

ROLAND MAYER<sup>\*)</sup>, GÜNTER WENSCHUH<sup>1)</sup> und  
WERNER TÖPELMANN<sup>1)</sup>

Bromalkyl-cyclopentanone, IV<sup>2)</sup>

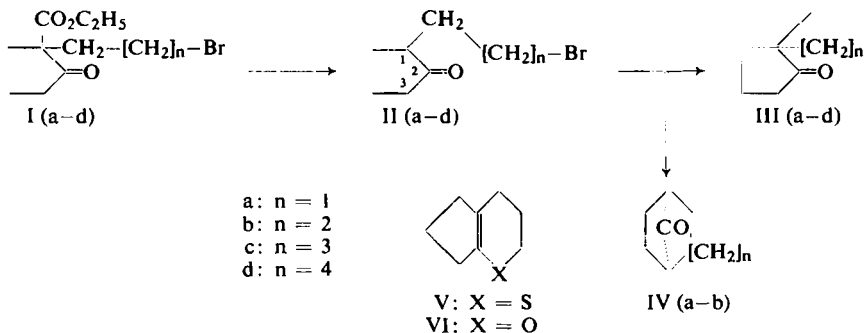
Neue einfache Synthesen des Cyclobutan-, Cyclopentan-  
und des Cyclohexan-cyclopentanon-(2)-spirans

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig  
(Eingegangen am 21. April 1958)

Bromalkyl-cyclopentanone (IIa–IId) lassen sich durch Kochen mit Kalilauge glatt in Cycloalkan-cyclopentanon-(2)-spirane überführen, von denen die Synthese der Spiroketone IIIa–III d beschrieben wird. Weiter wird über die erste Darstellung des Bicyclo-[1.2.3]-octanons-(8) (IV b) berichtet.

Wir konnten soeben über die glatte Umsetzung des 1-Bromäthyl-cyclopentanons-(2) (IIa) zu Cyclopropan-cyclopentanon-(2)-spiran<sup>3)</sup> (IIIa) berichten. Von besonderem Interesse waren analoge Cyclisierungsversuche mit den höheren Bromalkyl-cyclopentanonen.

1-[ $\gamma$ -Brom-propyl]-cyclopentanon-(2) (IIb) ist in guter Ausbeute durch halbseitige Direktkondensation von 1,3-Dibrom-propan mit der Kaliumverbindung des Cyclopentanon-*o*-carbonsäureesters über das Kondensationsprodukt Ib darstellbar<sup>4,5)</sup> (s. Versuchsteil).



Wie wir bereits dargelegt haben<sup>2)</sup>, läßt sich IIb mit Natriumhydrogensulfid bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff bis zu 60% d. Th. zum Hydro-pseudoazulen V umsetzen. Analog sollte sich aus IIb und wäßriger Natronlauge der Grundkörper der sauerstoffhaltigen Pseudoazulene, das Oxa-bicyclo-[0.3.4]-nonaen-(8) (VI), bilden.

<sup>\*)</sup> Neue Anschrift: Institut für Pflanzenchemie und Holzforschung der Techn. Hochschule Dresden, Tharandt. <sup>1)</sup> Diplomarb., Univ. Leipzig 1958.

<sup>2)</sup> III. Mitteil.: R. MAYER und I. LIEBSTER, *Angew. Chem.* **70**, 105 [1958].

<sup>3)</sup> R. MAYER und H.-J. SCHUBERT, *Chem. Ber.* **91**, 768 [1958].

<sup>4)</sup> R. MAYER und E. ALDER, *Chem. Ber.* **88**, 1866 [1955].

<sup>5)</sup> N. D. ZELINSKY und N. W. JELAGINA, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* **86**, 1117 [1952].

Gestützt wurde diese Annahme durch eine Angabe in der Literatur<sup>5)</sup>, wonach bei der Einwirkung von verd. Salzsäure auf Ib der gleiche bicyclische Äther VI in erheblicher Menge anfallen soll.

Trotz zahlreicher und mannigfaltig variiertes Versuche konnten wir jedoch VI weder fassen noch in den Reaktionsprodukten nachweisen. Statt dessen ließ sich aus Brompropyl-cyclopentanon (IIb) und Alkali in allen Fällen als Hauptprodukt ein isomeres, gesättigtes, intensiv minzartig riechendes Keton  $C_8H_{12}O$  isolieren, dessen Menge je nach den Versuchsbedingungen schwankte. Es erwies sich als ein Cyclopentanonderivat mit einer der Carbonylgruppe benachbarten freien Methylengruppe und konnte auf Grund seiner Eigenschaften und seines IR-Spektrums nur Cyclobutan-cyclopentanon-(2)-spiran (IIIb) sein.

Das Spiroketon IIIb war bereits 1952 von E. VOGEL<sup>6)</sup> auf einem anderen Wege über das Pinakon des Cyclobutanons in bescheidener Menge dargestellt und charakterisiert worden. Die Brechung und der Schmelzpunkt des Semicarbazons zeigten zwar eine Abweichung, der Siedepunkt des Ketons und der Schmelzpunkt des Oxims waren dagegen praktisch gleich. Das uns freundlicherweise zu Vergleichszwecken überlassene Oxim<sup>7)</sup> erwies sich mit unserem im IR-Spektrum als völlig identisch; der Mischschmp. zeigte keine Depression.

Nach unserem Verfahren ist Cyclobutan-cyclopentanon-(2)-spiran (IIIb) nun zu einer leicht zugänglichen Verbindung geworden, was u. a. insofern bedeutungsvoll ist, als E. VOGEL<sup>6)</sup> den Übergang in das Pentalan-System aufgezeigt hat.

Aus dem Reaktionsgemisch war neben dem Hauptprodukt IIIb durch mehrfache Feindestillation und nachfolgende Sublimation noch ein isomeres, gesättigtes, festes Keton  $C_8H_{12}O$  von intensivem Campher-Minz-Geruch zu isolieren, dessen Carbonylgruppe endocyclisch angeordnet sein mußte, da keine Benzalverbindung zu erhalten war.

Nach der im IR-Spektrum vorhandenen Carbonylbande bei  $5.69 \mu$ , dem Schmelzpunkt, dem Geruch und dem chemischen Verhalten mußte dieses Keton das bisher unbekannte Bicyclo-[1.2.3]-octanon-(8) (IVb) sein. Dieses Ergebnis war insofern überraschend, als wir kürzlich über vergebliche Versuche berichteten<sup>3)</sup>, das ebenfalls unbekanntes bicyclische Keton IVa aus Bromäthyl-cyclopentanon (IIa) darzustellen. Offensichtlich ist IVb erheblich spannungsärmer als IVa.

Auch das aus dem Kondensationsprodukt Ib durch Kochen mit verd. Salzsäure zu erhaltende Reaktionsgemisch enthielt, entgegen der Literaturangabe<sup>5)</sup>, kein Oxa-bicyclo-[0.3.4]-nonan-(8) (VI). Dies hätte sich nicht nur im IR-Spektrum, sondern vor allem durch seine Farbreaktion mit Chloranil bemerkbar machen müssen.

Neben der schon früher beschriebenen<sup>4)</sup> Brombutyl-Verbindung IIc gewannen wir nun Brompentyl-cyclopentanon (II d) nach unserer allgemeinen Darstellungsmethode in 60-proz. Gesamtausbeute durch entsprechende Direktkondensation von 1.5-Dibrompentan mit der Kaliumverbindung des Cyclopentanon-*o*-carbonsäureesters über das Kondensationsprodukt Id.

<sup>6)</sup> Chem. Ber. **85**, 25 [1952].

<sup>7)</sup> Wir möchten Herrn Privatdozent Dr. E. VOGEL, Karlsruhe, auch an dieser Stelle vielmals danken.

Durch mehrstündige Einwirkung von heißer 35-proz. Kalilauge auf IIc entstand in nahezu quantitativer Ausbeute Cyclopentan-cyclopentanon-(2)-spiran (IIIc). Entsprechend ließ sich II d in Cyclohexan-cyclopentanon-(2)-spiran (III d) überführen. Auch hier lag die Ausbeute bei über 90% d. Th.

Diese glatte Bildung der Spiroketone IIIc und III d war vor allem deswegen sehr überraschend, weil Cyclopentanon und seine Mono-Substitutionsprodukte im alkalischen Gebiet äußerst rasch, oft schon beim Schütteln mit Natriumcarbonatlösung, mit sich selbst kondensieren<sup>8)</sup>. Diese Selbstkondensation (und damit „Verharzung“) trat aber hier in beiden Fällen nur bei Anwendung alkoholischer Lauge ein.

Cyclopentan-cyclopentanon-(2)-spiran (IIIc) wurde erstmals 1939 von M. QUADRAT-KHUDA und A. K. RAY<sup>9)</sup> und später von N. D. ZELINSKY und N. V. JELAGINA<sup>10)</sup> und D. J. CRAM und H. STEINBERG<sup>11)</sup> auf anderem Wege synthetisiert. Mit Cyclohexan-cyclopentanon-(2)-spiran (III d) beschäftigte sich in letzter Zeit vor allem J. F. TINKER<sup>12)</sup>.

Über die Reaktionen und Umlagerungen der Spiroketone IIIa–III d berichten wir an anderer Stelle.

Herrn Prof. Dr. W. TREIBS möchten wir für sein Interesse an dieser Arbeit herzlich danken. Herrn Dr. GEPPERT vom Institut für Grundstoffchemie, Leipzig, sind wir für die Anfertigung der IR-Spektren zu großem Dank verpflichtet.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Kaliumverbindung des Cyclopentanon-o-carbonsäure-äthylesters*<sup>13)</sup>: 112 g *Kaliumhydroxyd* wurden in 30 ccm Wasser und 550 ccm 96-proz. Äthanol gelöst und die Lösung mittels einer Eis/Kochsalz-Mischung auf 5 bis 10° gekühlt. Unter Rühren und Außenkühlung gab man dann während 3 Min. 312 g frisch destillierten (!) *Cyclopentanon-o-carbonsäure-äthylester* und nach weiteren 2 Min. etwa 100 ccm Äther zu, wobei die Reaktionstemperatur nicht über 20° anstieg. Der breiige weiße Niederschlag wurde sofort abgesaugt, mit wenig eisgekühltem 96-proz. Äthanol, dann mit Äther gewaschen, auf Tontellern abgepreßt und bei 50–60° innerhalb von 2 Stdn. getrocknet. Ausb. 360 g (93% d. Th.). Die so erhaltene Kaliumverbindung bildete nach dem Umkristallisieren aus Äthanol rein weiße, glänzende, fettige Schuppen, die an der Luft auch bei längerem Stehen nicht zerfließlich waren, sich jedoch mit der Zeit auch in geschlossenen braunen Gefäßen gelblich färbten.

Für die weitere Umsetzung fand das nicht umkristallisierte Rohprodukt Verwendung.

*1-[γ-Brom-propyl]-1-carbäthoxy-cyclopentanon-(2) (Ib)*: 310 g der vorstehenden *Kaliumverbindung* und 820 g *1.3-Dibrom-propan* wurden 7 Stdn. unter Rühren auf 70–80° erwärmt. Nach Absaugen des Kaliumbromids und Abdestillieren des überschüss. Dibrompropane konnte der Bromester *Ib* durch zweimalige fraktionierte Vakuumdestillation rein erhalten werden. Ausb. 215 g (50% d. Th.). Sdp.<sub>1–2</sub> 135–138°;  $d_4^{20}$  1.3231;  $n_D^{20}$  1.4898.

<sup>8)</sup> Vgl. R. MAYER, Chem. Ber. 89, 1443 [1956].

<sup>9)</sup> J. Indian chem. Soc. 16, 525, 532 [1939].

<sup>10)</sup> C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 49, 568 [1945].

<sup>11)</sup> J. Amer. chem. Soc. 76, 2753 [1954].

<sup>12)</sup> J. org. Chemistry 16, 1417 [1951]. Hier auch frühere Literatur; vgl. M. MOUSSERON, R. JACQUIER und H. CHRISTOL, Bull. Soc. chim. France 1957, 352.

<sup>13)</sup> Verbesserte Vorschrift in Anlehnung an eine von uns bereits früher<sup>4)</sup> mitgeteilte Darstellung.

*1-[ω-Brom-pentyl]-1-carbäthoxy-cyclopentanon-(2) (Id)*: 160 g frisch hergestellte Kaliumverbindung des Cyclopentanon-*o*-carbonsäure-äthylesters und 280 g 1.5-Dibrom-pentan wurden 7 Stdn. unter Rühren auf 80–90° erwärmt. In der Kälte filtrierte man vom Kaliumbromid ab und reinigte durch mehrmalige fraktionierte Destillation. Ausb. 95 g (38% d. Th.). Sdp.<sub>2</sub> 161.0–161.5°;  $d_{20}^{20}$  1.2530;  $n_D^{20}$  1.4880.

*1-[γ-Brom-propyl]-cyclopentanon-(2) (Iib)*: 240 g *Ib*, 750 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure und 15 g feingepulverte Tonstückchen wurden bis zur deutlichen Dunkelgrünfärbung des oben schwimmenden Öles auf dem Babotrichter zu kräftigem Sieden erhitzt (etwa 80 Min.), wobei schon nach wenigen Min. eine deutliche Gasentwicklung (CO<sub>2</sub>) einsetzte. Nach Zugabe von 1.2 l Wasser konnte das Bromketon *Iib* ausgeäthert und dann durch fraktionierte Destillation gereinigt werden. Ausb. 145 g (80% d. Th.). Sdp.<sub>1–2</sub> 98–105°;  $n_D^{20}$  1.4991;  $d_4^{20}$  1.3375.

*1-[ω-Brom-butyl]-cyclopentanon-(2) (Iic)*: Aus *1-[ω-Brom-butyl]-1-carbäthoxy-cyclopentanon-(2) (Ic)* (Sdp.<sub>2</sub> 149–151°)<sup>4)</sup> und 48-proz. Bromwasserstoffsäure durch 9stdg. Kochen unter Rückfluß ohne Zugabe von Eisessig<sup>3)</sup>. Ausb. bei molarem Ansatz 72% d. Th., Sdp.<sub>2</sub> 114–115°.

*1-[ω-Brom-pentyl]-cyclopentanon-(2) (Iid)*: Durch kräftiges Erhitzen von 95 g *Id*, 250 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure und 10 g Tonstückchen auf dem Babotrichter während 70 Min.; Aufarbeitung wie bei *Iib* angegeben. Ausb. 60 g (78% d. Th.). Sdp.<sub>3</sub> 128–129°;  $d_{20}^{20}$  1.2520;  $n_D^{20}$  1.4931.

*Cyclobutan-cyclopentanon-(2)-spiran (Spiro-[3.4]-octanon) (IIIb)*

a) 60 g *Iib* wurden mit 35-proz. Kalilauge 7 Stdn. unter Einleiten von Stickstoff und Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches schwamm das vorher am Boden befindliche Öl an der Oberfläche. Nach Verdünnen mit Wasser und Ausäthern ließ sich das Spiroketon *IIIb* durch Destillation reinigen. Ausb. 9.8 g (40% d. Th.).

b) Zu einer auf 60–65° erwärmten Mischung von 35 g Kaliumhydroxyd und 250 ccm absol. Benzol ließ man unter Rühren langsam im Verlauf von 2 Stdn. 40 g *Iib* zutropfen und rührte noch 5 Stdn. kräftig bei 65°. Durch Zugabe von Wasser entfernte man das abgeschiedene Kaliumbromid und unumgesetztes Kaliumhydroxyd und isolierte *IIIb* aus der Benzolschicht durch fraktionierte Destillation. Ausb. 9.9 g (rd. 60% d. Th.).

c) Wie unter b), nur an Stelle von Kaliumhydroxyd 20 g gepulvertes hochprozentiges Natriumamid. Die Zersetzung erfolgt durch vorsichtiges Eintropfen von Eiswasser. Ausb. 7.8 g (32% d. Th.).

Cyclobutan-cyclopentanon-(2)-spiran (*IIIb*), eine leichtbewegliche, farblose, intensiv minzartig riechende Flüssigkeit, siedet bei 67–69°/18 Torr.  $d_{20}^{20}$  0.9842;  $n_D^{20}$  1.4750; IR-Spektrum: Carbonyl-Bande bei 5.75 μ.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O (124.2) Ber. C 77.36

H 9.74

Gef. C a) 77.43, b) 77.59, c) 77.35 H a) 9.56, b) 9.47, c) 9.46

Einfachstes Äquiv.-Gew. Gef. 127 (Oximtitration)

Mol.-Gew. Gef. 128 (ebullioskop. i. Benzol)

*Oxim*: Durch 2 stdg. Kochen von 1 g *IIIb* mit 1.5 g Hydroxylamin-hydrochlorid, 5 ccm Pyridin und 10 ccm absol. Äthanol. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Vakuumsublimation. Lange prismatische Nadeln vom Schmp. 70.5°, die sich mit den von E. VOGEL<sup>6)</sup> angegebenen nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum als identisch erwiesen.

*Semicarbazon*: Schmp. 193–194° (aus Äthanol).

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O (181.2) Ber. N 23.19 Gef. N 22.91

*2.4-Dinitro-phenylhydrazon*: Nach 3maligem Umkristallisieren aus Äthanol goldgelbe Nadeln vom Schmp. 163—165°.

$C_{14}H_{16}N_4O_4$  (304.3) Ber. C 55.25 H 5.23 N 18.40 Gef. C 55.47 H 5.48 N 18.22

*Monobenzyliden-Verbindung*: Durch  $1/2$  stdg. Schütteln eines aus *IIIb*, Benzaldehyd und äthanol. Natronlauge bestehenden Reaktionsgemisches, aus dem die Benzyliden-Verbindung durch Zugabe von Wasser ausgefällt wurde. Schmp. nach 2maligem Umkristallisieren aus sehr wenig Äthanol 49.5°.

*Bicyclo-[1.2.3]-octanon-(8) (IVb)*: Aus dem Nachlauf der Destillation von *IIIb* (Methode a) oder b)) durch mehrfache sehr langsame Destillation. Das an den kälteren Teilen der Kolonne sich absetzende *IVb* wurde mit wenig Äther herausgespült und nach vorsichtigem Abdampfen des Äthers unter Normaldruck bei etwa 80° sublimiert. Ausb. 2—5% d. Th. (bez. auf Bromketon). Farblose, im geschlossenen Rohr bei 134—136° schmelzende, leichtflüchtige Nadeln von intensivem Campher-Minz-Geruch. Carbonyl-Bande im IR-Spektrum bei 5.69  $\mu$ .

$C_8H_{12}O$  (124.2) Ber. C 77.36 H 9.74 Gef. C 77.32 H 9.58

Mol.-Gew. (ebullioskop. i. Benzol) 118

*Semicarbazon*: Nach 3maligem Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. 183—184°.

*2.4-Dinitro-phenylhydrazon*: Nach 2maligem Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. 175 bis 176°.

$C_{14}H_{16}N_4O_4$  (304.3) Ber. C 55.25 H 5.23 N 18.40 Gef. C 55.05 H 5.36 N 18.10

*Cyclopentan-cyclopentanon-(2)-spiran (Spiro-[4.4]-nonanon) (IIIc)*: 219 g *IIc* wurden mit 800 g 35-proz. Kalilauge unter kräftigem Rühren 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten trennte man das oben schwimmende Öl ab und reinigte dieses durch Destillation. Ausb. nahezu quantitativ. Sdp.<sub>13</sub> 82.5—83°,  $d_{20}^{24}$  0.9995,  $n_D^{20}$  1.4777.

Das farblose, leichtbewegliche, sehr angenehm minzartig riechende *Spiroketon IIIc* ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich, in Wasser schwer löslich.

$C_9H_{14}O$  (138.2) Ber. C 78.40 H 10.22 Gef. C 78.09 H 10.09

Einfachstes Äquiv.-Gewicht: Gef. 143 (Oximitration)

Mol.-Gew.: Gef. 145 (ebullioskop. i. Benzol)

*Oxim*: Wie bei *IIIb* angegeben. Nach Vakuumsublimation lange, farblose Spieße vom Schmp. 48.2—48.6°.

*Cyclohexan-cyclopentanon-(2)-spiran (Spiro-[4.5]-decanon) (IIIId)*: 40 g *IIId* wurden 5 Stdn. mit 200 g 35-proz. Kalilauge unter Rückfluß zu kräftigem Sieden erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung trennte man das Reaktionsgemisch durch Destillation, isolierte zunächst nur eine bei 100—108°/18 Torr siedende Fraktion und behandelte die höhersiedenden Anteile noch 4mal in der oben beschriebenen Weise mit Kaliumhydroxyd. Gesamtausb. 22 g (85% d. Th.). Das so erhaltene farblose, stark minzartig riechende, bei 105—106°/3 Torr siedende *Spiroketon IIIId* enthielt noch Halogenspuren, die sich erst nach mehrfachem Durchschütteln mit konz. Lauge und sorgfältiger Fraktionierung entfernen ließen.  $d_{20}^{25}$  1.0035;  $n_D^{25}$  1.4821.

*Oxim*: Nach 2maliger Vakuumsublimation Schmp. 90—91°.

$C_{10}H_{17}NO$  (167.3) Ber. N 8.37 Gef. N 8.19

*2.4-Dinitro-phenylhydrazon*: Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äthanol Nadeln vom Schmp. 184.5°.

$C_{16}H_{20}N_4O_4$  (332.3) Ber. C 57.82 H 6.07 N 16.86 Gef. C 58.15 H 6.36 N 16.41