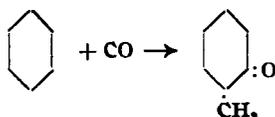


### 340. Costin D. Nenitzescu und Dumitru V. Curcăneanu: Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, XVII. Mitteil.: Über den Mechanismus der Kondensation von Kohlenoxyd mit Cyclohexan.

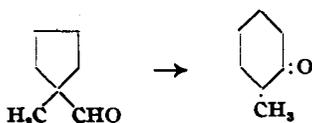
[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Bukarest.]  
(Eingegangen am 5. September 1938.)

Wie H. Hopff<sup>1)</sup> vor einigen Jahren zeigte, reagieren die gesättigten Kohlenwasserstoffe der aliphatischen und cyclischen Reihe in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Druck sehr glatt mit Kohlenoxyd und liefern in einer eigentümlichen Reaktion Ketone. Aus Cyclohexan entsteht unter diesen Bedingungen 2-Methyl-cyclohexanon.



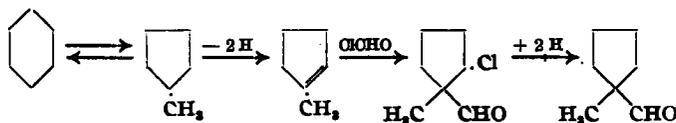
In einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> wurde die Meinung ausgesprochen, daß bei dieser Reaktion intermediär wie bei der klassischen Gattermannschen Reaktion Aldehyde entstehen, welche dann unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids eine Isomerisierung zu Ketonen erleiden. Dort wurde gezeigt, daß der vermutlich aus *n*-Butan und *i*-Butan entstehende Trimethyl-acetaldehyd durch Aluminiumchlorid tatsächlich in das gefundene Methyl-isopropyl-keton übergeht.

In dem hier zu besprechenden Fall wäre das Entstehen des 1-Methyl-1-formyl-cyclopentans zu erwarten, welches in das Methyl-cyclohexanon übergehen würde.



Wir synthetisierten diesen Aldehyd und konnten feststellen, daß er durch Aluminiumchlorid nahezu quantitativ in 2-Methyl-cyclohexanon übergeführt wird.

Die Bildung des 1-Methyl-1-formyl-cyclopentans aus Cyclohexan und Formylchlorid ist als das Ergebnis folgender Reaktionen aufzufassen:



Daß bei der Kondensation des Cyclohexans mit Säurechloriden nur Fünfring-Ketone entstehen, wurde früher<sup>3)</sup> eingehend bewiesen. Das intermediäre Auftreten eines Olefins und eines Chlor-Ketons bei dieser Kondensation wurde ebenfalls erörtert<sup>4)</sup>. Die Kondensation mit Formylchlorid

<sup>1)</sup> B. **64**, 2739 [1931]; **65**, 482 [1932].

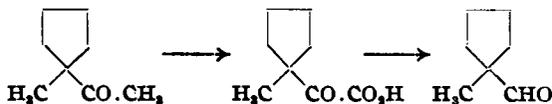
<sup>2)</sup> H. Hopff, C. D. Nenitzescu, D. Isăcescu u. I. Cantuniari, B. **69**, 482 [1936].

<sup>3)</sup> C. D. Nenitzescu u. I. Chicos, B. **66**, 969 [1933].

<sup>4)</sup> C. D. Nenitzescu u. I. Cantuniari, A. **510**, 269 [1934].

weicht jedoch in einem Punkte von derjenigen höherer Säurechloride ab: In allen bis jetzt bekannten Fällen tritt der Säurerest in 2-Stellung zur Methylgruppe ein; folglich muß angenommen werden, daß das Chloratom sich in die 1-Stellung zur Methylgruppe begibt. So wird z. B. aus Cyclohexan bzw. Methyl-cyclopentan und Acetylchlorid das 1-Methyl-2-acetyl-cyclopentan erhalten. Beim Formylchlorid scheint die Addition umgekehrt zu erfolgen, was wohl durch den eigentümlichen Bau dieses ersten Glieds der homologen Reihe der Säurechloride bedingt ist.

Zur Synthese des 1-Methyl-1-formyl-cyclopentans wurde vom bekannten<sup>5)</sup> 1-Methyl-1-acetyl-cyclopentan ausgegangen, dessen Darstellung verbessert wurde. Durch Oxydation dieses Körpers wurde die entsprechende  $\alpha$ -Ketonsäure erhalten, die sich mit Anilin entcarboxylieren ließ.



### Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung des 1-Methyl-1-acetyl-cyclopentans wurde das Verfahren von S. Nametkin und N. Delektorsky<sup>5)</sup> dahin abgeändert, daß an Stelle von Perbenzoesäure Perphthalsäure<sup>6)</sup> angewandt wurde. Ferner wurde das *trans*-1.2-Dimethyl-cyclohexan-glykol-(1.2) nicht isoliert, sondern das 1.2-Dimethyl-cyclohexan-oxyd durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure auf 150—160° direkt in das 1-Methyl-1-acetyl-cyclopentan (Sdp.<sub>13</sub> 62—65°) übergeführt. Das Semicarbazon dieses Körpers zeigte, den Angaben der Literatur entsprechend, den Schmp. 139—140°.

### 1-Methyl-cyclopentyl-(1)-glyoxylsäure.

Zu einer gerührten Mischung von 26 g 1-Methyl-1-acetyl-cyclopentan in 200 ccm Wasser wurde im Laufe einer Stunde bei Zimmertemperatur eine Lösung von 64 g Kaliumpermanganat und 20 g Natriumhydroxyd in 2 l Wasser zugegeben. Das alkalische Filtrat wurde mit Äther ausgezogen, auf  $\frac{1}{3}$  seines Volumens eingedampft, angesäuert, mit Kochsalz gesättigt und 20-mal mit Äther extrahiert. Ausb. 10 g; Sdp.<sub>10</sub> 113—114°.

0.0810 g Sbst.: 0.0711 g CO<sub>2</sub>, 0.0283 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 62.92, H 7.93. Gef. C 62.71, H 8.59.

Semicarbazon: Schmp. 167—168° (Zers.).

4.565 mg Sbst.: 0.751 ccm N (22°, 765 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 19.71. Gef. N 20.07.

Anilinsalz: Schmp. 135.5°.

### 1-Methyl-1-formyl-cyclopentan.

10 g Methyl-cyclopentyl-glyoxylsäure wurden mit 20 g Anilin unter gewöhnlichem Druck destilliert, bis die Temperatur bei eingetauchtem Thermometer auf 150° gestiegen war, dann wurde die Destillation im Vak. fortgesetzt. Zwischen 127—135°/17 mm ging das Anilid des gesuchten Alde-

<sup>5)</sup> B. 57, 583 [1924].

<sup>6)</sup> Horst Böhme, B. 70, 379 [1937].

hyds über. Dieses wurde  $\frac{1}{2}$  Stde. mit 20-proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, worauf der gebildete Aldehyd mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Ausb. 3 g. Sdp. 142—143°.

38.3 mg Subst.: 104.9 mg CO<sub>2</sub>, 37.0 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 74.94, H 10.79. Gef. C 74.72, H 10.81.

Semicarbazon: Schmp. 160—161°.

3.593 mg Subst.: 0.742 ccm N (22°, 765 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. N 24.80. Gef. N 24.84.

Überführung des 1-Methyl-1-formyl-cyclopentans in 2-Methyl-cyclohexanon.

3 g Aldehyd, in 10 ccm Cyclohexan gelöst, wurden mit 7 g frisch sublimiertem Aluminiumchlorid gerührt. Die Mischung erwärmte sich beträchtlich, es entwickelte sich Chlorwasserstoff, und das Aluminiumchlorid verflüssigte sich zu einer „unteren Schicht“. Nach 2 Stdn. wurde diese mit Eis zersetzt und das entstandene Öl mit Äther ausgezogen. Ausbeute an Rohprodukt 2.7 g. Sdp. 162—163°. Semicarbazon: Schmp. 193°. Der Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat zeigte keine Erniedrigung.

### 341. Walter Theilacker: Über die Chlorierung von *o*- und *p*-Amino-phenolen. Ein Beitrag zur Theorie der Substitutionsregelmäßigkeiten.

(Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 5. September 1938.)

Für eine Untersuchung benötigten wir größere Mengen von 3-Chlor-4-amino-phenol. Da die bisherigen Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung wenig befriedigten, suchten wir durch direkte Chlorierung des *p*-Amino-phenols zum Ziel zu gelangen. Nach A. F. Holleman<sup>1)</sup> ist das nicht möglich, denn in der von ihm aufgestellten Reihe der nach *ortho*-*para*-dirigierenden Substituenten OH > NH<sub>2</sub> > Cl > J > Br > CH<sub>3</sub> überwiegt die Wirkung der OH-Gruppe die der NH<sub>2</sub>-Gruppe, bei der Chlorierung des 4-Amino-phenols müßte danach das Halogen in 2-Stellung eintreten. Nun hat aber bereits W. Fuchs<sup>2)</sup> berechnete Zweifel an der Richtigkeit dieser Hollemanschen Reihe geäußert, zumal infolge der Empfindlichkeit der Aminophenole gegenüber Oxydationsmitteln für die Beurteilung dieser Frage nur die Erfahrungen an Derivaten zur Verfügung standen. Tatsächlich konnte auch Fuchs bei der Bromierung des freien 4-Amino-phenols die Bildung des 3.5-Dibrom-Derivats durch Überführung in 3.5-Dibrom-4-amino-phenetol nachweisen. Danach wäre die orientierende Wirkung der NH<sub>2</sub>-Gruppe größer als die der OH-Gruppe. Stellt man die Ergebnisse bei der Substitution von 2- und 4-Amino-phenol und ihren Derivaten zusammen<sup>3)</sup> (s. Tafel), so ist auch daraus ersichtlich, daß die dirigierende Wirkung der NH<sub>2</sub>-Gruppe der der OH-Gruppe überlegen ist, es findet Substitution in 3.5-Stellung statt.

<sup>1)</sup> „Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern“, Leipzig 1910, S. 465, 466.      <sup>2)</sup> Monatsh. Chem. **88**, 331 [1917].

<sup>3)</sup> Zusammengestellt nach den Angaben in Beilsteins Handb. d. organ. Chemie, 4. Aufl., Bd. XIII u. Ergänzungsband.