

spaltung von Äthylbromid, das in einer eisgekühlten Vorlage aufgefangen und für sich rektifiziert wurde: Sdp. 38–40°. Ausb. 105 g (nahezu 100% d.Th., bez. auf vorhand. Brom).

Nach beendeter Reaktion lieferte der Kolbeninhalt zwischen 180–240°/760 Torr 60 g eines wasserklaren Öles. Der Kolbenrückstand war vollständig verharzt. Das Öl wurde in Äther mit Sodalösung geschüttelt, gereinigt und getrocknet. Nach dem Verdunsten wurde das zurückgebliebene Öl fraktioniert. Nach einem größeren Vorlauf ging der Pyranoncarbonsäureester V bei 235–242° als farblose, wasserklare, leichtbewegliche Flüssigkeit über. d_{20}^{25} 1.0366, n_D^{25} 1.4330.

$C_{18}H_{12}O_4$ (172.2) Ber. C 55.75 H 7.03 Gef. C 55.40 H 7.49

Mol.-Gew. (Verseif.-Zahl) Gef. 172 (für Dicarbonsäure)

Der Ester reduziert ammoniakal. Silbersalzlösung beim Kochen, zeigt aber keinen Verbrauch bei der Oximtitration.

Einwirkung äquimolarer Mengen Eisen auf α -Brom-adipinsäure-diäthylester: 56.2 g reiner α -Brom-adipinsäure-diäthylester wurden mit 11 g reinem Eisenpulver, das vorher in der Wärme mit Jod angeätzt wurde, versetzt und vorsichtig mit freier Flamme erwärmt. Bei der sofort beginnenden und bereits nach 15–20 Min. beendeten Reaktion wurde ein leicht flüchtiger Bestandteil gesondert in einer eisgekühlten Vorlage kondensiert und als Äthylbromid identifiziert. Ausb. 6 g (ca. 30% d.Th.). Aus dem erhaltenen, zähen klebrigen Rückstand konnten nach der unter Kühlung erfolgten Zersetzung mit verd. Schwefelsäure und der üblichen Aufarbeitung mittels Vak.-Destillation bei 127–128°/13 Torr 20 g Adipinsäure-diäthylester als wasserklare Flüssigkeit isoliert werden (50% d.Th.). d_4^{18} 1.0085, n_D^{18} 1.4273. Die Verseifung lieferte Adipinsäure (Mischschmelzpunkt).

Butan-tricarbonsäure-(1.1.4)-triäthylester (VI): Wie vorstehend wurden 56.2 g α -Brom-adipinsäure-diäthylester, diesmal in einer Rührapparatur, mit 10 g angeätztem Eisenpulver zur Reaktion gebracht, nach ca. 20 Min. abgekühlt und die Eisenverbindung portionsweise mit einer absol.-äther. Lösung von 24 g Chlorameisensäure-äthylester unter Rühren auf dem Wasserbad ca. 2 Stdn. umgesetzt. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch in eisgekühlte verd. Schwefelsäure eingetragen, zwecks besserer Trennung noch etwas Äther hinzugegeben, die ätherische Schicht abgetrennt, gereinigt, der Äther verdampft und der Rückstand destilliert. Nach einem großen Vorlauf gingen bei 154–156°/7 Torr 13 g Butan-tricarbonsäure-(1.1.4)-triäthylester als wasserklares Öl über (24% d.Th.). Der Kolbenrückstand war völlig verharzt. d_4^{18} 1.0621, n_D^{18} 1.4391.

$C_{13}H_{22}O_6$ (274.3) Ber. C 56.89 H 8.05 Gef. C 57.05 H 7.83

Die Verseifung ergab nach der Decarboxylierung Adipinsäure.

55. Wilhelm Treibs, Roland Mayer und Maria Madejski: Synthesen mit Dicarbonsäuren, VIII. Mitteil.*): Einige Derivate des Cyclopentanon-*o*-carbonsäureesters**)

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Leipzig]

(Eingegangen am 3. Januar 1954)

Über die Alkalisalze des Cyclopentanon-*o*-carbonsäureesters werden für Ringschlüsse geeignete Substitutionsprodukte synthetisiert. Des weiteren wird die Einwirkung von Benzylamin auf Cyclopentanon-*o*-carbonsäureester untersucht.

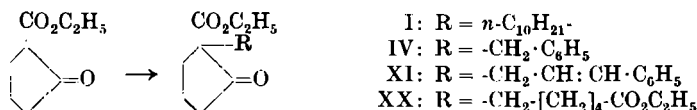
Der Cyclopentanon-*o*-carbonsäureester ist heute durch die in unbegrenzter Menge zur Verfügung stehende Adipinsäure leicht zugänglich. Er läßt sich aus

*) VII. Mitteil.: R. Mayer u. W. Treibs, Chem. Ber. 87, 349 [1954], voranstehend.

***) Diplomarb. Maria Madejski, Univ. Leipzig, 1953.

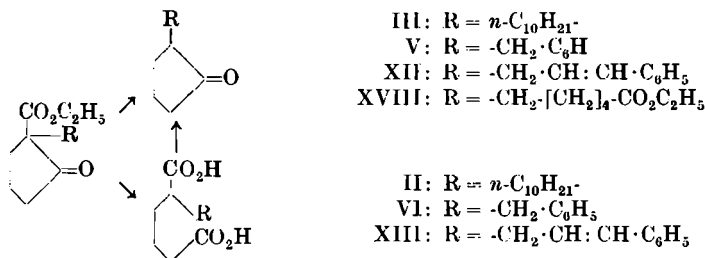
Adipinsäureester mittels der von W. Dieckmann¹⁾ angegebenen und von P. S. Pinkney²⁾ verbesserten Esterkondensation in 80-proz. Ausbeute darstellen.

In der IV. Mitteil. hatten W. Treibs und R. Mayer³⁾ über Kondensationsreaktionen der Alkali-Verbindung des Cyclopentanon-*o*-carbonsäureesters mit halogenierten Dicarbonsäuren berichtet. Diese Versuche wurden mit anderen Halogeniden fortgesetzt.



Die entstandenen Kondensationsprodukte sind teilweise Ausgangsmaterialien für Ringschlüsse am Cyclopentan-System und u. a. geeignet zur Synthese von Azulenen, über die an anderer Stelle berichtet werden wird.

Zunächst untersuchten wir die Einwirkung von *n*-Decylbromid auf die Alkaliverbindungen des Cyclopentanon-*o*-carbonsäure-äthylesters. Während Kondensationen mit der Natriumverbindung träge verliefen, gelang es, bei Verwendung des Kaliumsalzes nach 10stdg. Erhitzen in Xylol mit 50-proz. Ausbeute das unbekannte 1-Carbäthoxy-1-*n*-decyl-cyclopentanon-(2) (I) zu isolieren. Diese β -Ketoester sind normalerweise, wie der Cyclopentanon-*o*-carbonester selbst, der Keton- und Säurespaltung zugänglich.



Das *n*-Decyl-Derivat (I) verhielt sich jedoch beim Versuch einer Keton-Spaltung äußerst stabil. So entstanden nach 4tägigem Kochen mit 20-proz. Salzsäure aus 17 g Ausgangssubstanz nur 2 g Keton. Dagegen bildete sich beim alkalischen Verseifen unter Säurespaltung sofort eine α -[*n*-Decyl]-adipinsäure (II) vom Schmp. 83°. Beim langsamen Destillieren dieser Säure unter gewöhnlichem Druck schließt sich der Ring wieder unter Bildung des 1-*n*-Decyl-cyclopentanons-(2) (III). Es gelingt also hier, eine indirekte Keton-Spaltung durchzuführen, indem man zunächst den Ring mittels der Säurespaltung öffnet und dann thermisch wieder schließt. Dieser Umweg ist nur bei langkettig substituierten Derivaten des Cyclopentanon-*o*-carbonsäureesters erforderlich.

Nach D. A. Duff und C. K. Ingold⁴⁾ entsteht bei der in der Wärme erfolgten Einwirkung von Benzylchlorid auf die Alkaliverbindung des Cyclopentanon-*o*-carbonsäureesters sofort unter Ringaufspaltung der α -Benzyl-adipin-

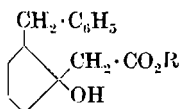
¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 103 [1894].

²⁾ Org. Syntheses 17, 30 [1937].

³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 85, 615 [1952].

⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 1934, 87.

säure-diester. Nach unseren Erfahrungen kann man diese Spaltung folgendermaßen vermeiden und das Primärprodukt der Kondensation fassen: An Stelle des Benzylchlorids verwendet man Benzylbromid, das zunächst ca. 4 Stdn. bei Zimmertemperatur und danach 2–3 Stdn. bei 50° mit dem Kaliumsalz des Cyclopentanon-*o*-carbonsäureesters zur Reaktion gebracht wird. Nach der Aufarbeitung des Gemisches lassen sich 55% des 1-Benzyl-1-carbäthoxycyclopentanons-(2) (IV) isolieren. Unter den Bedingungen einer Keton-Spaltung geht dieser Ester glatt in das schon bekannte 1-Benzyl-cyclopentanon-(2) (V) und nach der alkalischen Verseifung unter Säurespaltung in die ebenfalls schon beschriebene⁴⁾ α -Benzyl-adipinsäure (VI) über. Das 1-Benzyl-cyclopentanon-(2) (V) ist als Keton mit Bromessigester und Zink der Reformatzki-Reaktion zugänglich.



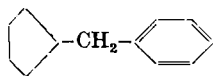
VII: R = C₂H₅

VIII: R = H

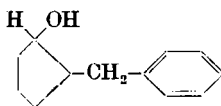
Die in Benzol-Lösung spontan ablaufende Reaktion ergibt in 80-proz. Ausbeute nach der Zersetzung der Metallverbindung den bei 150–155°/4 Torr destillierenden, wasser-

klaren, öligen 1-Benzyl-2-oxy-cyclopentan-essigsäure-(2)-äthylester (VII), der beständig ist und während des Destillierens kein Wasser abspaltet. Durch Verseifen entsteht daraus, wie aus Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ersichtlich ist, die 1-Benzyl-2-oxy-cyclopentan-essigsäure-(2) (VIII), die nach 2monatigem Aufbewahren noch nicht kristallisierte.

Die Carbonylgruppe des Benzyl-cyclopentanons (V) läßt sich nach Clemmensen reduzieren. Das dabei in 40-proz. Ausbeute entstehende, bei 104 bis 105°/2 Torr siedende, Benzyl-cyclopentan (IX) C₁₂H₁₆ war schon von N. D.



IX



X

Zelinsky und J. N. Titz⁵⁾ als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Benzylchlorid und Cyclopentylechlorid erhalten worden. Da sich das nicht umgesetzte Ausgangsprodukt bei der Clemmensen-Reduktion zurückgewinnen läßt, weist das von uns gewählte Verfahren zur Darstellung des Benzylcyclopentans (IX) in bezug auf Ausbeute und Reinheit des Endproduktes wesentliche Vorteile auf.

Von großem Interesse war die Reduktion der Carbonylgruppe des Benzyl-cyclopentanons (V) zur Alkohol-Gruppe.

Wir versuchten sie durch katalytische Druckhydrierung unter Verwendung von Raney-Nickel zu erreichen, mußten aber feststellen, daß dabei der aromatische Kern mehr oder weniger mithydriert wurde und eine Trennung der entstandenen Produkte nicht leicht möglich war.

Erst nach Anwendung eines Kupfer-Chromoxyd-Katalysators konnte das 1-Benzyl-cyclopentanol-(2) (X) isoliert werden. Diese bisher nicht beschriebene Verbindung läßt sich bei 195–198°/14 Torr ohne Wasserabspaltung destillieren.

Ungesättigte Reste können an den Cyclopentanon-*o*-carbonsäureester besonders glatt angefügt werden. So ließen wir Cinnamylbromid⁶⁾, während

⁵⁾ C. 1931 I, 1109.

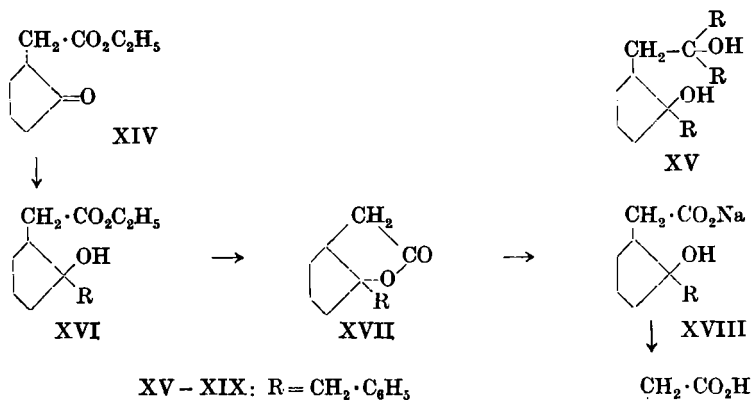
⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 279 [1925].

10 Stdn. in Xylol mit der Natriumverbindung des Cyclopentanon-*o*-carbonsäureesters reagieren. Dabei bildet sich in guter Rohausbeute das 1-Carbäthoxy-1-cinnamyl-cyclopentanon-(2) (XI).

Die Reinausbeute lag dagegen nur bei 60%, da ein Teil des Produktes während der Destillation verharzte. Die gleiche Polymerisationsbereitschaft zeigte auch die analysenreine Substanz, die sich nach einiger Zeit stark verfärbte.

Der Ester XI läßt sich mit 35-proz. Salzsäure durch 10stdg. Kochen in das 1-Cinnamyl-cyclopentanon-(2) (XII) überführen und ergibt bei der alkalischen Verseifung unter Ringaufspaltung die α -Cinnamyl-adipinsäure (XIII). Destilliert man diese Säure bei Anwesenheit von Bariumoxyd, so bildet sich ebenfalls das 1-Cinnamyl-cyclopentanon-(2) (XII), doch mit geringerer Ausbeute.

Ferner untersuchten wir Kondensationen unter Verwendung von halogenierten Säureestern. Während J. W. Baker⁷⁾ das Kondensationsprodukt des Cyclopentanon-*o*-carbonsäureesters mit Brombernsteinsäurediester beschrieb, isolierten wir³⁾ 1952 das Reaktionsprodukt mit α -Bromadipinsäure-diäthylester. Nach A. Kötze⁸⁾ bildet sich aus Bromessigester und dem Natriumsalz des Cyclopentanon-*o*-carbonsäureesters nach anschließender Ketonspaltung der Cyclopentanon-(2)-essigsäure-(1)-äthylester (XIV). Zunächst nach dieser Methode, dann unter Verwendung des analog reagierenden Chloressigesters stellten wir eine größere Menge des Esters XIV her und setzten ihn mit Benzylmagnesiumbromid um. Normalerweise wird dabei neben der Ketogruppe, wenn auch langsamer, die Carboxygruppe angegriffen. So bildet



sich bei Anwendung eines Überschusses von Benzylmagnesiumbromid neben wenig Dibenzyl in guter Ausbeute das 1- $[\beta$ -Oxy- β - β -dibenzyl-äthyl]-2-oxy-2-benzylcyclopentan (XV).

Arbeitet man aber unter Kühlung mit äquivalenten Mengen, so läßt sich neben obiger Verbindung der ölige, schwer bewegliche [2-Oxy-2-benzylcyclopentyl-(1)]-essigsäure-äthylester (XVI) abfangen. Die freie Säure ist in mineralaurer Lösung infolge Lactonisierung nicht beständig und deshalb für

⁷⁾ J. chem. Soc. [London] 1931, 1546.

⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. 350, 235 [1906].

Ringschlüsse ungeeignet. Der Lactonring des in guter Ausbeute erhältlichen Lactons XVII läßt sich mit Natronlauge zum Natriumsalz der [2-Oxy-2-benzyl-cyclopentyl-(1)]-essigsäure (XVIII) öffnen. Dieses Salz wurde mit Dimethylsulfat zur [2-Methoxy-2-benzyl-cyclopentyl-(1)]-essigsäure (XIX) veräthert, die nunmehr einem Ringschluß zugänglich ist.

Des weiteren verwandten wir an Stelle des Bromessigesters den ω -Chlor-capronsäure-äthylester als Halogenid. Da für diese Verbindung kaum eine größere Reaktionsfähigkeit als für das Decylbromid zu erwarten war, wurde gleich die Kaliumverbindung des Cyclopentanon-*o*-carbonsäure-äthylesters eingesetzt. Die Ausbeuten an ω -[1-Carbäthoxy-2-oxo-cyclopentyl-(1)]-capronsäure-äthylester (XX) waren erstaunlich niedrig, ließen sich aber durch Anwendung des ω -Brom-capronsäure-äthylesters um ca. 15% steigern.

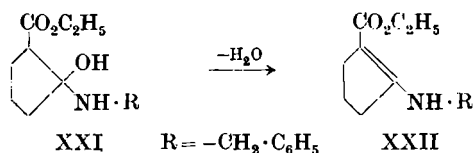
Zur Darstellung dieses Esters übertrugen wir die 1952 von G. Nischk und E. Müller⁹⁾ für die Synthese des ω -Chloresters vorgeschlagene Methode der Nitrosierung des Caprolactams in stark salzsaure Lösung, indem wir mit Bromwasserstoff in absol. Alkohol arbeiteten und direkt den ω -Brom-capronsäure-äthylester isolieren konnten.

Das weitere Ziel, nach der Clemmensen-Reduktion des Esters XX ein Spiron zu erhalten, scheiterte an der Empfindlichkeit der ringständigen Carboxygruppe, die bisher bei allen Reduktionen decarboxylierte.

Schließlich untersuchten wir noch die Einwirkung von Benzylamin auf Cyclopentanon-*o*-carbonsäureester.

Schon wiederholt sind andere aromatische Amine mit diesem Ester in Reaktion gebracht worden. So konnten B. K. Blount, W. H. Perkin und S. G. P. Plant¹⁰⁾ mit Anilin an den Fünfring des Cyclopentanon-*o*-carbonsäureesters einen stickstoffhaltigen 6-Ring ankondensieren. Mit Benzylamin müßten so heterocyclische 5-7-Ring-Systeme entstehen, obwohl infolge der größeren Basizität des Benzylamins gegenüber dem Anilin keine völlige Analogie zu erwarten war.

Wie unsere Versuche ergaben, wird bei der Einwirkung von Benzylamin auf Cyclopentanon-*o*-carbonsäureester normalerweise sowohl die Keto- als auch die Estergruppe angegriffen. Arbeitet man unter Kühlung mit äquimolaren Mengen Benzylamin und Cyclopentanon-*o*-carbonsäureester, so bildet sich augenblicklich ein weißer Niederschlag vom Schmp. 56–57°. Das entstandene Produkt erwies sich als ein Aldehydammoniak, als 2-Oxy-2-benzylamino-cyclopentan-carbonsäure-(1)-äthylester (XXI).



In wäßrigem Alkohol zerfällt diese Substanz unter Rückbildung von Benzylamin und Cyclopentanon-*o*-carbonsäureester. Während sie aus 40° warmem Benzol umkristallisiert werden kann, spaltet sie bei 70–71° spontan Wasser

⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. 576, 234 [1952].

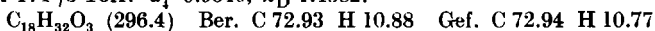
¹⁰⁾ J. chem. Soc. [London] 1929, 1975–1987.

ab und geht in ein nach wenigen Tagen in farblosen Nadeln (Schmp. 26–27°) kristallisierendes Öl über. Die gleiche Verbindung XXII erhielten wir, als wir das Additionsprodukt XXI einige Tage im Exsiccator über Calciumchlorid trockneten. Die nach kurzer Zeit wieder flüssig gewordene Substanz kristallisierte schließlich. Der nach beiden Verfahren erhaltene 2-Benzylamino-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester (XXII) ist unlöslich in Wasser, ohne Zerfall löslich in Alkohol und ca. 15 Sek. beständig gegen Eisen(III)-chlorid.

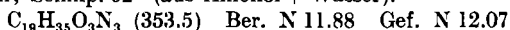
Über Cyclisierungen einiger der beschriebenen Verbindungen aus Cyclopentanon-*o*-carbonsäureester, insbesondere zu Azulenen, werden wir demnächst berichten.

Beschreibung der Versuche

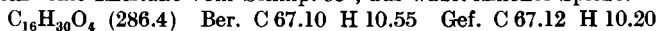
1-Carbäthoxy-1-*n*-decyl-cyclopentanon-(2) (I): 15 g Kalium werden in 200 ccm siedendem Xylol, das vorher über Natrium destilliert worden ist, suspendiert. Beim langsamen Eintropfen von 65 g Cyclopentanon-*o*-carbonsäure-äthylester bildet sich unter anfangs heftiger Reaktion und starker Wärmeentwicklung das Kaliumsalz. Nach etwa 1½ bis 2 Stdn. gibt man 85 g Decylbromid hinzu und erhitzt 10 Stdn. im Ölbad zum Sieden. Das vorher klumpige Kaliumsalz geht unter Ausscheidung fein verteilten Kaliumbromids in Lösung. Nach Absaugen des Kaliumbromids wird die Xylollösung mit Sodalösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Xylol i. Vak. entfernt; der Rückstand wird an der Ölpumpe destilliert. Nach einem geringen Vorlauf von unveränderter Ausgangssubstanz geht das Reaktionsprodukt bei etwa 170–190°/3 Torr über; Ausb. 70 g (61% d.Th.). Nach zweimaligem Fraktionieren siedet es bei 174°/3 Torr. d_4^{20} 0.9540, n_D^{20} 1.4582.



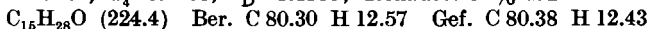
Semicarbazon, Schmp. 92° (aus Alkohol + Wasser).



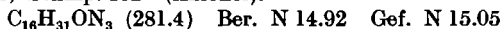
α -*n*-Decyl-adipinsäure (II): 1-Carbäthoxy-1-decyl-cyclopentanon-(2) (I) wird mit überschüss. 20-proz. Natronlauge verseift. Nach ungefähr 1 Stde. ist das Öl vollständig in Lösung gegangen. Die freie Säure, die nach dem Ansäuern der erkalteten Lösung mit Salzsäure zunächst als Öl ausfällt, erstarrt nach einigem Stehen und wird abfiltriert. Ausb. 80–85%. Die Säure bildet, aus Benzol-Cyclohexan-Gemisch umkristallisiert, sehr feine Kristalle vom Schmp. 83°, aus wäbr. Alkohol Spieße.



1-*n*-Decyl-cyclopentanon-(2) (III): 25 g α -Decyl-adipinsäure (II) werden bei gewöhnlichem Druck sehr langsam destilliert. Das Destillat wird in Äther aufgenommen, mit Soda geschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der flüssige Ätherrückstand geht zwischen 162–170°/11 Torr, die analysenreine Substanz bei 137°/3 Torr über; d_4^{20} 0.8835, $n_D^{19.5}$ 1.4560; Rohausb. 84% d.Theorie.



Semicarbazon, Schmp. 182° (Alkohol).



1-Benzyl-1-carbäthoxy-cyclopentanon-(2) (IV): ½ Mol der in der oben beschriebenen Weise erhaltenen Kaliumverbindung des Cyclopentanon-*o*-carbonsäure-äthylesters wird unter Kühlung vorsichtig mit ½ Mol Benzylbromid versetzt, das Gemisch 1 Stde. bei ca. 0°, dann ca. 3 Stdn. bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen und danach 3 Stdn. auf 50° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird wie üblich aufgearbeitet und fraktioniert. Nach einem großen Vorlauf gehen bei 154–155°/1 Torr 128 g des Esters IV als blaßgelbe ölige Flüssigkeit über (Ausb. ca. 55% d.Th.). Der Ester läßt sich nur unter gutem Vak. destillieren, anderenfalls tritt merkliche Zersetzung ein.

1-Benzyl-cyclopentanon-(2) (V): Durch 8stdg. Kochen von 24.6 g 1-Benzyl-1-carbäthoxy-cyclopentanon-(2) (IV) mit konz. Salzsäure unter Rückfluß Nach

Verdünnen mit Wasser und Ausäthern destilliert das Keton V als wasserklares fast farbloses Öl bei 120–121°/3 Torr; Ausb. 14.7 g (84% d.Th.).

Mol.-Gew. Ber. 174.1 Gef. 168 (Oximitrat.)

α -Benzyl-adipinsäure (VI): 24.6 g 1-Benzyl-1-carbäthoxy-cyclopentanon-(2) (IV) werden mit 10-proz. Natronlauge 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht, die abgekühlte Lösung zur Entfernung von Harzen und nicht umgesetzten Ausgangsester kräftig ausgeäthert und die alkalische, fast farblose Lösung mit Salzsäure angesäuert. Die sich sofort abscheidende α -Benzyl-adipinsäure schmilzt bei 116–117°; Ausb. ca. 90% d.Theorie.

$C_{13}H_{16}O_4$ (236.3) Ber. C 66.08 H 6.83 Gef. C 59.81 H 6.72

1-Benzyl-2-oxy-cyclopentan-essigsäure-(2)-äthylester (VII): Eine Mischung von 52 g 1-Benzyl-cyclopentanon-(2) (V) und 50 g Bromessigsäure-äthylester wird mit 19 g reinen mit Jod angeätzten Zinkflocken versetzt und schnell ungefähr das gleiche Volumen absol. Benzol zugegeben. Die sofort beginnende Reaktion muß anfänglich durch starke Außenkühlung gemäßigt werden und ist bereits nach 10 Min. beendet. Nach 30 Min. Erwärmen auf dem Wasserbad wird nach dem Erkalten mit eisgekühlter verd. Schwefelsäure zersetzt. Der Rohester VII destilliert ohne Wasserabspaltung nach einem größeren Vorlauf bei 148–159°/4 Torr und rektifiziert bei 152–155°/3 Torr fast farblos.

$C_{16}H_{22}O_3$ (262.3) Ber. C 73.25 H 8.44 Gef. C 72.98 H 8.53

1-Benzyl-2-oxy-cyclopentan-essigsäure-(2) (VIII): Durch 7stdg. Verseifen des Äthylesters VII mit 2 n alkohol. Kalilauge. Aufarbeitung wie bei der α -Benzyl-adipinsäure (VI) angegeben. Viskoses, blaßgelbes Öl, das trotz 2 Mon. langem Aufbewahren und mehrfacher Reinigung nicht kristallisierte.

$C_{14}H_{18}O_3$ (234.3) Ber. C 71.77 H 7.74 Gef. C 72.01 H 7.54 Mol.-Gew. (Titrat.) Gef. 231

Benzyl-cyclopentan (IX): 17.4 g 1-Benzyl-cyclopentanon-(2) (V) werden mit amalgamiertem Zink und 20-proz. Salzsäure unter Rühren 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und zur besseren Lösung 10 ccm Äthanol hinzugegeben. Nach jeweils 1 Stde. wird die verbrauchte Säure durch Zugabe von 3 ccm konz. Salzsäure ersetzt. Das entstandene Gemisch trennt man durch Wasserdampf- und anschließende fraktionierte Destillation. Ausb. 6.4 g (40% d.Th.). Sdp.₇₅₅ 230–234°, Sdp.₂ 104–105°. d_4^{18} 0.9340, n_D^{18} 1.5209.

$C_{12}H_{16}$ (160.3) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.74 H 9.75

1-Benzyl-cyclopentanol-(2) (X): 52.2 g 1-Benzyl-cyclopentanon-(2) (V) werden mit 70 ccm Dioxan und 2 g eines nach H. Adkins und R. Connor¹¹⁾ erhaltenen Kupfer-Chromoxyd-Katalysators versetzt und 4 Stdn. bei 160° in einem Schüttelautoklaven hydriert. Anfangsdruck 155 Atm. Nach dem Erkalten wird die Lösung filtriert und aufgearbeitet. Der Alkohol X siedete zwischen 195–198°/14 Torr. Ausb. nahezu quantitativ (49.3 g).

$C_{12}H_{18}O$ (176.3) Ber. C 81.77 H 9.15 Gef. C 82.00 H 8.97

1-Carbäthoxy-1-cinnamyl-cyclopentanon-(2) (XI): Zu 17 g Natrium, in 300 ccm absol. Xylol suspendiert, läßt man 116 g 1-Carbäthoxy-cyclopentanon-(2) zutropfen. Nach erfolgter Umsetzung setzt man 136 g Cinnamylbromid hinzu. Das Gemisch wird 10 Stdn. auf dem Ölbad zum Sieden erhitzt. Nach der schon beschriebenen Aufarbeitung können aus dem Reaktionsgemisch 121 g (60% d.Th.) eines angenehm riechenden Öles herausdestilliert werden. Daneben verharzen etwa 20% bei der Destillation zu einer dunkelbraunen Masse, die bei Zimmertemperatur glasig erstarrt. Sdp.₃ 178 bis 181°; d_4^{20} 1.0869, n_D^{18} 1.5411.

$C_{17}H_{20}O_3$ (272.3) Ber. C 74.99 H 7.38 Gef. C 75.23 H 7.52

Semicarbazon, Schmp. 129° (Benzol-Cyclohexan).

$C_{18}H_{23}O_3N_3$ (329.4) Ber. N 12.75 Gef. N 12.97

1-Cinnamyl-cyclopentanon-(2) (XII): a) Ketonspaltung des 1-Carbäthoxy-1-cinnamyl-cyclopentanons-(2) (XI): Das Keton XI wird in 25-proz. Salzsäure 10 Stdn. erhitzt, das Öl in Äther aufgenommen, der Äther an der Wasserstrahlpumpe entfernt

¹¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 53. 1091 [1931].

und der Rückstand anschließend noch 1 Stde. mit Natronlauge gekocht, um Reste der Ausgangssubstanz abzutrennen. Danach nimmt man wieder in Äther auf, wäscht mit Wasser und trocknet mit Natriumsulfat. Der Ätherrückstand wird an der Ölpumpe destilliert. Ausb. 30–40% d. Theorie.

b) Ringschluß der α -Cinnamyl-adipinsäure (XIII): 12 g Cinnamyl-adipinsäure werden mit 0.5 g Bariumhydroxyd langsam auf 300° erhitzt. Nach Aufhören der Gasentwicklung destilliert man das Reaktionsprodukt an der Wasserstrahlpumpe. Das Destillat wird in Äther aufgenommen, gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach Entfernen des Äthers und Destillation erhält man 3 g (30% d.Th.) eines Öls, dessen Eigenschaften mit dem obigen Produkt übereinstimmen. Sdp.₄ 142–144°; d_4^{20} 1.0417, n_D^{20} 1.5578.

$C_{14}H_{16}O$ (200.2) Ber. C 83.97 H 8.04 Gef. C 83.74 H 8.56

Semicarbazon (Alkohol), Schmp. 196° (Zers.).

$C_{15}H_{19}ON_3$ (257.3) Ber. N 16.32 Gef. N 15.89

α -Cinnamyl-adipinsäure (XIII): 11 g des Ketons XI geben beim Kochen mit 20-proz. Natronlauge 10 g α -Cinnamyl-adipinsäure (94% d.Th.). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol-Wasser-Gemisch schmilzt die Säure bei 99°.

$C_{16}H_{18}O_4$ (262.3) Ber. C 68.68 H 6.92 Gef. C 68.31 H 7.18

1-[β -Oxy- β -dibenzyl-äthyl]-2-oxy-2-benzyl-cyclopentan-1-ol (XV): 34 g Cyclopentan-2-essigsäure-(1)-äthylester (XIV) wurden tropfenweise zu einer äther. Benzylmagnesiumbromidlösung aus 9.6 g Magnesium und 68 g Benzylbromid und der entspr. Menge Äther gegeben. Die unter Sieden des Äthers einsetzende Reaktion wurde noch 10 Min. auf dem Wasserbad in Gang gehalten. Nach Erkalten wurde in der üblichen Weise mit eisgekühlter verd. Schwefelsäure zersetzt. Nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers wurde der Kolbeninhalt unter 4 Torr auf 200° erhitzt. Aus dem abdestillierenden Vorlauf konnten 2.3 g Dibenzyl vom Schmp. 51–52° und Sdp.₄ 128 bis 129° isoliert werden.

Der im Kolben verbliebene Rückstand wurde in Äther aufgenommen, mit 2nNaOH geschüttelt, filtriert und der Ätherrückstand mit Methylalkohol und Entfärbekohle gekocht. Aus der heiß filtrierten Lösung kristallisierte die Substanz XV in weißen winzigen Kugelkristallen, die, aus Methanol umkristallisiert, bei 152–153° schmolzen. Ausb. 54 g (60% d.Th.). Löslich in Äther, heißem Alkohol und Benzol. Rotbraune Färbung mit konz. Schwefelsäure, die nach Zugabe von Wasser verblaßt.

$C_{28}H_{32}O_2$ (400.5) Ber. C 83.96 H 8.05 Gef. C 84.21 H 7.79

Mol.-Gew. Gef. 381.9 \pm 5% (Benzol)

[2-Oxy-2-benzyl-cyclopentyl-(1)]-essigsäure-äthylester (XVI): Eine aus 34 g Benzylbromid und 4.8 g Magnesium erhaltene äther. Benzylmagnesiumbromidlösung wurde unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise mit 34 g Cyclopentan-2-essigsäure-(1)-äthylester (XIV) versetzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch 2 Stdn. bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Schließlich wurde wie oben beschrieben zersetzt. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Ester XVI durch fraktionierte Destillation zunächst zwischen 200–235°/4 Torr aufgefangen und ging nach mehrmaliger Rektifizierung bei 210–216°/3 Torr als schwerbewegliches, blaßgelbes Öl über. Ausb. 12 g (23% d.Th.).

$C_{16}H_{22}O_3$ (262.3) Ber. C 73.25 H 8.45 Gef. C 73.05 H 8.54

Lacton der [2-Oxy-2-benzyl-cyclopentyl-(1)]-essigsäure (XVII): Durch 3stdg. Verseifen des Äthylesters XVI mit alkohol. Kalilauge, Ausäthern und Abtrennen der in Äther gelösten Nebenbestandteile, Ansäuern und Ausäthern. Aus der äther. Lösung kristallisiert das farblose Lacton in voluminösen Nadelbüscheln, die sich nach einiger Zeit an der Luft blaßbraun färben. Das Lacton besitzt keinen scharfen Schmp., sondern wird bei 78–79° zähflüssig. Es löst sich nicht in Sodalösung und kalter Lauge und wird durch hie Alkalilauge verseift.

$C_{14}H_{16}O_2$ (216.3) Ber. C 77.75 H 7.46 Gef. C 77.49 H 7.32

[2-Methoxy-2-benzyl-cyclopentyl-(1)]-essigsäure (XIX): 8.7 g des Lactons XVII werden mit einem großen Überschuß 2nNaOH zum Natriumsalz der [2-Oxy-2-

benzyl-cyclopentyl-(1)]-essigsäure (XVIII) verseift und dieses in alkalischer Lösung wie üblich durch Schütteln mit Dimethylsulfat veräthert. Das Reaktionsprodukt wird nach 3 Tagen angesäuert und kräftig ausgeäthert. Dem Äther wird mittels Sodalösung die Säure entzogen und letztere durch Ansäuern der sodaalkalischen Lösung in Freiheit gesetzt. Ausb. 6.4 g (ca. 65% d.Th.). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Äther; aus Alkohol umzukristallisieren. Schmp. 74–75°.

$C_{15}H_{20}O_3$ (248.3) Ber. C 72.55 H 8.12 Gef. C 72.50 H 7.85
Mol.-Gew. (Titration) Gef. 246

ω -Brom-capronsäure-äthylester: Zur Lösg. von 170 g Caprolactam in 250 ccm absol. Alkohol gibt man bei 0° 670 g etwa 40-proz. alkohol. Bromwasserstoffsäure und rührt eine Lösung von 120 g Äthylnitrit in 220 ccm absol. Alkohol langsam ein (Abzug!). Die Temperatur soll nicht über 0° steigen. Nach Beendigung der Nitrosierung wird die Lösung bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf 60° erwärmt und der Alkohol auf dem Wasserbad so weit wie möglich abdestilliert. Der durch Brom rotgefärbte Rückstand wird in Äther aufgenommen und bis zur Entfärbung mit Natriumhydrogensulfatlösg. durchgeschüttelt. Die äther. Lösung wird mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Die bei der Destillation des Ätherrückstandes erhaltene Fraktion vom Sdp.₁₄ 122–130° (30 g = 10% d.Th.) wurde bei der folgenden Reaktion eingesetzt.

ω -[1-Carbäthoxy-2-oxo-cyclopentyl-(1)]-capronsäure-äthylester (XX): Die entsprechend wie bei der Umsetzung von Decylbromid mit dem Kaliumsalz des Cyclopentanon-*o*-carbonsäure-äthylesters erhaltene Reaktionsmischung wird 16 Stdn. im Ölbad zum Sieden erhitzt. Aufarbeitung wie beim 1-Carbäthoxy-1-decyl-cyclopentanon-(2) (I) angegeben. Sdp.₇ 192–193°; d_4^{20} 1.0505, n_D^{20} 1.4587.

Umsetzung mit ω -Chlor-capronsäureester: Ausb. 30–35% d.Th.

„ „ ω -Brom-capronsäureester: „ 45% d.Th.

$C_{16}H_{26}O_5$ (298.4) Ber. C 64.40 H 8.79 Gef. C 64.04 H 8.69

Semicarbazon, Schmp. 109° (Alkohol u. Wasser).

$C_{17}H_{26}O_5N_3$ (355.4) Ber. N 11.82 Gef. N 11.96

2-Oxy-2-benzylamino-cyclopentan-carbonsäure-(1)-äthylester (XXI): Eine auf 0° abgekühlte Lösung von 31.2 g Cyclopentanon-*o*-carbonsäure-äthylester in 50 ccm Benzol wird mit 21.4 g vorgekühltem carbonatfreiem Benzylamin langsam unter Schütteln versetzt. Nach Ausscheiden eines dicken, weißen Niederschlages wird das Reaktionsgemisch schnell auf 40° erwärmt und abgesaugt. Aus dem Filtrat kristallisiert das Amin XXI in großen farblosen Nadeln vom Schmp. 56–57°. Ausbeute nahezu quantitativ. Alle Operationen müssen unter Ausschluß von Kohlendioxyd durch Vorschalten einer mit konz. Lauge gefüllten Waschflasche ausgeführt werden.

$C_{15}H_{21}O_3N$ (263.3) Ber. N 5.33 Gef. N 5.61

2-Benzylamino-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester (XXII): a) 26.3 g ($1/10$ Mol) desamins XXI und 50 ccm absol. Benzol werden auf 70–71° erwärmt. Während der schnell verlaufenden Wasserabspaltung wird frisch geglühtes und wieder erkaltetes Natriumsulfat eingetragen. Die wieder klar gewordene Lösung wird warm abfiltriert, das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen und das zurückbleibende blaßgelbe Öl einige Tage bis zur Kristallisation im Eisschrank aufbewahrt. Schmp. 26–27°. Ausb. 24 g (nahezu quantitativ).

$C_{15}H_{19}O_2N$ (245.3) Ber. C 73.46 H 7.75 N 5.72 Gef. C 73.38 H 7.94 N 6.0

b) Durch Trocknen der Verbindung XXI im Exsiccator über Calciumchlorid. Die nach kurzer Zeit wieder flüssig gewordene Substanz kristallisierte nach 10 Tagen wie oben beschrieben. Der Exsiccator wurde im Eisschrank aufbewahrt.