

ROLAND MAYER und BERNO GEBHARDT¹⁾

Cyclopentanon-*o*-carbonsäureester, II²⁾

Aldehyd-Kondensationen am C-Atom 3

Aus dem Institut für Pflanzenchemie der Technischen Hochschule Dresden, Tharandt

(Eingegangen am 8. Februar 1960)

Während am C-Atom 1 substituierte und am Enol-Sauerstoff alkylierte Cyclopentanon-*o*-carbonsäureester mit Aldehyden nicht kondensiert werden können, setzen sich unsubstituierte oder in 4,5-Stellung substituierte Ester glatt mit Benzaldehyd, Anisaldehyd und Zimtaldehyd um, wobei Kondensation am C-Atom 3 erfolgt. — Erstmals wird die freie β -Ketosäure von I als Enol isoliert; sie ist beständiger als bisher angenommen wurde.

Eine direkte Kondensation oder Substitution am C-Atom 3 der Cyclopentanon-*o*-carbonsäureester (I) galt bisher als Ausnahme³⁾; so die Einwirkung von Oxalsäuredimethylester⁴⁾, Bromaceton⁵⁾ und Brom⁶⁾. Kürzlich wiesen W. TREIBS und W. SCHROTH⁷⁾ darauf hin, daß auch Aldehyde mit Analogenen der Cyclopentanon-*o*-carbonsäureester in 3-Stellung eine Kondensation eingehen. Da derartige Aldehyd-Kondensate als Modellsbstanzten für die Photosynthese von Interesse sind, haben auch wir die Reaktionsfähigkeit einiger Cyclopentanon-*o*-carbonsäureester am C-Atom 3 näher untersucht.

ALDEHYD-KONDENSATION AN EINFACHEN UND C-SUBSTITUIERTEN CYCLOPENTANON-*o*-CARBONSÄUREESTERN

Daß bisher keine Aldehyd-Kondensate der Cyclopentanon-carbonsäureester I isoliert wurden, obwohl diese bei anderen β -Dicarbonyl-Verbindungen schon lange bekannt sind⁸⁾, dürfte an der starken Abhängigkeit der oftmals schwer kristallisierenden Endprodukte von den Kondensationsbedingungen liegen.

Kondensiert man Benzaldehyd, Anisaldehyd oder Zimtaldehyd in Gegenwart 5-proz. methanolischen Kaliumhydroxyds mit Ia oder Ib, so kristallisieren nach Verdünnen mit Wasser direkt aus der schwach alkalischen Lösung die 3-Benzal-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-ester (IIa und IIb) bzw. die entsprechenden 3-Anisal-

¹⁾ Auszug aus der Diplomarb., Techn. Hochschule Dresden 1959.

²⁾ I. Mitteil.: R. MAYER und U. KUBASCH, J. prakt. Chem. [4] **2**, 43 [1959]. Über unsere früheren Cyclopentanon-carbonsäureester-Arbeiten vgl. u. a. Chem. Ber. **87**, 356 [1954]; **88**, 1866 [1955]; **91**, 768, 1616, 1764 [1958]; Angew. Chem. **68**, 169 [1956].

³⁾ R. MAYER, Angew. Chem. **68**, 174 [1956].

⁴⁾ G. KOMPPA und A. TALVITIE, Ann. Acad. Sci. fennicae, Ser. A **57** (15), 3 [1941].

⁵⁾ R. FUSCO und R. TRAVE, Gazz. chim. ital. **80**, 496 [1950]; O. RIOBÉ, M. LAMANT, L. GOUIN und R. GIGAULT, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **246**, 1710 [1958].

⁶⁾ Vgl. u. a. B. A. SAPUTRIAJEW und A. M. CHALETZKI, J. allg. Chem. (russ.) **27** (89), 2214 [1957].

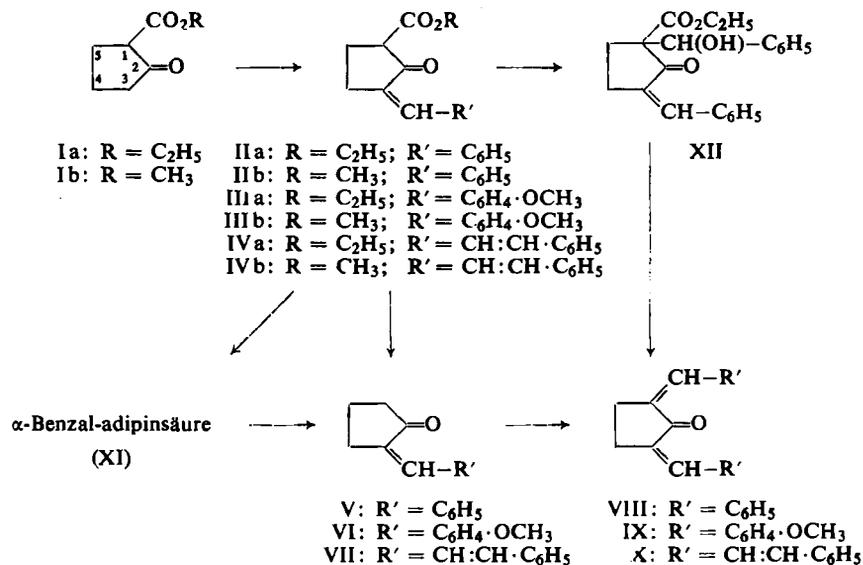
⁷⁾ Angew. Chem. **71**, 71 [1959].

⁸⁾ Vgl. H. HENECKA, „Chemie der Beta-Dicarbonyl-Verbindungen“, Springer-Verlag, Heidelberg 1950.

(IIIa und IIIb) und 3-Cinnamal-Verbindungen (IVa und IVb), wobei sich Benzaldehyd als besonders reaktionsfähig erwies.

Der Strukturbeweis für die Verbindungen II, III und IV war einfach zu führen, da diese unter den Bedingungen einer Ketonspaltung in die schon früher⁹⁾ direkt aus Cyclopentanon dargestellten 3-Benzal-, 3-Anisal- bzw. 3-Cinnamal-cyclopentanone (V, VI, VII) zu überführen waren, die zudem noch in bekannter Weise⁹⁾ als 1.3-Dibenzal-, 1.3-Dianisal- bzw. 1.3-Dicinnamal-cyclopentanone (VIII, IX und X) identifiziert wurden. Da wir für eine andere Arbeit α -Benzal-adipinsäure (XI) benötigten und diese u. W. noch nicht dargestellt war, unterwarfen wir IIa der Säurespaltung und erhielten unter Öffnung des Fünfringes glatt die Säure XI. Damit war aber ebenfalls die Formel IIa gesichert und bewiesen, daß tatsächlich Benzaldehyd in 3-Stellung angegriffen hatte.

Versetzt man dagegen äquimolare Mengen von Cyclopentanon-*o*-carbonsäureestern (I) und Benzaldehyd, Anisaldehyd oder Zimtaldehyd mit 30-proz. alkoholischer Alkalilauge, so beginnt sofort eine heftige Reaktion, wobei als Endprodukte 1.3-Dibenzal-, 1.3-Dianisal- bzw. 1.3-Dicinnamal-cyclopentanon (VIII, IX und X) entstehen. Obwohl, wie oben beschrieben, diese auch aus V, VI und VII zugänglich sind, verläuft die Reaktion nicht über diese Zwischenprodukte oder über Cyclopentanon. Vielmehr bildet sich beispielsweise im Falle des Benzaldehyds als Primärprodukt



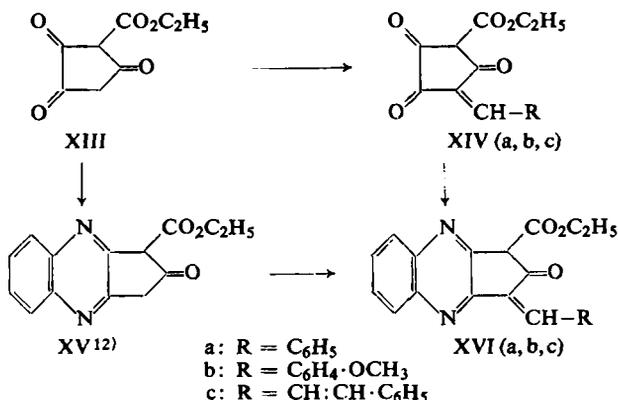
zunächst die 3-Benzal-Verbindung II, die sich dann am C-Atom 1 zum Aldol XII umsetzt, das sich als Nebenprodukt isolieren und auch direkt aus IIa mit Benzaldehyd herstellen ließ. Da die Estergruppe in XII wesentlich labiler ist als in I bzw. II, decarboxyliert sie unter unseren Bedingungen, wobei unter zusätzlicher Wasserabspaltung 1.3-Dibenzal-cyclopentanon (VIII) entsteht.

⁹⁾ Vgl. R. MAYER, Chem. Ber. 88, 1853 [1955].

Es war nun von Interesse, schon von vornherein am C-Atom 1 substituierte Cyclopentanon-*o*-carbonsäureester (I) mit Aldehyden zu kondensieren. Das Ergebnis sei vorweggenommen: In keinem Falle trat an C-3 eine Kondensation ein. Dieses zu der bisherigen Annahme über den Reaktionsablauf von Aldehyd-Kondensationen im Widerspruch stehende Ergebnis ist umso erstaunlicher, als α -monosubstituierte Cyclopentanone quantitativ mit Aldehyden reagieren.

Bisher sind keine in 4.5-Stellung substituierte bzw. ungesättigte Cyclopentanon-carbonsäureester mit Aldehyden umgesetzt worden¹⁰⁾. Da diese Verbindungstypen in ihren Bindungsverhältnissen dem Cyclopentanon-ester-System im Chlorophyll-Molekül sehr nahe kommen müßten, synthetisierten wir einige als Modellsubstanzen für die Photosynthese. Als Ausgangsmaterial diente uns der leicht zugängliche¹¹⁾ Cyclopentan-trion-(2.4.5)-carbonsäure-(1)-äthylester (XIII), der spontan mit Benzaldehyd, Anisaldehyd und Zimtaldehyd in 3-Stellung die Kondensation eingeht, wobei die Verbindungen XIV a, b und c nahezu quantitativ entstehen.

Das Trion XIII reagiert mit *o*-Phenylendiamin zum Chinoxalin XV, das sich ebenfalls mit den drei vorgenannten Aldehyden glatt an der dem Carbonyl benachbarten freien Methylengruppe zu XVI a, b und c umsetzt; diese Verbindungen entstehen auch — worauf im experimentellen Teil nicht eingegangen wird — durch Umsetzung von *o*-Phenylendiamin mit XIV a, b und c oder deren Kaliumsalzen in äthanolischer Lösung. Die so erhaltenen Aldehyd-Kondensate der β -Ketoester sind geeignetere Ausgangsmaterialien für 1.2-Ringschlüsse am Fünfring als die bisher bekannten entsprechenden Monokondensate aus Cyclopentanon⁹⁾, da die Carbonylgruppe in II, III, IV, XIV und XVI enolisiert vorliegt, was bei der Cyclisierung die Wasserabspaltung begünstigt.



ALDEHYD-KONDENSATIONEN AN *o*-ALKYLIERTEN CYCLOPENTANON-*o*-CARBON-SÄUREESTERN

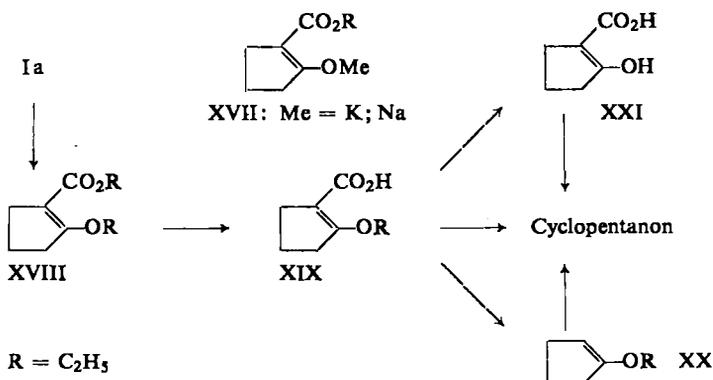
Da, wie oben erwähnt, an C-1 substituierte Cyclopentanon-*o*-carbonsäureester (I) sich nicht mit Aldehyden kondensieren, während dies unsubstituierte glatt tun,

¹⁰⁾ Vgl. aber l. c. 7).

¹¹⁾ W. WISLICENUS, J. prakt. Chem. [2] 95, 282 [1917].

¹²⁾ Über eine evtl. Tautomerie: l. c. 11).

ergeben sich erhebliche Schwierigkeiten bei der Erklärung des Reaktionsablaufes. Da wir die Kondensationen im alkalischen Gebiet erzielten, lag es nahe, als Zwischenprodukte bei der Umsetzung mit Aldehyden die Alkalisalze der enolisierten Ester anzunehmen. Dies erwies sich als nicht richtig, da die Kalium- oder Natriumsalze (XVII) der Cyclopentanon-ester I, die sich heute in reiner Form bequem herstellen lassen¹³⁾, *nicht* mit Aldehyden reagieren. Danach sollten aber auch *O*-alkylierte Cyclopentanon-ester des Typs XVIII nicht mit Aldehyden umzusetzen sein, was auch tatsächlich der Fall war.



An *O*-alkylierten Estern I sind bisher nur das Methyl-¹⁴⁾, das β -Diäthylamino-äthyl-¹⁵⁾ und das 2-Chlor-cyclohexyl-Derivat¹⁶⁾ bekannt und wahrscheinlich ein Umsetzungsprodukt mit Orthoameisensäure-triäthylester¹⁴⁾, dessen Struktur aber nicht eindeutig ist.

Wir stellten daher noch den 2-Äthoxy-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester (XVIII) aus Ia, Orthoameisensäure-triäthylester, Äthanol und Eisen(III)-chlorid her. Weder mit Aldehyden noch mit Kohlensäure-diäthylester, Chlor-ameisensäureestern bzw. Oxalsäure-diäthylestern war eine Kondensation in 3-Stellung zu erzielen. XVIII wird als Enoläther bereits im schwach sauren Gebiet gespalten, wobei unter Eliminierung von Äthanol Ia zurückgebildet wird. Beim Kochen des Esters XVIII mit äthanolischer Kalilauge bildet sich dagegen die freie Säure XIX, die aus Benzol glatt umzukristallisieren und in trockener Form völlig beständig ist. Beim Erhitzen über den Schmp. decarboxyliert XIX und geht in Äthoxycyclopenten (XX) über, aus dem im sauren Gebiet quantitativ Cyclopentanon entsteht.

Säuert man dagegen XIX in äthanolisch-wässriger Lösung bei -10° vorsichtig an, extrahiert den Alkohol in der Kälte mit wenig Äther, dann mit *n*-Heptan, so verbleibt eine wässrige Lösung von 2-Hydroxy-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1) (XXI), aus der man bei raschem Arbeiten durch weitere Extraktion mit viel Äther und Abziehen des Äthers im Vakuum ohne zusätzliche Erwärmung XXI als zähes Öl (bei 0°) erhalten kann.

¹³⁾ R. MAYER, G. WENSCHUH und W. TÖPELMANN, Chem. Ber. 91, 1618 [1958].

¹⁴⁾ F. LACASA, J. PASCUAL und L. V. DEL ARCO, An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B 52, 549 [1956].

¹⁵⁾ S. C. RHOADS, R. D. REYNOLDS und R. RAULINS, J. Amer. chem. Soc. 74, 2889 [1952].

¹⁶⁾ F. WINTERNITZ und R. M. THAKKAR, Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 19, 471 [1952].

Die freie Enol-Säure XXI ist wahrscheinlich auf Grund einer Wasserstoffbrückenbindung wesentlich beständiger als die schon früher isolierte¹⁷⁾ tautomere Keton-Säure. Sie spaltet erst bei etwa 10°, spontan vor allem in verdünnter Schwefelsäure, quantitativ CO₂ ab und geht in Cyclopentanon über. Die Umwandlung der bei 0° beständigen Enolform in die unbeständigere Ketoform verläuft demnach so langsam, daß eine Isolierung von XXI möglich wird. Über deren physikalisch-chemische Untersuchung berichten wir an anderer Stelle.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1-Carbäthoxy-cyclopentanon-(2) (Ia): Nach MAYER und KUBASCH²⁾; Ausb. 85% d. Th. bei 5 molarem Ansatz.

1-Carbomethoxy-cyclopentanon-(2) (Ib):

a) wie vorstehend, Ausb. 67–76% d. Th.

b) 120 g Natriumamid und 1000 ccm Dipropyläther versetzte man langsam bei max. 20° mit 150 g Cyclopentanon und behandelte die Reaktionsmischung 6 Stdn. mit überschüss. festen Kohlendioxyd bei max. 0°. Sodann veresterte man wie üblich mit 150 ccm Dimethylsulfat unter starker Außenkühlung und Gasableitung (Methylamin!). *Ib* wurde dann mit Äther extrahiert und destilliert (88–92°/5 Torr). Ausb. max. 8% d. Th.

Kondensation von Aldehyden mit I bei Gegenwart von 5-proz. methanol. Kalilauge

Allgemeine Arbeitsweise: Je 1/5 Mol der Ester I und der entsprechenden Aldehyde löste man in 90 ccm Methanol, versetzte während 10 Min. unter starkem Rühren mit 45 ccm 5-proz. wäbr. Kalilauge, rührte noch weitere 30 Min. und verdünnte schließlich mit 75 ccm Wasser. Die nach einigen Tagen bei etwa 20° Außentemperatur anfallenden kristallinen Anteile wurden isoliert und gereinigt.

1-[α -Hydroxy-benzyl]-3-benzal-1-carbäthoxy-cyclopentanon-(2) (XII): Das Rohprodukt aus der Benzaldehyd-Umsetzung mit *Ia* wurde mehrmals aus sehr wenig Benzol umkristallisiert, wobei das mitentstandene *IIa* in Lösung blieb. Farblose Nadelbüschel bzw. Säulen vom Schmp. 180° (Benzol, anschließend Methanol). *XII* läßt sich von *IIa* gut trennen, da es in viel kaltem Methanol löslich ist, gut aus Benzol kristallisiert und keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion gibt.

C₂₂H₂₂O₄ (350.2) Ber. C 75.45 H 6.33 Gef. C 75.51 H 6.65

3-Benzal-1-carbäthoxy-cyclopentanon-(2) (IIa): Wie vorstehend, aber durch mehrfaches Umkristallisieren des leichter in Benzol löslichen Anteiles aus Methanol. Aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 95°. Ausb. 80% d. Th., Eisen(III)-chlorid-Reaktion grün.

C₁₅H₁₆O₃ (244.3) Ber. C 73.78 H 6.56 Gef. C 73.97 H 6.64

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 192° (aus Eisessig).

C₂₁H₂₀N₄O₆ (424.4) Ber. N 13.20 Gef. N 13.24

Methylester (IIb): Entsprechend aus *Ib*. Schmp. 118°, Ausb. 75% d. Th.

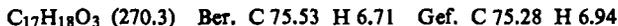
3-Anisal-1-carbäthoxy-cyclopentanon-(2) (IIIa): Durch Umkristallisation des aus der Anisaldehyd-Umsetzung mit *Ia* erhaltenen Rohproduktes aus Methanol. Nahezu farblose Nadeln vom Schmp. 90°. Ausb. 30% d. Th., Eisen(III)-chlorid-Reaktion grün.

C₁₆H₁₈O₄ (274.3) Ber. C 70.05 H 6.65 Gef. C 69.87 H 6.67

¹⁷⁾ O. NEUNHOEFFER und P. PASCHKE, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 919 [1939].

Methylester (IIIb): Entsprechend aus *Ib* und *Anisaldehyd*. Blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 116°.

3-Cinnamal-1-carbäthoxy-cyclopentanon-(2) (IVa): Wie vorstehend mit *Zimtaldehyd* und *Ia* in 18-proz. Ausb. Gelbe Blättchen vom Schmp. 124° (aus Methanol). Eisen(III)-chlorid-Reaktion grün.



Methylester (IVb): Entsprechend aus *Ib* und *Zimtaldehyd*. Gelbe Nadeln vom Schmp. 138° (aus Methanol).

3-Benzal-cyclopentanon-(2) (V): Durch übliche Ketonspaltung von *IIa* mit 2 *n* H₂SO₄ unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserdampf, Isolierung von V aus dem Kühler und dem Rückstand durch Chloroformextraktion. Farblose Nadeln vom Schmp. 68.5°, die mit authent. V übereinstimmen. Ausb. 61% d. Th. bei einem 1/2 molaren Ansatz. Weitere Identifizierung durch Überführung in *1.3-Dibenzal-cyclopentanon-(2) (VIII)* nach I. c.⁹⁾.

1.3-Dibenzal-cyclopentanon-(2) (VIII)

- Aus V und *Benzaldehyd* nach I. c.⁹⁾. Ausb. nahezu quantitativ.
- Durch Cyclisierung von *α-Benzal-adipinsäure (XI)* und weitere Kondensation nach a).
- Durch Ketonspaltung von XII in üblicher Weise. Ausb. nahezu quantitativ.
- 6.7 g *Ia* und 4.4 g *Benzaldehyd*, gelöst in 20 ccm Äthanol, wurden langsam unter Rühren mit 20 ccm 30-proz. Kalilauge versetzt, wobei sich das Reaktionsgemisch auf etwa 40° erwärmte. Nach dem Erkalten verdünnte man mit Wasser auf 150 ccm und isolierte die sich abscheidenden Kristalle. Ausb. 4.5 g (40% d. Th.).

Die Identifizierung der nach a), b), c) und d) erhaltenen gelben Kristalle vom Schmp. 192.5° (aus Methanol) erfolgte durch Vergleich mit einem direkt aus Cyclopentanon und *Benzaldehyd* erhaltenen Präparat⁹⁾.

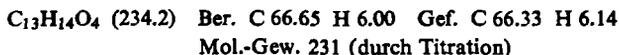
3-Anisal-cyclopentanon-(2) (VI): Wie oben unter V beschrieben durch Ketonspaltung von *IIIa*. Rohausb. 14% d. Th. Weiterverarbeitung nachstehend.

1.3-Dianisal-cyclopentanon-(2) (IX): Aus VI analog der Dibenzalverbindung VIII nach a). Ausb. 80% d. Th. Tiefgelbe Nadeln vom Schmp. 212°. Identifizierung durch Vergleich mit einem authent. Präparat.

3-Cinnamal-cyclopentanon-(2) (VII): Wie unter V beschrieben durch Ketonspaltung von *IVa*. Blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 89° (aus Methanol/Wasser).

1.3-Dicinnamal-cyclopentanon-(2) (X): Aus VII und *Zimtaldehyd* in bekannter Weise⁹⁾. Ausb. 85% d. Th. Glänzende tiefgelbe Blättchen vom Schmp. 227–228°. Identifizierung durch Vergleich mit einem authent. Präparat.

α-Benzal-adipinsäure (XI): Durch Säurespaltung von 50 g des *Esters IIa* mit 30-proz. wäßr. Kalilauge unter Zusatz des halben Vol. Äthanol während 8 Stdn. unter Rückfluß. Übliche Aufarbeitung ergab farblose Nadeln vom Schmp. 178° (aus Wasser). Ausb. 44% d. Th.



Die Identifizierung erfolgte durch thermische Cyclisierung zu V und dessen Überführung in *Dibenzal-cyclopentanon (VIII)* nach I. c.⁹⁾.

Cyclopentan-trion-(2.4.5)-carbonsäure-(1)-äthylester (XIII): 30.2 g des nach I. c.¹¹⁾ in 90-proz. Ausb. erhaltenen Kaliumsalzes von XIII wurden fein zerrieben und in äther. Suspension bei –10° unter Rühren langsam mit 25 g konz. Schwefelsäure zersetzt, bis die rote Farbe des K-Salzes in Blaßgelb umgeschlagen war. Aus dem Rückstand konnte XIII durch

mehrmalige Extraktion mit heißem Aceton ausgezogen werden. Blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 146—148° (Zers.) (aus Aceton). Ausb. 14 g (62% d. Th.).

3-Benzal-cyclopentan-trion-(2.4.5)-carbonsäure-(1)-äthylester (XIVa): 2 g des Trions XIII wurden in der Kälte in 50 ccm Äthanol gelöst, mit 1.5 g Benzaldehyd versetzt und unter kräftigem Schütteln mit 5 ccm 30-proz. Kalilauge vermischt. Nach Beendigung der Reaktion setzte man nochmals 5 ccm 30-proz. Kalilauge zu. Das nach einiger Zeit quantitativ ausfallende ziegelrote, amorphe K-Salz von XIVa wurde isoliert, mit Äthanol gewaschen und auf Ton getrocknet.

Zur Isolierung des freien Esters XIVa versetzte man bei -10° eine äther. Suspension des K-Salzes mit 1.5 g konz. Schwefelsäure und extrahierte mit siedendem Essigsäure-äthylester. Leuchtend gelbe Nadelbüschel (aus Essigester unter Verlusten), die sich oberhalb von 190° zersetzten. Rohausb. quantitativ. Eisen(III)-chlorid-Reaktion tiefrot.

$C_{15}H_{12}O_5$ (272.3) Ber. C 66.16 H 4.44 Gef. C 66.98 H 4.67

3-Anisal-cyclopentan-trion-(2.4.5)-carbonsäure-(1)-äthylester (XIVb): Wie vorstehend mit 1.8 g Anisaldehyd und Extraktion des dunkelgelben K-Salzes mit Aceton. Leuchtend gelb-orangefarbene Nadeln vom Schmp. 164—166° (Zers.). Ausb. quantitativ. Eisen(III)-chlorid-Reaktion tiefrot.

$C_{16}H_{14}O_6$ (302.3) Ber. C 63.57 H 4.66 Gef. C 63.20 H 4.88

3-Cinnamal-cyclopentan-trion-(2.4.5)-carbonsäure-(1)-äthylester (XIVc): Wie unter XIVa angegeben mit Zimtaldehyd. Ausb. quantitativ. Orangerote Nadeln aus Essigester vom Zers.-P. 198° . Eisen(III)-chlorid-Reaktion tiefrot.

$C_{17}H_{14}O_5$ (298.3) Ber. C 68.45 H 4.73 Gef. C 68.68 H 4.37

Chinoxalin (XV) des Trions XIII: Jeweils 5.5 g des Trions XIII wurden mit 3.7 g *o*-Phenylendiamin in 30 ccm absol. Äthanol 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Goldgelbe Nadeln aus Methanol vom Schmp. 216—220°. Ausb. nahezu quantitativ.

Monobenzalverbindung (XVIa) des Chinoxalins XV: Wie oben beschrieben durch analoge Kondensation von Benzaldehyd mit XV bei Gegenwart von Äthanol und 30-proz. Kalilauge. Das sich abscheidende Kaliumsalz löste man in wenig heißem Eisessig, isolierte die bronzefarbene freie Monobenzalverbindung XVIa und kristallisierte aus Methanol um. Zers.-P. etwa 212° . Eisen(III)-chlorid-Reaktion tiefrotbraun.

$C_{21}H_{16}N_2O_3$ (344.4) Ber. C 73.25 H 4.65 N 8.14 Gef. C 72.89 H 4.57 N 8.08

Monoanisalverbindung (XVIb) des Chinoxalins XV: Wie vorstehend mit Anisaldehyd. Farbe des Kaliumsalzes dunkelgelb; Farbe des Esters XVIb leuchtend gelb. Zersetzung ab 210° . Eisen(III)-chlorid-Reaktion tief rotbraun.

$C_{22}H_{18}N_2O_4$ (374.4) Ber. C 70.58 H 4.81 N 7.48 Gef. C 70.38 H 4.59 N 7.52

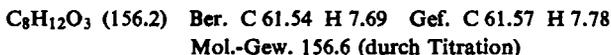
Monocinnamalverbindung (XVIc) des Chinoxalins XV: Wie oben mit Zimtaldehyd. Aus dem gelbbraunen Kaliumsalz wurde quantitativ der orangefarbene Ester XVIc erhalten, der eine tiefbraune Eisen(III)-chlorid-Reaktion gab. Zers.-P. etwa 215° .

$C_{23}H_{18}N_2O_3$ (370.4) Ber. C 74.59 H 4.86 N 7.57 Gef. C 74.31 H 4.47 N 7.68

2-Äthoxy-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester (XVIII): 250 g Ketoester Ia, 240 g Orthoameisensäure-triäthylester, 240 g absol. Äthanol und 8 g sublimiertes Eisen(III)-chlorid kochte man 8 Stdn. unter Rückfluß, versetzte nach dem Erkalten mit 750 ccm Äther, reinigte die äther. Lösung durch Waschen mit Wasser und verd. Natronlauge und kochte die nach Abdampfen des Äthers zurückbleibende Flüssigkeit mit 200 ccm Acetanhydrid 45 Min. unter Rückfluß. Die Reinigung von XVIII erfolgte durch sorgfältige fraktionierte Vakuum-

destillation. Ausb. 260 g (89% d. Th.). Sdp.₁₂ 122.5°; n_D^{20} 1.4709; d_{10}^{20} 1.0349. In salzsaurer Lösung ging XVIII in der Kälte quantitativ in Ia über, aus dem mit konz. Chlorwasserstoffsäure nach 4stdg. Kochen in bekannter Weise Cyclopentanon entstand, das als 2,4-Dinitrophenylhydrazon durch Misch-Schmp. und Analyse identifiziert wurde.

2-Äthoxy-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1) (XIX): Durch Verseifen von 25 g XVIII mit 100 ccm 30-proz. Kalilauge während 8 Stdn. Ausb. 16 g (75% d. Th.). Schmp. 134° (aus Benzol oder durch Vakuumsublimation).



2-Äthoxy-cyclopenten-(1) (XX): 31.2 g der vorstehend beschriebenen Säure XIX und 100 ccm absol. Xylolgemisch erhitzte man unter Rückfluß bis zum Nachlassen der anfangs heftigen Kohlendioxydentwicklung (etwa 30 Min.) und fraktionierte die XX enthaltende Xylollösung über eine gute Kolonne. Sdp.₇₅₆ 133.5–134°; d_4^{20} 0.8009; n_D^{20} 1.4447. Ausb. 18 g (82% d. Th.).

Identifiziert wurde XX durch Bestimmung des bei der Spaltung im schwefelsauren Gebiet nach bekannter Methode quantitativ anfallenden Cyclopentanons und Äthanol.

2-Hydroxy-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1) (XXI): 50 g der Säure XIX löste man in 50 ccm 70-proz. Äthanol und versetzte bei etwa –10° mit 5 ccm 1 *n* H₂SO₄. Die Lösung blieb 5 Min. bei –10° stehen, wurde dann nacheinander mit 45 ccm Äther und 70 ccm *n*-Heptan in der Kälte extrahiert, und die Säure XXI danach sofort in 500 ccm Äther aufgenommen. Ohne zusätzliches Erwärmen dampfte man dann den mit Natriumsulfat getrockneten Äther i. Vak. ab und achtete darauf, daß sich das zurückbleibende zähe Öl (41 g) nicht über 0° erwärmte. Dieses Öl bestand zu mindestens 99% aus der Säure XXI, da sich 99.3% des theoretisch möglichen Kohlendioxyds entbinden ließen und als Rückstand quantitativ Cyclopentanon verblieb.

XXI gab in Wasser oder Äthanol eine tief blauviolette Eisen(III)-chlorid-Reaktion, wobei nach etwa 2 Min. bei 0° eine CO₂-Entwicklung einsetzte und die Färbung nach etwa 10 Min. verblaßte.
