

Zur Darstellung des Semicarbazons wurden 0.5 g des Aldehyds zu einer Lösung von 0.5 g Semicarbazid-hydrochlorid und 0.6 g Kaliumacetat in 1.5 ccm Wasser und 1 g Methanol hinzugegeben. Aus der anfangs klaren Lösung hatten sich nach 20 Stdn. 0.3 g des Semicarbazons abgeschieden. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Schmp. bei 184° unter Zersetzung.

3.845 mg Sbst.: 7.655 mg CO₂, 1.915 mg H₂O. — 4.110 mg Sbst.: 0.5684 ccm N (25°, 717 mm).

C₁₂H₁₅O₄N₃. Ber. C 54.33, H 5.69, N 15.87. Gef. C 54.33, H 5.57, N 14.98.

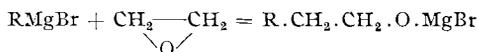
255. S. Pilat und N. Turkiewicz: Über die Darstellung von Cyclopentyl-alkylsulfonaten.

[Aus d. Laborat. für Petroleumtechnologie d. Techn. Hochschule Lwów, Polen.]
(Eingegangen am 29. Juni 1939.)

Die von uns früher beschriebenen Natriumsalze der Naphthensulfonsäuren¹⁾, welche aus natürlichen Naphthensäuren über Naphthenalkohole und Naphthenchloride mit Hilfe der Streckerschen Reaktion²⁾ erhalten worden sind, zeichnen sich in wäßrigen Lösungen durch ein hervorragendes Schaum- und Netzvermögen aus. Zum Vergleich mit diesen Verbindungen, deren Konstitution noch nicht vollständig aufgeklärt ist, haben wir es unternommen, einige cyclische Natriumsulfonate darzustellen, in welchen die Sulfonsäuregruppe ebenfalls primär, also in Form —CH₂·SO₃H, gebunden ist und deren Struktur auf Grund ihrer Darstellung als gesichert gelten darf. Da die in Erdölen vorkommenden Naphthensäuren größtenteils als Cyclopentan-derivate anzusprechen sind³⁾, haben wir einige Cyclopentyl-alkylsulfonsäuren, und zwar sowohl solche mit gerader Kette, an deren Ende sich die Sulfogruppe befindet, dargestellt, als auch solche, in denen der Cyclopentanring zwei Alkyle trägt. Um den Unterschied zwischen Fünf- und Sechsering bei gleichen Seitenketten studieren zu können, wurde neben dem fencholäthylsulfonsauren Natrium auch das gleiche Salz der Menthyl-äthylsulfonsäure dargestellt.

Zur Darstellung der Sulfonate mit gerader Kette C₅H₉·[CH₂]_n·SO₃Na (n = 2.4.7) gingen wir vom Cyclopentanol aus, aus dem durch Kochen mit konz. Salzsäure der Calciumchlorid zugefügt worden war, Cyclopentylchlorid in 87-proz. Ausbeute entstand. Durch Umsetzung der Grignard-Verbindung des Chlorids mit Formaldehyd⁴⁾ wurde das Cyclopentylcarbinol erhalten, das ins Chlorid übergeführt wurde.

Die Bildung einer Kette aus zwei —CH₂-Gruppen wurde durch Einwirkung von Äthylenoxyd auf Grignard-Verbindungen⁵⁾ im Sinne der Gleichung



¹⁾ S. Pilat u. N. Turkiewicz, *Petroleum* **34**, Nr. 8 [1938].

²⁾ N. Turkiewicz u. S. Pilat, *B.* **71**, 284 [1938].

³⁾ J. v. Braun, *A.* **490**, 100 [1931]. ⁴⁾ N. Turkiewicz, *B.* **72**, 1060 [1939].

⁵⁾ V. Grignard, *C.* **1903** II, 105.

und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure erreicht. Auf diese Weise sind 2-Cyclopentyl-äthanol und 4-Cyclopentylbutanol (sowie 2-Menthyl-äthanol) dargestellt worden. Zum Aufbau einer Kette aus drei CH_2 -Gruppen wurde eine Grignard-Verbindung mit dem γ -Chlor-propylester der *p*-Toluolsulfonsäure oder mit Trimethylenoxyd umgesetzt. Diese Arbeitsweise kam bei der Synthese des 1⁷-Chlor-1-heptylcyclopentans aus Brombutylcyclopentan und des 4-Cyclopentylbutanols-(1) aus Cyclopentylmethylchlorid zur Anwendung.

Zur Darstellung der Sulfonate mit alkyliertem Cyclopentanring, $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_5\text{H}_7(\text{CH}_3) \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{SO}_3\text{Na}$ ($n = 1$ u. 3), gingen wir vom Fenchon aus, welches durch Erhitzen mit Kalilauge auf 240° in Fencholsäure übergeführt wurde. Die Reduktion des Fencholsäure-äthylesters lieferte den Fencholalkohol, welcher mit PCl_5 in das Chlorid umgewandelt wurde. Aus Fencholchlorid ist mit Natriumsulfit fencholsulfonsaures Natrium und über Fencholmalonsäure die Fenchoesigsäure erhalten worden. Durch die Reduktion des Fenchoesigsäure-äthylesters, Umsetzung des Alkohols mit PCl_5 und folgende Streckersche Reaktion wurde das fencholäthylsulfonsaure Natrium erhalten.

Untersuchungen wäßriger Lösungen der dargestellten Salze, worüber später ausführlich berichtet wird, ergaben unter anderem, daß Sulfonate, deren Cyclopentanring kleine Alkylgruppen trägt, sich durch einen besonders hohen Grad von Oberflächenaktivität auszeichnen und in dieser Hinsicht sowohl Cyclopentanderivate mit einer langen Seitenkette, wie auch alkylierten Cyclohexanderivaten überlegen sind. Im Laufe dieser Versuche wurden nachstehende Verbindungen, soweit uns bekannt, erstmalig dargestellt:

7 Sulfonate (4 mit nichtsubstituierter Cyclopentylgruppe, 2 mit der Fencholgruppe und 1 mit der Menthylgruppe), 2 Alkohole (Menthyläthanol und Fencholäthanol), 4 Chloride (Menthyläthyl-, Cyclopentylheptyl-, Fenchol- und Fencholäthylchlorid), Fenchoesigsäure und ihr Äthylester.

Beschreibung der Versuche.

Das Cyclopentyläthanol, $\text{C}_5\text{H}_9 \cdot [\text{CH}_2]_2\text{OH}$, wurde nach der Vorschrift von Yohe und Adams⁶⁾, die wie folgt modifiziert worden ist, erhalten. In einem trocknen, mit Rührer versehenen Kolben wurden 26.7 g Magnesium (1.1 Grammatome) mit 400 ccm Äther und 10.5 g (0.1 Mol) Cyclopentylchlorid übergossen und die Reaktion durch Zusatz eines Jodkrystalls und schwaches Erwärmen eingeleitet. Nach allmählicher Zugabe weiterer 93.5 g (0.9 Mol) Cyclopentylchlorid wurde noch 15 Min. gerührt, die Reaktionsmasse abgekühlt und langsam 48.5 g (1.1 Mol) mit Natronkalk getrocknetes Äthylenoxyd eingeleitet, wobei die Temperatur auf etwa 5° gehalten wurde. Nach Beendigung der Reaktion ist noch 1 Stde. bei gelindem Sieden gerührt und nach Zusatz von 200 ccm Benzol sehr langsam destilliert worden. Die abdestillierte Flüssigkeit wurde in Portionen von 100 ccm durch frisches Benzol ersetzt. Als in der Flüssigkeit die Temperatur von 71° (im Dampfraum 66°) erreicht war, setzte wegen Zersetzung von Oxoniumverbindungen eine heftige Reaktion ein, die durch Kühlen gemäßigt wurde. Nach deren Beendigung wurde das Reaktionsgemisch in mit Eis gekühlte Schwefelsäure eingegossen und mit Äther extrahiert. Nach Abtreiben des Lösungsmittels sind 51.3 g

⁶⁾ G. R. Yohe u. R. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 1505 [1928].

reinen Cyclopentyläthanol (Ausb. 45%) als farblose Flüssigkeit (Sdp.₁₁ 85°) erhalten worden.

1²-Chlor-1-äthyl-cyclopentan: Aus 45.5 g (0.4 Mol) Cyclopentyl-äthanol und 91.5 g (0.44 Mol) in Petrolätherlösung unter Rühren. Das Reaktionsgemisch wurde nach etwa 2-stdg. Erwärmen am Rückflußkühler mit Wasser versetzt und mit Petroläther extrahiert. Ausb. 37.6 g (71% d. Th.) zwischen 85–86° bei 60 mm siedendes Chlorid⁷⁾. d_4^{20} 0.955, n_D^{20} 1.4527. Mol.-Refr. Ber. 37.2, gef. 37.4.

Natriumsalz der 1-Äthyl-cyclopentan-sulfonsäure-(1²): 26.5 g (0.2 Mol) 1²-Chlor-1-äthyl-cyclopentan wurden mit 80 g kryst. Natriumsulfit 8 Stdn. auf 200° in Rührautoklaven erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist in Wasser gelöst, filtriert und zur Trockne eingedampft worden. Das trockne Rohsalz wurde mit Äther gewaschen, mit Alkohol extrahiert und das erhaltene Sulfonat aus Alkohol mehrmals umkristallisiert. Ausb. 39 g (97.5% d. Th.) silberglänzende, nicht hygroskopische Blättchen.

0.2005 g Sbst.: 0.0706 g Na₂SO₄.

C₇H₁₃SO₃Na. Ber. Na 11.49. Gef. Na 11.40.

1²-Brom-1-äthyl-cyclopentan: 2-Cyclopentyl-äthanol-(1) wurde mit Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 2½ Stdn. erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt, in Chloroform gelöst und mit Schwefelsäure, Wasser und 5-proz. Sodalösung gewaschen. Ausb. 71.2% d. Theorie. Sdp.₁₉ 77°, d_4^{20} 1.290, n_D^{20} 1.4865. Mol.-Refr. Ber. 39.1, gef. 39.4.

4-Cyclopentyl-butanol-(1): Zur Grignard-Verbindung aus 59 g (0.5 Mol) Cyclopentylmethylchlorid ließ man unter Kühlung 29 g (0.5 Mol) Trimethylenoxyd zutropfen, kochte die Mischung 3 Stdn. am Rückflußkühler, zersetzte nach Abkühlung mit 10-proz. Schwefelsäure und zog mit Äther aus. Ausb. an Cyclopentylbutanol 2.6 g (5% d. Th.). Nach dem gleichen Verfahren wie bei Cyclopentyläthanol wurde aus der Grignard-Verbindung des Bromäthylcyclopentans und Äthylenoxyd eine Ausbeute von 68% erhalten. Farblose Flüssigkeit, Sdp.₂ 87–92°. n_D^{20} 1.4610, d_4^{20} 0.903. Mol.-Refr. Ber. 43.1, gef. 43.2.

1⁴-Brom-1-butyl-cyclopentan durch Erhitzen von Cyclopentylbutanol mit überschüss. Bromwasserstoffsäure und konz. Schwefelsäure. Verarbeitung des Reaktionsproduktes wie beim Bromäthylcyclopentan. Ausb. 90%. Farblose Flüssigkeit, Sdp.₁₇ 110–111°. n_D^{20} 1.4820, d_4^{20} 1.187. Mol.-Refr. Ber. 49.3, gef. 49.2.

Natriumsalz der 1-Butyl-cyclopentan-sulfonsäure-(1⁴): Aus Brombutylcyclopentan und kryst. Natriumsulfit durch 8-stdg. Erhitzen bei 160° im rotierenden Autoklaven als glänzende Blättchen, löslich in Wasser und Alkohol.

0.2316 g Sbst.: 0.0718 g Na₂SO₄.

C₉H₁₇SO₃Na. Ber. Na 10.08. Gef. Na 10.03.

Natriumsalz der 1-Heptyl-cyclopentan-sulfonsäure-(1⁷): 1⁷-Chlor-1-heptyl-cyclopentan aus der Magnesiumverbindung des 1⁴-Brom-1-butyl-cyclopentans und dem γ -Chlor-propylester der *p*-Toluolsulfonsäure. Das zwischen 120–125° siedende Reaktionsprodukt (Ausb. 10%) wurde in üblicher Weise auf das Natriumsalz der 1-Heptyl-

⁷⁾ J. v. Braun u. F. Anton, B. **66**, 1375 [1933], erhielten diese Verb. mit gleichem Siedepunkt aus β -Cyclopentyl-äthylamin.

cyclopentan-sulfonsäure-(1⁷) verarbeitet. Das erhaltene Na-Sulfonat bildet aus Alkohol farblose Krystalle. Es ist stark hygroskopisch.

0.1756 g Sbst.: 0.0469 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{SO}_3\text{Na}$. Ber. Na 8.51. Gef. Na 8.65.

Menthylbromid (1-Brom-2-isopropyl-5-methyl-cyclohexan): Aus Menthol durch Erwärmen mit 48-proz. Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure. Ausb. 80%. Sdp.₁₃ 105.5°. d_4^{20} 1.162, n_D^{20} 1.4852. Mol.-Refr. Ber. 54.0, gef. 54.0.

2-Menthyl-äthanol-(1) aus der Magnesiumverbindung des Menthylbromids durch Einwirkung von Äthylenoxyd wie bei 2-Cyclopentyläthyl-äthanol beschrieben. Ausb. 20%. Sdp.₁₀ 132—136°.

2-Menthyl-äthylchlorid aus obigem durch PCl_5 . Ausb. 35% Sdp.₁₀ 120—125°.

Natriumsalz der 2-Menthyl-äthylsulfonsäure-(1) aus dem Chlorid und Natriumsulfit: farblose in Wasser leicht lösliche Krystalle.

0.1571 g Sbst.: 0.0408 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{SO}_3\text{Na}$. Ber. Na 8.51, gef. 8.41.

Fencholalkohol (Dihydrofencholenalkohol b) aus dem Äthylester der Fencholsäure durch Reduktion mit Natrium in absol. Alkohol. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit viel Wasser verdünnt, mit Äther extrahiert und getrocknet. Ausb. 84.5% Fencholalkohol. Sdp.₁₀ 96.5° viscosa Flüssigkeit von angenehmem Geruch, an Naphthenalkohole erinnernd. $[\alpha]_D^{20}$: + 8.6° ($l = 10$ cm).

Fencholchlorid aus in Petroläther gelöstem Fencholalkohol mit PCl_5 . Farblose Flüssigkeit. Sdp.₉ 84°, $d_4^{21.5}$ 0.949, n_D^{21} 1.4702. Mol.-Refr. Ber. 51.1, gef. 51.1. $[\alpha]_D^{20}$: + 7.1° ($l = 20$ cm).

Natriumsalz der Fencholsulfonsäure aus dem Chlorid und Na_2SO_3 durch Erhitzen im Autoklaven auf 180—190°. Das zur Trockne eingedampfte Reaktionsprodukt wurde mit 80-proz. Alkohol extrahiert und mehrmals aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Ausb. 50% weißes, sehr hygroskopisches Krystallpulver.

0.3415 g Sbst.: 0.1005 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{SO}_3\text{Na}$. Ber. Na 9.49, gef. 9.52.

Fencholessigsäure (1-Methyl-1-äthyl-3-isopropyl-cyclopentancarbonsäure-(1²)): Zu einer siedenden Lösung von 18 g Malonsäure-äthylester in trockenem Benzol wurden portionenweise 2.6 g Natrium zugegeben, nach erfolgter Lösung 20 g Fencholchlorid zugefügt und etwa 24 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser zersetzt, mit Schwefelsäure schwach angesäuert, die Benzol-Lösung abgetrennt, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Benzol nebst nicht in Reaktion getretenem Malonester abdestilliert. Der zurückgebliebene Äthylester der Fencholmalonsäure wurde durch 5-stdg. Kochen mit alkohol. Ätznatron verseift, das Reaktionsprodukt mit Wasser verdünnt und das Unverseifte mittels Äthers entfernt. Die wäßrig-alkoholische Lösung wurde angesäuert und die Fencholmalonsäure mit Äther extrahiert. Nach Auswaschen mit Wasser und Abdestillieren des Äthers wurde die Fencholmalonsäure destilliert, wobei sie unter reichlicher CO_2 -Entwicklung in die Fenchol-essigsäure überging. Ausb. 46%. Farblose Flüssigkeit, Sdp.₁₀ 165—166°.

0.1895 g Sbst.: 9.45 ccm n_{10} -NaOH.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Ber. Mol.-Gew. 198.2, gef. 200.4.

Fencholessigsäure-äthylester: Durch übliche Veresterung der Säure mit Äthylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff. Ausb. 80%. Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Sdp.₁₀ 146—148°.

0.3531 g Sbst. verbr. zur Verseifung 15.65 ccm *n*₁₀-NaOH.

C₁₄H₂₆O₂. Ber. Mol.-Gew. 226.2, gef. 225.7.

2-Fenchol-äthanol wurde sowohl aus der Grignard-Verbindung des Fencholchlorids durch Einwirkung von Äthylenoxyd, als auch durch Reduktion des Fencholessigsäure-äthylesters mit Natrium in absol. Alkohol gewonnen. Im ersten Falle wurden kaum 5%, im zweiten 76% Ausb. erzielt. Farblose Flüssigkeit von starkem Rosenduft, Sdp.₁₀ 134—135°. *n*_D²⁰ 1.4761.

0.1710 g Sbst. verbr. 9.4 ccm *n*₁₀-NaOH.

C₁₂H₂₄O. Ber. Mol.-Gew. 184.2, gef. 181.9.

2-Fenchol-äthylchlorid durch PCl₅ aus dem Fencholäthanol. Ausb. 65%. Farblose Flüssigkeit. Sdp.₁₀ 120—126°.

Natriumsalz der Fencholäthylsulfonsäure aus Fencholäthylchlorid durch 48-stdg. Kochen mit 50-proz. Natriumsulfit. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt, mit Äther ausgezogen, zur Trockne gedampft und mit 80-proz. Alkohol extrahiert. Das extrahierte Na-Salz ist mehrmals aus absol. Alkohol umkrystallisiert worden. Ausb. 50%. Farblose Krystalle, sehr hygroskopisch.

0.2573, 0.2210 g Sbst.: 0.0661, 0.0580 g Na₂SO₄.

C₁₂H₂₃SO₃Na. Ber. Na 8.51. Gef. Na 8.31, 8.50.

256. Yasuhiko Asahina und Shoji Shibata: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XCIV. Mittel.: Über das Vorkommen der Thelephorsäure in den Flechten.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokio.]

(Eingegangen am 9. Juni 1939.)

Die Flechte *Lobaria retigera* Trév. enthält neben einer farblosen Säure¹⁾ einen schwarzvioletten Farbstoff. Dieser befindet sich in den schwarzvioletten Rhizinen, die in dem netzförmigen Kanal der Thallus-Unterseite wachsen. Werden nämlich die vom Thallus abgekratzten Rhizinen auf einem Objektträger unter dem Deckgläschen mit ein paar Tropfen Pyridin versetzt und nach kurzem Sieden über einer Mikroflamme stehen gelassen, so krystallisiert der Farbstoff in dunklen Stäbchen aus. Auf gleiche Weise läßt sich derselbe Farbstoff in den Rhizinen von *Lobaria pulmonaria* f. *hypomela* mikrochemisch nachweisen.

Da nicht nur die äußere Gestalt, sondern auch die chemischen Eigenschaften dieses Farbstoffes denjenigen des von Kögl, Erxleben und Jänecke²⁾ strukturell aufgeklärten Pilz-Farbstoffes, der Thelephorsäure, sehr ähnlich waren, so erschien es uns zweckmäßig, die Thelephorsäure aus dem Pilz mit dem Flechten-Farbstoff zu vergleichen. Bei der Extraktion von einem Stück (1.35 g) *Thelephora palmata* aus Japan nach Kögl und Mitarbeitern mit Pyridin konnten wir 13 mg Thelephorsäure isolieren, die tatsächlich in allen Einzelheiten dem Flechten-Farbstoff gleicht. Auch

¹⁾ Unveröffentlichte Arbeit von Asahina, Yamazaki u. Kaneko.

²⁾ A. 482, 105—119 [1930].