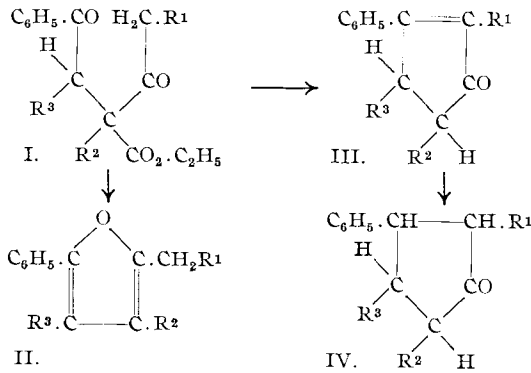


268. Hans A. Weidlich und George H. Daniels: Über die Darstellung von substituierten Cyclopentanonen (I. Mittel.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 17. Juli 1939.)

Im Zuge unserer Naturstoff-Synthesen war es nötig, bestimmte aromatisch substituierte Cyclopentanonderivate in genügenden Mengen zugänglich zu machen. Als geeignet erwies sich die Vorschrift von Borsche¹⁾, die unter nur geringer Abänderung für die Darstellung der im folgenden beschriebenen Cyclopentanone angewandt wurde. Die Methode besteht in der Kondensation



- 1) R¹ = H R² = H R³ = H 3) R¹ = H R².CH₃ R³ = H
 2) R¹ = CH₃ R² = H R³ = H 4) R¹ = H R² = H R³ = CH₃

von Phenacylbromid mit einem Acylessigester und anschließender Behandlung mit verd. Natronlauge in der Wärme, wobei Verseifung und Decarboxylierung sowie Cyclisierung zu einem Cyclopentanon eintritt. Diese ungesättigten Ketone wurden dann katalytisch zu den gewünschten Cyclopentanonen hydriert.

Ausgehend von Phenacylbromid wurden so, außer dem schon von Borsche¹⁾ beschriebenen 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) die drei isomeren Methyl-phenyl-cyclopentanone und -pentanone dargestellt, deren Schmp. bzw. Sdpp. die Tafel zeigt:

Substitution	Formel III	Semicarb.	Formel IV	Semicarb.
1)	83°	234°	Sdp. _{.10} 154—155°	181°
2)	47—48°	238°	Sdp. _{.15} 130—140°	209—210°
3)	41°	211°	Sdp. _{.0.6} 112°	166—167°
4)	73°	203°	Sdp. _{.0.4} 104—108°	162°

Die Semicarbazone der disubstituierten ungesättigten Ketone (III, 2—4) sind sämtlich lichtempfindlich; während sie bei Ausschluß von Licht farblos kristallisieren, färben sie sich am Licht hell- bis dunkelgelb. Ein ähnliches Verhalten beschreibt Wallach²⁾ beim Semicarbazon des 1.4.4-Trimethyl-cyclopenten-(1)-ons-(3), das in farblosen Blättchen kristallisiert, die „an der Luft“ sich langsam goldgelb färben. Auch hier dürfte weniger die Einwirkung

¹⁾ W. Borsche u. Mitarbb., B. **39**, 1813 [1906]; **41**, 194 [1908].

²⁾ A. **408**, 206 [1915].

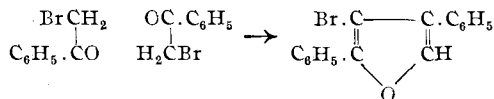
der Luft als des Lichtes den Farbwechsel bedingen. Beim Lösen der gelben Form tritt Entfärbung ein, und es krystallisieren wieder zunächst die farblosen Semicarbazone. Auch die Semicarbazone der unten beschriebenen Naphthyl- und des Naphthyl-methyl-cyclopentenone (VII) zeigen die gleiche Erscheinung; sie färben sich am Licht dunkelgelb bis orange.

Bei der katalytischen Hydrierung, die mit Palladium in alkoholischer Lösung durchgeführt wurde, entstand neben geringen Mengen des entsprechenden Kohlenwasserstoffes jeweils nur eine Form des gesättigten Ketons, so daß die Frage nach der sterischen Anordnung offen bleibt.

Die einzelnen Stufen der Synthese verlaufen nicht ganz ohne Nebenreaktionen, so daß die Ausbeuten an den Endprodukten, bezogen auf das angewandte Phenacylbromid, bei etwa 50% liegen.

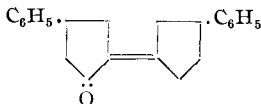
Beim Erhitzen mit Alkali erleidet stets ein geringer Teil des Esters eine Säurespaltung, die aber nie über 2—5% hinausgeht. Ferner kann, vor allem bei zu raschem Erhitzen, ein Teil des Ketoesters I bei der Cyclisierung in das entsprechende Furan II übergehen. Isoliert wurde das unbeständige 5-Phenyl-2,3-dimethyl-furan (II,3), das durch sein Maleinsäureanhydrid-Addukt, Schmp. 195°, charakterisiert wurde.

Bei der Destillation der ungesättigten Ketone im Vak. trat im Nachlauf in wechselnder Menge eine krystalline Substanz der Zusammensetzung $C_{16}H_{11}OBr$, Schmp. 122°, auf, deren Entstehung am leichtesten durch das Zusammentreten zweier Moleküle Phenacylbromid unter Austritt von H_2O und HBr zum 2,4-Diphenyl-3-brom-furan gedeutet werden kann:



Das würde in Analogie stehen zu der Bildung von 2,4-Diphenyl-furan beim Erhitzen von Acetophenon³⁾. Dafür spricht auch die Beobachtung, daß das Bromprodukt ebenso wie das Diphenylfuran beim Stehenlassen in Lösung und beim Destillieren zum großen Teil sich in ein fast unlösliches und nicht destillierbares Produkt umwandelt.

Bei dem Versuch, in das Phenyl-cyclopentanon (IV,1) mittels Natriums in Ammoniak und Chloressigester eine Essigsäuregruppe einzuführen, wurde neben Ausgangsmaterial ein gut krystallisierender Körper vom Schmp. 113—114° erhalten, der sich als das von Borsche⁴⁾ als Öl beschriebene Kondensationsprodukt erwies:



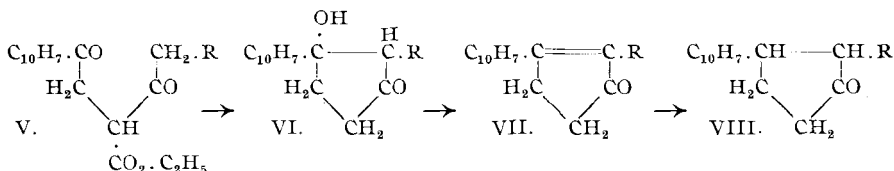
Die gewünschte Reaktion war unter den angewandten Bedingungen nicht eingetreten.

Durch Übertragung der obigen Reaktionsfolge auf das β -Naphthacylbromid wurden in analoger Weise β -naphthyl-substituierte Cyclopentanone

³⁾ C. Engler u. L. Dengler, B. **26**, 1446 [1893].

⁴⁾ B. **41**, 205 [1908].

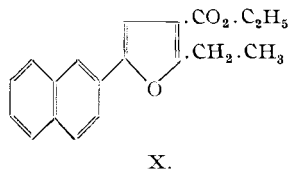
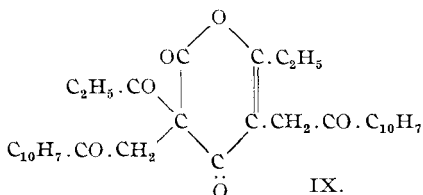
dargestellt. So entstand bei der Kondensation mit Natracetessigester der Ester V, Schmp. 65°, der beim Behandeln mit verd. Alkali in ein Gemisch von β -Naphthyl-(1)-cyclopentan-(3)-ol-(1) (VI, R = H), Schmp. 83—84°, mit β -Naphthyl-(1)-cyclopenten-(1)-on-(3) (VII, R = H), Schmp. 126—127°, überging. Durch Wasserabspaltung ließ sich das Carbinol VI in das ungesättigte Keton VII verwandeln. Bei der Hydrierung mit Palladium entstand das entsprechende gesättigte Keton VIII (R = H), Schmp. 59—61°,



das leicht eine Dibenzalverbindung, Schmp. 211—212°, lieferte.

Bei Verwendung von Propionylessigester wurde über den Ester V (R = CH₃), Schmp. 71°, das β -Naphthyl-(1)-methyl-(2)-cyclopenten-(1)-on-(3) (VII, R = CH₃) dargestellt, Schmp. 128—129°, das bei der katalytischen Hydrierung das entsprechende gesättigte Keton VIII (R = CH₃), Schmp. 84.5°, ergab.

Auch hierbei wurden neben geringen Mengen Säure, die durch Säurespaltung bei der Alkalibehandlung entstanden, weitere Nebenprodukte erhalten und untersucht. Bei der Aufarbeitung des Umsetzungsgemisches von ω -Brom- β -naphthophenon mit Propionylessigester fiel ein in Äther unlöslicher Stoff, C₃₄H₂₈O₆, an, der durch Zusammentreten zweier Moleküle des Esters V (R = CH₃) entstanden sein dürfte. Man kann dabei an eine Kondensation zu dem Pyron IX denken, in Analogie zur Kondensation zweier Moleküle Acetessigester zur Dehydracetsäure.

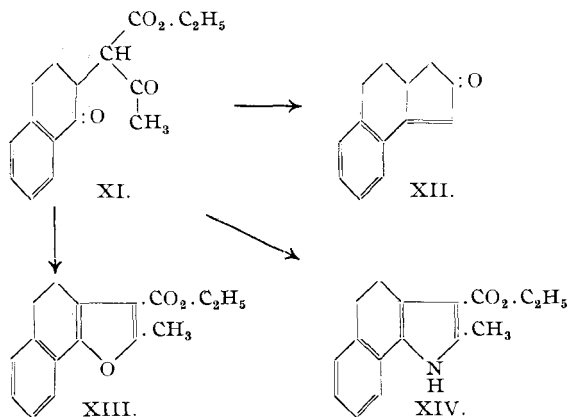


Aus den Mutterlaugen des ungesättigten Ketons VII (R = CH₃) wurde bei einem Ansatz der Furan-carbonsäureester X, Schmp. 61.5°, isoliert, der beim Verseifen die dazugehörige Säure vom Schmp. 196° lieferte. Seine Entstehung verdankt dieser Stoff unumgesetzt gebliebenem Naphthacyl-propionylessigester, aus dem er sich bei der Destillation bildet.

Die im Versuchsteil gegebenen Vorschriften sind die nach unseren Erfahrungen günstigsten; bei ihrer Einhaltung tritt die Bildung der erwähnten Nebenprodukte weitgehend zurück.

Von Interesse war auch die Frage, wie weit cyclische Ketone für solche Fünfring-Synthesen geeignet sind. Deshalb wurde Bromtetralon mit Natracetessigester umgesetzt und der entstandene Ester in gewohnter Weise mit Alkali behandelt. Hierbei trat jedoch regelmäßig weitgehende Verharzung ein unter Bildung eines blaugrünen, alkalilöslichen Farbstoffes, der beim

Ansäuern in roten Flocken ausfiel und der nicht weiter untersucht wurde. Das ungesättigte Keton XII konnte dabei nicht gefaßt werden.



Daß tatsächlich der gewünschte Ester XI vorgelegen hatte, wurde durch die Überführung des Esters in den entsprechenden Furancarbonsäure-ester XIII und dessen Verseifung zur freien Säure vom Schmp. 225—226° sowie durch die Darstellung des zugehörigen Pyrrolderivates XIV, Schmp. 156—157°, bewiesen. Worauf das unerwünschte Verhalten dieses Esters gegenüber Alkali zurückzuführen ist, bedarf noch der Klärung. Das gleiche Verhalten wurde bei analogen Verbindungen schon öfters beobachtet; z. B. tritt bei der Einwirkung von Alkali auf Cyclohexanon-acetessigest⁵⁾ fast völlige Verharzung ein. Ob sich der gewünschte Ringschluß unter geeigneten Bedingungen nicht doch noch erreichen läßt, müssen weitere Versuche lehren.

Die Arbeiten wurden mit der Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Schering A.-G. ausgeführt, denen wir dafür zu aufrichtigem Danke verpflichtet sind.

Beschreibung der Versuche.

Allgemeine Vorschriften.

Die Darstellung der einzelnen Ketone geschah immer in der gleichen Weise, so daß hierfür eine allgemeine Vorschrift gegeben werden kann.

Zu 1 Mol. fein verteiltem Natrium unter Äther läßt man unter Rühren 1 Mol. des Acylessigesters in Ätherlösung zutropfen und erwärmt alsdann den Ansatz 4—8 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen gibt man das Bromketon (1 Mol.) fein gepulvert zu. Die Umsetzung verläuft glatt unter Erwärmung. Man erhitzt das Reaktionsgemisch etwa 4—5 Stdn., läßt erkalten und setzt Wasser zu, neutralisiert mit Salzsäure und trennt die Ätherschicht ab. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert. Der Rückstand ist in praktisch quantitativer Ausbeute der gewünschte Ester, der nicht destillierbar ist — er geht dabei in den entsprechenden Furan-carbonsäureester über — und der direkt weiter verarbeitet werden kann.

⁵⁾ F. Ebel, H. Huber, A. Brunner, *Helv. chim. Acta* **12**, 16 [1929].

Je 20—30 g des Rohesters werden mit 1 l 2-proz. Natronlauge 4—5 Stdn. auf etwa 50—60° erwärmt und dann unter stetem Schwenken über freier Flamme zum Sieden erhitzt und auf dem Drahtnetz 5—10 Min. im Kochen gehalten. Dann kühlt man ab und läßt das Reaktionsprodukt, das meist dunkel gefärbt ist, absitzen. Nach dem Stehenlassen über Nacht ist es gewöhnlich durchkrystallisiert. Man filtriert oder dekantiert und reinigt das ungesättigte Keton durch Vakuumdestillation und Umkrystallisieren.

Weitere Mengen des ungesättigten Ketons erhält man durch Ansäuern der alkalischen Cyclisierungslauge, wobei ein Säuregemisch ausfällt. Man erwärmt kurz, läßt erkalten und filtriert die oft klebrige Krystallmasse ab. Dann wird sie mit Soda erwärmt, wobei die Säuren in Lösung gehen, während ungesättigtes Keton hinterbleibt. Die Ausbeuten liegen dann bei insgesamt 60—75%. Daß in der alkalischen Lösung noch Keton enthalten ist, muß mit dem Vorliegen der β -Ketosaure gedeutet werden, die erst beim Ansäuern völlig decarboxyliert wird.

Die Überführung des ungesättigten in das gesättigte Keton erfolgt durch Hydrieren mit Palladium-Mohr oder besser mit Palladiumoxyd in alkoholischer Lösung, wobei nach Aufnahme von 1.2 Mol. Wasserstoff abgebrochen und fraktioniert wird.

1-Phenyl-2-methyl-cyclopenten-(1)-on-(3) (III,2).

36 g Propionyllessigester, dargestellt nach Willstätter⁶⁾, 5.7 g Natrium in 400 ccm Äther und 50 g Bromacetophenon lieferten 65 g Phenacyl-propionyl-essigester (I,2), der zum ungesättigten Keton cyclisiert wurde. Sdp.₁₁ 163°, aus Methanol, Nadeln, Schmp. 47—48°; Ausb. 30 g (70% d. Th.).

7.191 mg Sbst.: 4.65 mg H₂O, 22.08 mg CO₂.

C₁₂H₁₂O. Ber. C 83.67, H 7.03. Gef. C 83.75, H 7.23.

Das Semicarbazon krystallisiert aus Alkohol farblos und wird am Licht canariengelb. Schmp. 238° (Zers.).

3.899 mg Sbst.: 0.617 ccm N₂ (20°, 745 mm).

C₁₃H₁₅ON₃. Ber. N 18.33. Gef. N 18.07.

1-Phenyl-2-methyl-cyclopentanon-(3) (IV,2).

Aus dem ungesättigten Keton durch Hydrierung. Farbloses Öl von angenehmem Geruch, Sdp.₁₅ 158°.

3.119 mg Sbst.: 9.46 mg CO₂, 2.29 mg H₂O.

C₁₂H₁₄O. Ber. C 82.71, H 8.10. Gef. C 82.72, H 8.22.

Das Semicarbazon krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, Schmp. 209—210° (Zers.).

4.765 mg Sbst.: 11.745 mg CO₂, 3.180 mg H₂O.

C₁₃H₁₇ON₃. Ber. C 67.50, H 7.40. Gef. C 67.30, H 7.51.

1-Phenyl-4-methyl-cyclopenten-(1)-on-(3) (III,3).

29 g Methylacetessigester, 4.6 g Natrium, 40 g Bromacetophenon lieferten 55 g rohen Phenacyl-methyl-acetessigester (I,3), der bei der Cyclisierung 22.5 g (66%) ungesättigtes Keton (III,3), Sdp._{0,4} 130°, ergab; aus Äther-Petroläther derbe Krystalle, Schmp. 41°.

7.850 mg Sbst.: 4.90 mg H₂O, 24.07 mg CO₂.

C₁₂H₁₂O. Ber. C 83.67, H 7.03. Gef. C 83.63, H 6.98.

⁶⁾ B. 47, 298 [1914].

Das Semicarbazon krystallisiert aus Methanol in Plättchen, die sich gelb färben; Schmp. 211° (Zers.).

5.491 mg Sbst.: 0.868 ccm N₂ (21°, 754 mm).

C₁₃H₁₅ON₃. Ber. N 18.33. Gef. N 18.21.

1-Phenyl-4-methyl-cyclopentanon-(3) (IV,3).

Aus dem ungesättigten Keton (III,3) durch katalytische Hydrierung. Farbloses Öl, Sdp._{0,6} 110—114°.

6.080 mg Sbst.: 18.40 mg CO₂, 4.43 mg H₂O.

C₁₂H₁₄O. Ber. C 82.71, H 8.10. Gef. C 82.54, H 8.15.

Das Semicarbazon krystallisiert farblos aus Alkohol, Schmp. 162°.

5.450 mg Sbst.: 13.48 mg CO₂, 3.62 mg H₂O.

C₁₃H₁₇ON₃. Ber. C 67.48, H 7.41. Gef. C 67.46, H 7.43.

5-Phenyl-2.3-dimethyl-furan (II,3).

Bei raschem Erhitzen von Phenacyl-methyl-acetessigester in Natronlauge und anschließender üblicher Aufarbeitung wurde bei der Fraktionierung das Furan erhalten, Sdp._{0,4} 100—115°, das an der Luft sich rasch dunkel färbte. 3.2 g wurden in Äther mit 2 g Maleinsäure-anhydrid 16 Tage stehen gelassen. Dabei schieden sich 2.5 g des Adduktes aus; aus Essigester klare derbe Krystalle, Schmp. 195°.

6.563 mg Sbst.: 3.09 mg H₂O, 17.11 mg CO₂.

C₁₆H₁₄O₄. Ber. C 71.08, H 5.18. Gef. C 71.10, H 5.27.

2.4-Diphenyl-3-brom-furan (?).

Bei der Destillation der Cyclisierungsprodukte, deren Darstellung von Bromacetophenon ausgeht, wurden jeweils geringe krystalline Nachläufe erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther farblose Platten, Schmp. 122°, bildeten. Bei jedem Destillieren und Umlösen hinterblieben beträchtliche Rückstände eines unlöslichen Kondensationsprodukts.

6.334, 4.506 mg Sbst.: 2.13, 1.52 mg H₂O, 14.93, 10.60 mg CO₂. — 30.44 mg Sbst.: 19.24 mg AgBr.

C₁₆H₁₁OBr. Ber. C 64.21, H 3.71, Br 26.72. Gef. C 64.29, 64.16, H 3.76, 3.77, Br 26.90.

1-Phenyl-5-methyl-cyclopenten-(1)-on-(3) (III,4).

52 g Acetessigester, 9.2 g Natrium und 85 g ω-Brom-propionphenon⁷⁾ ergaben 105 g Rohester (I,4), der bei der Cyclisation ein Öl lieferte, bei dessen Fraktionierung die Hauptmenge bei 107—116°/0.1 mm farblos überging. Vor- und Nachlauf waren auch bei wiederholter Destillation gelb gefärbt. Das ungesättigte Keton (III,4) krystallisiert aus Äther-Petroläther in Nadeln vom Schmp. 73°.

6.918 mg Sbst.: 21.23 mg CO₂, 4.33 mg H₂O.

C₁₂H₁₂O. Ber. C 83.67, H 7.03. Gef. C 83.70, H 7.00.

Das Semicarbazon bildet gelbe Krystalle, Schmp. 203°.

6.356 mg Sbst.: 15.84 mg CO₂, 3.78 mg H₂O.

C₁₃H₁₅ON₃. Ber. C 68.08, H 6.60. Gef. C 67.97, H 6.65.

⁷⁾ E. M. Kotchergine, Bull. Soc. chim. France [4] **43**, 573 [1928].

1-Phenyl-5-methyl-cyclopentanon-(3) (IV,4).

Aus dem ungesättigten Keton (III,4) durch katalytische Hydrierung. Farbloses Öl, Sdp._{0,3} 100—104°.

6.186 mg Sbst.: 18.76 mg CO₂, 4.47 mg H₂O.

C₁₂H₁₄O. Ber. C 82.71, H 8.10. Gef. C 82.71, H 8.09.

Das Semicarbazon krystallisierte farblos aus Alkohol, Schmp. 162°.

4.762 mg Sbst.: 11.665 mg CO₂, 3.160 mg H₂O.

C₁₃H₁₇ON₃. Ber. C 67.48, H 7.41. Gef. C 66.81, H 7.43.

Umsetzung von 1-Phenyl-cyclopentanon-(3) mit Natrium und Chloressigester.

1-Phenyl-cyclopentanon-(3), erhalten durch katalytische Hydrierung von 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) neben Phenyl-cyclopentan, wurde in etwa 100 ccm flüssigem Ammoniak gelöst und eine Lösung von 1.2 g Natrium in 100 ccm Ammoniak zugegeben. Die blaue Farbe verschwand bald, und die Natriumverbindung fiel als gelbes Öl aus. Nach völligem Verdampfen des Ammoniaks wurde der Rückstand in Äther aufgenommen und mit einem Überschuß Chloressigester (20 g) versetzt, 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht, danach abgekühlt und mit verd. Salzsäure und Wasser ausgeschüttelt. Die neutralen Anteile wurden nach dem Vertreiben des Chlor-essigesters unter 0.4 mm fraktioniert. Dabei wurde neben 3 g Ausgangsmaterial 4.5 g eines Öls erhalten, Sdp._{0,4} 184°, das beim Stehenlassen krystallisierte. Nach dem Umkrystallisieren aus Aceton-Petroläther derbe Prismen vom Schmp. 113—114°, die statt des erwarteten Esters das Phenyl-cyclopentyliden-phenyl-cyclopentanon darstellen.

6.210 mg Sbst.: 19.89 mg CO₂, 4.08 mg H₂O.

C₂₂H₂₂O. Ber. C 87.36, H 7.35. Gef. C 87.36, H 7.35.

ω-Brom-β-naphthophenon.

85 g β-Naphthophenon wurden in 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und allmählich mit 82 g Brom in 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Nach 2-stdg. Stehenlassen wurde zur Entfernung von Bromwasserstoff Luft hindurchgesaugt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Äther versetzt, wobei er krystallisierte. Nach dem Absaugen und Waschen mit wenig Äther war das Bromid zur weiteren Verarbeitung genügend rein. Aus den Äthermutterlaugen konnte noch mehr Bromid gewonnen werden, u. U. durch Destillation im Vak. (Sdp.₁ 160°). Ausbeute etwa 85%. Rein wird es durch Umkrystallisation aus Schwefelkohlenstoff erhalten, Schmp. 81° (Lit.⁸) Schmp. 82.5—83.5°).

1-Naphthyl-cyclopenten-(1)-on-(3) (VII, R = H).

22.5 g Acetessigester, 4 g Natrium und 43 g ω-Brom-β-naphthophenon lieferten 48 g rohen β-Naphthacyl-acetessigesters, der bald krystallin erstarrte. Eine Probe wurde aus Methanol und aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert; rhombische Platten, Schmp. 64—65°.

11.785 mg Sbst.: 31.34 mg CO₂, 6.15 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₄. Ber. C 72.46, H 6.07. Gef. C 72.53, H 6.18.

⁸) J. Rabcewicz-Zubkowski, C. 1929 II, 2775.

Bei der Cyclisierung wurde ein Gemisch erhalten, das durch fraktionierte Destillation und Krystallisation getrennt wurde. Der niedrig schmelzende Anteil war das Cyclopentanonol (VI, R = H). Schmp. 83—84°.

3.973 mg Sbst.: 11.58 mg CO₂, 2.29 mg H₂O.

C₁₅H₁₄O₂. Ber. C 79.61, H 6.24. Gef. C 79.49, H 6.45.

Der höher schmelzende Anteil stellte das ungesättigte Keton VII (R = H) dar; aus Aceton-Petroläther Blättchen vom Schmp. 126—127°.

2.427 mg Sbst.: 7.71 mg CO₂, 1.25 mg H₂O.

C₁₅H₁₂O. Ber. C 86.50, H 5.81. Gef. C 86.65, H 5.76.

Das Semicarbazon krystallisiert aus Alkohol in farblosen Blättchen, die am Licht orange werden und in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Schmp. 244° (Zers.).

4.935 mg Sbst.: 0.681 ccm N₂ (24°, 755 mm).

C₁₆H₁₅ON₃. Ber. N 15.84. Gef. N 15.76.

1-Naphthyl-cyclopentanon-(3) (VIII, R = H).

Durch katalytische Hydrierung mit Palladium auf Bariumsulfat. Sdp._{0,2} 150—153°; aus Äther-Petroläther Drusen, Schmp. 61°.

3.433 mg Sbst.: 10.76 mg CO₂, 2.06 mg H₂O.

C₁₅H₁₄O. Ber. C 85.67, H 6.71. Gef. C 85.48, H 6.71.

Das Semicarbazon krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadelchen vom Schmp. 196—197°.

4.715 mg Sbst.: 0.661 ccm N₂ (24°, 753 mm).

C₁₆H₁₇ON₃. Ber. N 15.72. Gef. N 15.96.

Durch Umsetzung mit Benzaldehyd und einem Tropfen Natronlauge entstand die Dibenzalverbindung; aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert, bildete sie glänzende gelbe Nadeln, Schmp. 211—212°.

6.017 mg Sbst.: 19.87 mg CO₂, 3.15 mg H₂O.

C₂₉H₂₂O. Ber. C 90.11, H 5.75. Gef. C 90.07, H 5.86.

1-β-Naphthyl-2-methyl-cyclopenten-(1)-on-(3) (VII, R = CH₃).

41.1 g Propionyl-essigester, 6.7 g Natrium und 70 g ω-Brom-β-naphthophenon ergaben 90 g rohen Naphthacyl-propionyl-essigester (V, R = CH₃), der beim Stehenlassen krystallisierte. Eine Probe wurde aus Methanol und dann Petroläther umkrystallisiert, Schmp. 70—71°.

5.754 mg Sbst.: 15.40 mg CO₂, 3.33 mg H₂O.

C₁₉H₂₀O₄. Ber. C 73.03, H 6.47. Gef. C 73.00, H 6.48.

Bei der Aufarbeitung dieses Esters wurden regelmäßig geringe Mengen (etwa 2—3%) farbloser Krystalle erhalten, die durch ihre Unlöslichkeit in Äther leicht isoliert werden konnten. Aus Chloroform-Alkohol Nadelchen vom Schmp. 209—214°. Auf Grund der Analysenergebnisse wurde ihm die Formel C₃₄H₂₈O₆ zuerteilt (IX).

5.039, 5.610 mg Sbst.: 14.195, 15.81 mg CO₂, 2.280, 2.68 mg H₂O. — 0.380 mg Sbst. in 6.969 mg Campher (K = 39.62): Δ = 3.92°.

C₃₄H₂₈O₆. Ber. C 76.69, H 5.26, Mol.-Gew. 532.

Gef. „ 76.83, 76.87, „ 5.06, 5.34, „ 551.

Aus 90 g Ester V (R = CH₃) wurden 47 g ungesättigtes Keton VII (R = CH₃) (73% d. Th.) erhalten. Aus Alkohol krystallisierte es in Nadeln, Schmp. 128—129°.

7.216 mg Sbst.: 22.86 mg CO₂, 4.12 mg H₂O.

C₁₆H₁₄O. Ber. C 86.44, H 6.35. Gef. C 86.40, H 6.39.

1- β -Naphthyl-2-methyl-cyclopentanon-(3) (VIII, R = CH₃).

Durch katalytische Hydrierung des ungesättigten Ketons VII (R = CH₃) mit Palladium bei 40°. Nadeln aus Methanol, Schmp. 84.5°.

10.38 mg Sbst.: 32.59 mg CO₂, 6.71 mg H₂O.

C₁₆H₁₆O. Ber. C 85.66, H 7.20. Gef. C 85.63, H 7.23.

Das Semicarbazon bildet, aus viel Alkohol umkrystallisiert, verfilzte Nadelchen, Schmp. 213—214°.

7.181 mg Sbst.: 19.04 mg CO₂, 4.40 mg H₂O.

C₁₇H₁₉ON₃. Ber. C 72.55, H 6.83. Gef. C 72.32, H 6.86.

Bei einem — vermutlich ungenügend erhitzten — Cyclisierungsansatz wurde nach der Destillation in der Hauptmenge der Furancarbonsäure-ester X erhalten; aus Methanol Nadeln, Schmp. 61—52°.

5.144 mg Sbst.: 14.68 mg CO₂, 2.84 mg H₂O.

C₁₉H₁₈O₃. Ber. C 77.50, H 6.18. Gef. C 77.83, H 6.18.

Durch Verseifen mit methylalkohol. Kalilauge — gegen Kochen in wäßriger Natronlauge ist der Ester beständig — wird die Furancarbonsäure X (R = H) erhalten; aus Äther-Petroläther Nadeln vom Schmp. 196°.

7.171 mg Sbst.: 20.15 mg CO₂, 3.43 mg H₂O.

C₁₇H₁₄O₃. Ber. C 76.66, H 5.30. Gef. C 76.64, H 5.35.

Versuche zur Cyclisation von Tetralon-(1)-yl-(2)-acetessig-ester (XI)⁹⁾.

160 g Acetessigester, 23 g Natrium und 225 g Bromtetralon¹⁰⁾ ergaben 171 g Rohester, der nicht erstarrte. Beim Erwärmen mit Alkali färbte er sich bald dunkel und ging in Lösung. Nach üblicher Verarbeitung konnte kein Neutralteil erhalten werden. Aus der alkalischen Lösung fiel beim Ansäuern eine Säure in roten Flocken aus, die nicht untersucht wurde.

Bei der Destillation, wie auch beim Kochen mit Salzsäure (1:1) ging der Rohester in das entsprechende Furanderivat, den 2-Methyl-4,5-dihydro-6,7-benzo-cumaron-carbonsäure-(3)-ester (XIII) über; Sdp. 152°/0.4 mm. Durch Verseifen mit methylalkohol. Kalilauge wurde die freie Säure erhalten; aus Essigester farblose Nadeln, Schmp. 225—226°.

8.500 mg Sbst.: 22.95 mg CO₂, 4.06 mg H₂O.

C₁₄H₁₂O₃. Ber. C 73.65, H 5.30. Gef. C 73.64, H 5.34.

Zu einer in Eisessig gelösten Probe des Rohesters wurde eine Lösung von Ammoniak in überschüss. Essigsäure zugefügt, 1/2 Min. aufgekocht, mit verd. Schwefelsäure versetzt und nochmals aufgekocht. Beim Abkühlen schied sich eine reichliche Krystallisation des 2-Methyl-4,5-dihydro-6,7-benzo-indol-carbonsäure-(3)-esters (XIV) ab. Aus Methanol derbe Prismen, Schmp. 156—157°.

4.980 mg Sbst.: 13.76 mg CO₂, 2.94 mg H₂O. — 3.224 mg Sbst.: 0.151 ccm N₂ (24.5°, 751 mm).

C₁₆H₁₇O₂N. Ber. C 75.26, H 6.70, N 5.49. Gef. C 75.36, H 6.61, N 5.32.

⁹⁾ Den HHrn. H. Knauber u. F. Kübler danke ich für die Ausführung dieser Versuche.

¹⁰⁾ H. Bergs, B. 63, 1293 [1930].