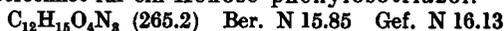


Osootriazol: 0.5 g der Verbindung vom Schmp. 227° und 0.4 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wurden in 10 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol 30 Min. zum Sieden erhitzt. Man filtrierte, engte das Filtrat i. Vak. stark ein und schüttelte den wäbr. Rückstand mehrfach mit Chloroform aus. Beim langsamen Eindunsten kristallisierten farblose Nadeln, die bei 100° schmolzen. Berechnet für ein Hexose-phenylosotriazol:



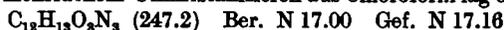
$[\alpha]_D^{18}$: -60° (Methanol; $c = 1.0$)

3.6-Anhydro-D-tagatose-1-[methyl-phenyl]-2-phenyl-osazon (VII): Zu 4 g der Tetraacetylverbindung von V in 300 ccm Aceton gab man 50 ccm einer 8-proz. Natronlauge und ließ das Gemisch einen Tag bei Raumtemperatur stehen. Beim Verdünnen mit der 4fachen Menge Wasser schied sich die Anhydroverbindung gallertig ab. Aus Alkohol/Benzol gelbe Nadeln vom Schmp. 172–173°.

$[\alpha]_D^{18}$: +98° (Aceton; $c = 1.0$); $[\alpha]_D^{18}$: +70° (Pyridin; $c = 1.0$)

Die Verbindung ist nach Schmp. und optischer Drehung identisch mit dem von den englischen Autoren beschriebenen Anhydroderivat.

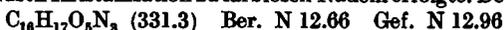
3.6-Anhydro-D-tagatose-phenylosotriazol (VIII): 2.5 g VII wurden in 100 ccm Wasser und 60 ccm Alkohol mit 1.5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich zunächst dunkelrot, hellte sich aber wieder auf. Man filtrierte vom kupferhaltigen Niederschlag ab, engte i. Vak. ein und schüttelte den wäbr. Rückstand mehrfach mit Chloroform aus. Beim langsamen Eindunsten kristallisierten farblose Nadeln. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Chloroform lag der Schmp. bei 103°.



$[\alpha]_D^{18}$: +40° (Chlf.; $c = 1.0$)

Das Produkt ist nach Schmp. und optischer Drehung identisch mit dem von E. Hardegger⁹⁾ auf anderem Wege dargestellten 3.6-Anhydro-D-tagatose-phenylosotriazol.

Die Diacetylverbindung von VIII, die wie üblich in Pyridin mit Acetanhydrid dargestellt wurde, schied sich beim Eintropfen der Reaktionslösung in Wasser zunächst ölig ab. Man löste das Öl in wenig Alkohol und ließ diese Lösung erneut in Wasser eintropfen, worauf rasch Kristallisation zu farblosen Nadeln erfolgte. Der Schmp. lag bei 42°.



$[\alpha]_D^{18}$: +10° (Chlf.; $c = 1.0$)

12. Hans-Werner Wanzlick, Gottfried Gollmer und Heinz Milz: Neue Wege zum Cyclopenten-(1)-on-(3)¹⁾

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität
Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 25. Oktober 1954)

Ausgehend vom 2-Chlor-cyclopentanon-(1) wird Cyclopenten-(1)-on-(3) nach zwei neuen Verfahren dargestellt. Einige physikalische und chemische Eigenschaften des ungesättigten Ketons werden beschrieben.

Anknüpfend an frühere erfolglose Versuche, Cyclopenten-(1)-on-(3) durch Chlorwasserstoffabspaltung aus 2-Chlor-cyclopentanon-(1) zu erhalten^{2,3)}, wurden zwei Verfahren ausgearbeitet, die es gestatten, Cyclopentenon in beliebiger Menge und mit guten Ausbeuten darzustellen.

¹⁾ Vorläufige Mitteil.: *Angew. Chem.* **66**, 306 [1954].

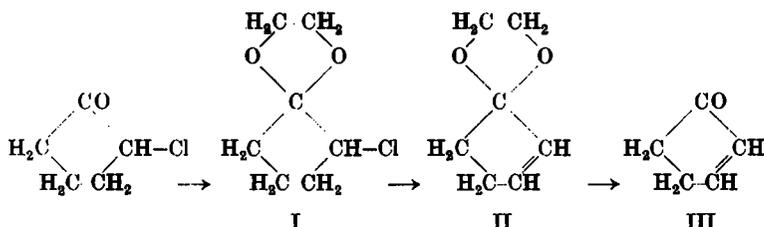
²⁾ Vergl. E. Dane u. K. Eder, *Liebigs Ann. Chem.* **589**, 207 [1939]. Dort ältere Literaturangaben.

³⁾ Nach Abschluß der eigenen Untersuchungen wurde uns bekannt, daß die direkte Chlorwasserstoffabspaltung kürzlich gelungen ist (E. J. Carey u. K. Osugi, *Pharmac. Bull.* **1**, 99 [1953]). Die äußerst heftig verlaufende, von Verharzung begleitete Umsetzung (mit Kollidin) gelingt aber nur in kleinen Ansätzen.

Cyclopentanon wurde zunächst in bekannter Weise⁴⁾ chloriert. Die Reaktionsbedingungen ließen sich verbessern; aus den Nachläufen des Chlorcyclopentanons konnte ein noch unbekanntes Chlorierungsprodukt des Cyclopentanons erhalten werden. Von dieser Verbindung – es handelt sich um 2-Chlor-cyclopenten-(1)-on-(3) – soll in Kürze berichtet werden.

Erstes Verfahren

Zur Chlorwasserstoffabspaltung aus dem Chlorketon wurde folgender Umweg eingeschlagen:



Zunächst ließ sich die Carbonylgruppe des Chlorcyclopentanons durch Ketalisierung mit Glykol nach dem von E. J. Salmi⁵⁾ und M. Kühn⁶⁾ angegebenen Verfahren schützen.

Über die Ketalisierung von 2-Halogen-cycloalkanonen-(1) ist u. W. bisher nichts bekannt geworden. Eigene Versuche zeigten, daß 2-Chlor-cyclopentanon-(1), 2-Chlor-⁷⁾ und 2-Brom-cyclohexanon-(1) unter geeigneten Bedingungen glatt ketalisierbar sind (vergl. Versuchsteil), die Reaktion also allgemeiner Anwendung fähig sein dürfte.

Die Chlorwasserstoffabspaltung aus dem Ketal I machte zunächst erhebliche Schwierigkeiten. Erst nachdem die ungewöhnliche Säureempfindlichkeit (s. u.) des ungesättigten Ketals II erkannt worden war, konnte der Schritt I → II mit Hilfe eines kleinen Kunstgriffes glatt und reproduzierbar ausgeführt werden. Es wurde mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd in Diglykol gearbeitet; den Raum über dem Reaktionsgemisch hielt man durch geringen Ammoniumchlorid-Zusatz säurefrei.

Das ungesättigte Ketal II ist eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch und unbegrenzter Haltbarkeit. Gegen (wasserfreie) Säuren ist es ungewöhnlich empfindlich (s. o.). Selbst Säurespuren bewirken eine unter Selbsterwärmung ablaufende Polymerisation zu einem viscosen Öl. Man darf wohl annehmen, daß es sich hier um eine besonders leicht auszulösende Ionenkettenpolymerisation⁸⁾ handelt. Der Polymerisationsvorgang und die Eigenschaften des Polymerisates werden noch untersucht.

⁴⁾ A. Kötze u. Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 400, 50 [1913].

⁵⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 71, 1803 [1938].

⁶⁾ J. prakt. Chem. [2] 156, 103 [1940].

⁷⁾ Siehe dagegen Anm. ⁶⁾, S. 115.

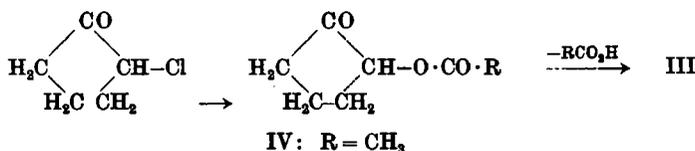
⁸⁾ Vergl. K. Hamann, Angew. Chem. 63, 231 [1951].

Der letzte Schritt der neuen Cyclopentenon-Synthese, die Hydrolyse des Ketals II, gelingt sehr leicht (vergl. Versuchsteil). Die Ausbeute an reinem Cyclopenten-(1)-on-(3) (III) ist praktisch quantitativ.

Um zu prüfen, ob diese Cycloalken-(1)-on-(3)-Synthese verallgemeinerungsfähig wäre, wurden die Ketalen des 2-Chlor- und des 2-Brom-cyclohexanon-(1) über das Cyclohexanonketal in Cyclohexen-(1)-on-(3) verwandelt. In der Ausbeute ist dieser Weg allen bisherigen Cyclohexanon-Synthesen überlegen. Bemerkenswert ist allerdings, daß die Hydrolyse des Cyclohexanonketals (analog II) nicht ganz so leicht abläuft, wie die des (offenbar stärker gespannten) Fünfringderivates (II). Die normale Struktur des letzteren wurde durch Hydrierung, bei der in quantitativer Ausbeute das bekannte Cyclopentanonketal⁵⁾ entstand, bewiesen.

Zweites Verfahren

Der zweite Weg zum Cyclopentenon III ist durch die folgenden Schritte gekennzeichnet:



Die Umwandlung des Chlorketons in das Acetat IV gelang glatt mittels Kaliumacetats in Eisessig. Das auf anderen Wegen bereits dargestellte^{9,10)} 2-Acetoxy-cyclopentanon-(1) ist somit leicht zugänglich geworden.

Der Schritt IV \rightarrow III, die Essigsäureabspaltung, wurde in einer kontinuierlich arbeitenden Apparatur¹¹⁾ ausgeführt. Eine Füllung des Reaktionsraumes mit Aktivkohle erwies sich bisher als am wirksamsten; allerdings läßt die Aktivität des Kontaktes nach einigen Betriebsstunden stark nach. Auffallend niedrig ist die zur Spaltung notwendige Temperatur (ca. 180°).

Durch Änderung des Restes R (IV) konnte die Darstellung des Cyclopentenons in jüngster Zeit noch weiter vereinfacht werden, worüber in Kürze berichtet werden soll.

Eigenschaften des Cyclopenten-(1)-ons-(3) (III)

Cyclopenten-(1)-on-(3), eine Flüssigkeit von zunächst angenehmem, nach einigen Sekunden jedoch stechendem Geruch, siedet wesentlich höher (151°) als bisher angegeben (135–137°)^{12,13)}. Im Widerspruch zu älteren Angaben¹²⁾ ist Cyclopentenon mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Dichte und Brechungsindex – alle Daten sind im Versuchsteil zusammengestellt – liegen ebenfalls höher als die bisherigen Literaturwerte. Das noch unbekanntes Dipolmoment wurde zu $\mu = 3.4$ D gefunden.

⁹⁾ H. Staudinger u. L. Ruzicka, *Helv. chim. Acta* 7, 380 [1924].

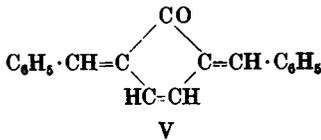
¹⁰⁾ R. Criegee u. K. Klönk, *Liebigs Ann. Chem.* 564, 6 [1949].

¹¹⁾ In Anlehnung an W. Flaig, *Liebigs Ann. Chem.* 568, 20 [1950].

¹²⁾ M. Godchot u. F. Taboury, *Bull. Soc. chim. France* [4] 13, 545 [1913].

¹³⁾ B. Mereshkowski, *Bull. Soc. chim. France* [4] 87, 1174/87 [1925].

Cyclopentenon, das mit Natriumhydrogensulfid in heftiger Reaktion ein leicht wasserlösliches¹⁴⁾ Addukt ergibt und gegen Säuren verhältnismäßig beständig ist, erfährt i. Ggw. von Laugen fast augenblicklich eine Polykondensation, die z.Zt. studiert wird. Kaliumcarbonat wirkt zunächst nur wenig, so daß ein Aussalzen aus wäbr. Lösung und eine Trocknung damit möglich sind.



Interessant ist die Reaktion mit Benzaldehyd. Die (saure) Kondensation führt unter Verschiebung der Doppelbindung zum 3.5-Dibenzal-cyclopenten-(1)-on-(4) (V), dessen Darstellung schon früher auf anderem Wege gelang¹⁵⁾.

Über weitere chemische Eigenschaften des Cyclopentenons, die z.Zt. studiert werden, soll später berichtet werden.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, den Herren Professoren O. Bayer, W. Reppe und H. Scheibler sowie der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität für erfahrene Hilfe herzlichen Dank zu sagen.

Beschreibung der Versuche

Chlorierung des Cyclopentanons: In ein kräftig gerührtes Gemisch von 500 g Cyclopentanon, 290 g Calciumcarbonat, 320 ccm Wasser und 290 g einer 40-proz. Calciumchlorid-Lösung wurde ein starker Chlorstrom eingeleitet. Durch gelegentliche Kühlung wurde die Temperatur bei ca. 40° gehalten. Nach Auflösung des Calciumcarbonates wurde das Reaktionsgemisch in den Eisschrank gestellt, vom auskristallisierten Calciumchlorid abgossen und wie üblich aufgearbeitet. Durch wiederholte Fraktionierung i. Vak. (Widmer-Kolonnen) wurden erhalten:

80 g Cyclopentanon;

380 g (64% d.Th.) 2-Chlor-cyclopentanon-(1), Sdp.₁₀ 73.5°;

70 g (13% d.Th.) 2-Chlor-cyclopenten-(1)-on-(3), Sdp.₁₀ 88°.

C₅H₈OCl (116.6) Ber. Cl 30.42 Gef. Cl 30.37

2-Chlor-cyclopentanon-(1)-äthylenketal (I): Ein Gemisch von 334 g 2-Chlor-cyclopentanon-(1), 550 ccm Benzol und 1 g *p*-Toluolsulfosäure wurde am (wassergekühlten) Abscheider unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und innerhalb von 90 Min. 184 ccm Glykol zutropfen gelassen. Nach ca. 4 Stdn. war die Wasserabscheidung beendet. Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit starker Natronlauge geschüttelt, mit Wasser gewaschen und das Benzol abdestilliert. Destillation des Rückstandes ergab 363 g (79% d.Th.) Chlorketal I. Sdp.₁₂ 86°; n_D^{20} 1.4780; d_4^{20} 1.204.

C₇H₁₁O₂Cl (162.6) Ber. Cl 21.81 Gef. Cl 21.96

2-Chlor-cyclohexanon-(1)-äthylenketal: In der o.a. Weise wurden 208 g 2-Chlor-cyclohexanon-(1) in 450 ccm Benzol mit 105 ccm Glykol umgesetzt und 242 g (87% d.Th.) Ketal erhalten. Sdp.₁₀ 99.5°; n_D^{20} 1.4867; d_4^{20} 1.184.

C₈H₁₃O₂Cl (176.6) Ber. Cl 20.07 Gef. Cl 19.98

2-Brom-cyclohexanon-(1)-äthylenketal: 210 g 2-Brom-cyclohexanon-(1), in 400 ccm Benzol mit 80 ccm Glykol umgesetzt, ergaben 218 g (83% d.Th.) Ketal. Sdp.₁₀ 115–116°; n_D^{20} 1.5111; d_4^{20} 1.445.

C₈H₁₃O₂Br (221.1) Ber. Br 36.14 Gef. Br 36.05

Cyclopenten-(1)-on-(3)-äthylenketal (II): 20 g Kaliumhydroxyd wurden in 40 ccm Diglykol unter Erwärmen gelöst, 20 g Chlorketal I und eine Spatelspitze Ammoniumchlorid zugegeben und 2 Stdn. im Ölbad (200°) am Rückflußkühler (Kapillaraufsatz) erhitzt. Die bei 12 Torr bis 110° übergehenden Anteile wurden mit Kaliumcarbonat getrocknet und erneut destilliert. Ausb. 12 g (78% d.Th.); Sdp.₁₁ 55°; n_D^{18} 1.4675; d_4^{20} 1.061.

C₇H₁₀O₂ (126.2) Ber. C 66.62 H 7.99 Gef. C 66.61 H 8.10

¹⁴⁾ Siehe dagegen ¹³⁾.

¹⁵⁾ H.-W. Wanzlick, Chem. Ber. 86, 41 [1953].

Cyclohexen-(1)-on-(3)-äthylenketal (analog II) wurde in der o.a. Weise aus 2-Chlor- bzw. 2-Brom-cyclohexanon-(1)-äthylenketal in 79-proz. bzw. 82-proz. Ausb. erhalten. Sdp.₁₂ 72–73°; n_D^{20} 1.4768; d_4^{20} 1.053.

$C_8H_{12}O_2$ (140.2) Ber. C 68.53 H 8.63 Gef. C 68.22 H 8.82

Hydrierung des Cyclopenten-(1)-on-(3)-äthylenketals (II): 6 g Ketal II wurden in 25 ccm Methanol mit Raney-Nickel hydriert. Nach 5 Stdn. war die berechnete Menge Wasserstoff verbraucht. Die Destillation ergab 5.8 g (95% d.Th.) Cyclopentanon-äthylenketal, dessen Daten mit den Literaturangaben⁵⁾ übereinstimmten. Schmp. und Misch-Schmp. des nach saurer Hydrolyse erhaltenen Cyclopentanon-2.4-dinitrophenylhydrazons 145°.

Cyclopenten-(1)-on-(3) (III): 73 g Cyclopenten-(1)-on-(3)-äthylenketal (II) wurden mit Eis gekühlt und unter Umschwenken 11 ccm einer 0.08-proz. wäbr. Oxalsäurelösung zugegeben. Die Mischung wurde unter Selbsterwärmung homogen. Nach mehreren Stunden neutralisierte man mit Calciumcarbonat und destillierte das Cyclopenten-(1)-on-(3) (III) vom Glykol i. Vak. ab. Ausb. 45 g (95% d.Th.).

Cyclohexen-(1)-on-(3): 37 g Cyclohexen-(1)-on-(3)-äthylenketal wurden mit 30 ccm 5-proz. Salzsäure unter Rückfluß mit kleiner Flamme erhitzt. Noch vor Erreichung des Siedepunktes wurde die Mischung homogen. Man ließ langsam erkalten, neutralisierte mit Natriumhydrogencarbonat, ätherte dreimal aus, trocknete mit Calciumchlorid und destillierte i. Vakuum. Ausb. 20.5 g (80% d.Th.); Sdp.₁₂ 55–57°. Schmp. des 2.4-Dinitrophenylhydrazons mit den Literaturangaben¹⁴⁾ übereinstimmend 166 bis 167°.

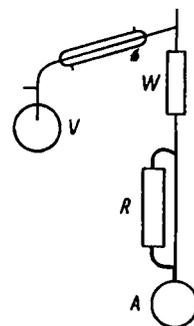
2-Acetoxy-cyclopentanon-(1) (IV): 343 g wasserfreies Kaliumacetat wurden in der zur Lösung notwendigen Menge siedenden Eisessigs (ca. 1 l) unter Rückfluß gelöst. Aus einem Tropftrichter ließ man 357 g 2-Chlor-cyclopentanon-(1) langsam zufließen, wobei das Reaktionsgemisch ohne weitere Wärmezufuhr weiterkochte. Man erhitzte noch ca. 30 Min., ließ erkalten und saugte vom Kaliumchlorid ab. Die Hauptmenge der Essigsäure (und etwas Kaliumacetat) wurde im Eisschrank ausgefroren, der Rest i. Vak. entfernt. Destillation des Rückstandes ergab 382 g (90% d.Th.) Acetat IV; Sdp.₁₀ 104°. Semicarbazon Schmp. ca. 192° (Zers.) (aus Methanol).

$C_8H_{13}O_3N_2$ (199.2) Ber. C 48.23 H 6.58 N 21.09 Gef. C 48.07 H 6.62 N 21.30

Cyclopenten-(1)-on-(3) durch Pyrolyse des Acetates IV: Die Reaktion fand i. Vak. (ca. 12 Torr) statt. Im Kolben A (Abbild.) wurde das Acetat IV zum Sieden erhitzt. (Bei großen Ansätzen wurde A mit einem Vorratgefäß verbunden.) Den elektrisch geheizten Reaktionsraum R hielt man auf 180–190°. Die Widmer-Kolonne W hielt evtl. nicht umgesetztes Acetat IV zurück, das wieder in den Kolben A gelangte. In der (eisgekühlten) Vorlage V sammelte sich ein Gemisch von Cyclopenten-(1)-on-(3) (III) und Eisessig. Die anschließende Abtrennung des Cyclopentenons geschah durch Fraktionierung i. Vak. (Hauptmenge) und Ausfrieren des Eisessigs (Rest). Das mit Kaliumcarbonat von Essigsäureresten befreite Produkt wurde noch einmal destilliert. 330 g 2-Acetoxy-cyclopentanon-(1) (IV) ergaben 120 g (63% d.Th.) reines Cyclopenten-(1)-on-(3) (III). Sdp.₇₆₃ 151°; Sdp.₁₁ 43.5°; n_D^{20} 1.4805; d_4^{20} 1.004; 2.4-Dinitrophenylhydrazon (rot) Schmp. 165° (Lit.²⁾ desgl.); Dipolmoment (Benzol) $\mu = 3.44 \pm 0.05$ D.

C_5H_8O (82.1) Ber. C 73.14 H 7.37 Gef. C 73.10 H 7.44

3.5-Dibenzal-cyclopenten-(1)-on-(4) (V): Eine Mischung von 0.3 g Cyclopenten-(1)-on-(3) (III), 1 g Benzaldehyd, 1 ccm Eisessig und 3 Tropfen konz. Salzsäure wurde einige Tage stehen gelassen. Nach Zusatz von Methanol wurde abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Ausb. 0.2 g (21% d.Th.) Trienon V. Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Material¹⁵⁾ 150°.



Abbild. 1. Apparat zur Darstellung von Cyclopenten-(1)-on-(3) (III)

¹⁶⁾ H. Born, R. Pappo u. J. Szmuszkowicz, J. chem. Soc. [London] 1953, 1780.