatz eines Tropfens Essigester eine energische Reaktion ein, die man zuerst durch Kühlung mäßigt, um zum Schluß noch etwas zu erwärmen. Der halogenfreie Äther-Inhalt beginnt bei 14 mm um  $130^{\circ}$  zu destillieren und geht kontinuierlich bis über  $350^{\circ}$  (auch da noch einen kleinen Rückstand hinterlassend) als farbloses, zuerst dünnflüssiges, mit steigender Temperatur immer dickflüssiger werdendes Öl von der Zusammensetzung  $C_7H_{12}$  über.

0.0318 g Sbst.: 0.1021 g  $CO_2$ , 0.0353 g  $H_2O$ .

$(C_7H_{12})_n$ . Ber. C 87.41, H 12.59. Gef. C 87.56, H 12.42.

Das gleiche Gemisch der Kohlenwasserstoffe  $(C_7H_{12})_n$  bildet sich auch bei der Reaktion des Dibromids mit Magnesium durch dessen synthetische Wirkung. Die Umsetzung mit Mg ist — wie mit Na — sehr energisch. Setzt man, nachdem man zum Schluß noch etwas erwärmt hat, festes  $CO_2$  zu, läßt 12 Stdn. stehen und verarbeitet wie gewöhnlich, so erhält man als sodan unlöslichen Teil in mehr als 50% Ausbeute dieses in weiten Grenzen siedende fast halogenfreie Gemisch. Die sodalösliche Säure fällt beim Ansäuern als hellgelbes nicht erstarrendes Öl aus, enthält noch ein wenig Halogen und ist nicht einheitlich; sie destilliert im Hochvakuum von  $100^{\circ}$  bis weit über  $200^{\circ}$ . Der um  $200^{\circ}$  siedende Teil nähert sich in seiner Zusammensetzung einer Verbindung  $C_5H_8(C_2H_4)(CO_2H)$ , es hat also den Anschein, als entstünden hier Stoffe, die teils einer Carboxylierung, teils einem Br-Austritt unter dem Einfluß von Mg ihre Bildung verdanken.

Erwärmt man das Dibromid mit der alkohol. Lösung von 1 Mol. Malonester und 2 At. Natrium bis zur neutralen Reaktion, so erhält man ein ganz wenig Halogen enthaltendes Öl, das beim Destillieren nur eine kleine Menge Malonester liefert. Vom Rest geht unter 12 mm die Hälfte (A) bei 160—170°, die zweite Hälfte bis gegen 300° (B) über. Beide sind ganz schwach Br-haltig. B verdankt seine Entstehung offenbar der extramolekularen Umsetzung des Malonesters mit dem Dibromid. A, dessen Sdp. dem zu erwartenden Sdp. von XXIII entsprach und dessen Menge 30% d. Th. beträgt, wurde durch 10-stdg. Erhitzen mit Diäthylamin auf 100° fast bromfrei gemacht — der Sdp. lag dann bei 155—160°/12 mm — und erwies sich als rein.

0.0321 g Sbst.: 0.0777 g CO<sub>2</sub>, 0.0248 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 66.10, H 8.72. Gef. C 66.01, H 8.64.

Beim Verseifen mit konz. KOH entstand die zugehörige Dicarbonsäure als ein dickes Öl, das sich mit Äther-Petroläther leicht in ein bei 189—190° unter Aufschäumen schmelzendes Pulver verwandeln ließ. Destilliert man die Dicarbonsäure im Vak., so geht sie unter CO<sub>2</sub>-Abgabe in die flüssige Monocarbonsäure XXIV über, die sich beim nochmaligen Überdestillieren farblos bei 150—152°/13 mm verflüchtigt.

0.0283 g Sbst.: 0.0728 g CO<sub>2</sub>, 0.0234 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70.08, H 9.16. Gef. C 70.16, H 9.25.

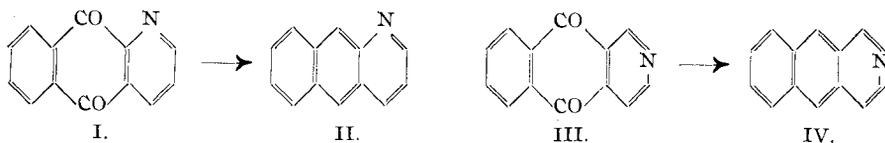
Die Verbindung, deren Dichte ( $d_4^{20}$ ) 1.0603 beträgt, erstarrt auch bei längerem Verweilen in Eis nicht. Auf ihre Derivate und ihren zur endgültigen Klärung der Konstitution notwendigen Abbau werden wir in einer späteren Mitteilung zurückkommen.

### 304. Julius v. Braun und Johannes Nelles: Synthese von Anthrapyridinen (Azanthracenen).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingeht am 19. Juli 1937.)

Zu dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anthrapyridin-chinon (I und III) und von da zu den zwei Anthrapyridinen (II und IV), für die in letzter Zeit der zweckmäßige Name „Azanthracene“ vorgeschlagen worden ist, kann man bekanntlich, wie vor Jahren von Philipps<sup>1)</sup> gezeigt worden ist, vom Chinolinsäure- bzw. Cinchomeronsäure-anhydrid durch Umsetzung mit Benzol in Gegenwart



von AlCl<sub>3</sub> und dann mit Schwefelsäure kommen; die Ausbeuten sind aber schlecht, der Weg ist mühsam und II wird dabei überdies nur, wie sich später zeigte<sup>2)</sup>, in ganz unreiner Form gefaßt. Für I bzw. II wurden dann im Laufe

<sup>1)</sup> B. **27**, 1923 [1894]; **28**, 1658 [1895].

<sup>2)</sup> B. **55**, 1710 [1922].