

Horst Schwall, Volker Schmidt und Bernd Eistert

Thermolyse sechsgliedriger 2-Diazo-1.3-diketone in Pyridin und in Anilin

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 12. November 1968)

Die Thermolyse sechsgliedriger 2-Diazo-1.3-diketone in Pyridin führt unter 1.4-Addition zweier durch Schröter-Wolff-Umlagerung entstandener Ketoketen-Moleküle zu Lactonen der Struktur **3**. In Anilin dagegen werden bei Reaktionszeiten von etwa 15 Min. die ringverengten 2-Anilino-cyclopentencarbonsäure-anilide **11** erhalten, die ihrerseits über die entsprechenden Ketone **9** in die 4-Oxo-2.3.4.5-tetrahydro-1*H*-cyclopenta[*c*]chinoline **16** umgewandelt werden können. Bei längeren Reaktionszeiten (≥ 2 Stdn.) reagieren die primär gebildeten Cyclopenten-Derivate **11** mit Anilin weiter, wobei als faßbares Spaltprodukt *N,N'*-Diphenyl-harnstoff auftritt.

*Wolff*¹⁾ fand, daß beim Eintragen von Diazoacetophenon in siedendes Anilin Stickstoff abgespalten wird; aus der angesäuerten Lösung schied sich Phenylessigsäure-anilid ab.

Bei der Übertragung dieser Reaktion auf 1.3-Dioxo-2-diazo-cyclohexane erhielt man²⁾ bei längerem Behandeln der Reaktionslösung mit verd. Salzsäure 2-Oxo-cyclopentencarbonsäure-anilide.

Um einen Einblick in den Chemismus der Thermolyse von 2-Diazo-1.3-diketonen in Anilin zu gewinnen, studierten wir zunächst die Thermolyse von **1** in einem aprotischen Amin, nämlich Pyridin.

Erhitzt man 1.3-Dioxo-2-diazo-5.5-dimethyl-cyclohexan (2-Diazo-dimedon, **1a**) oder 1.3-Dioxo-2-diazo-5.5-pentamethylen-cyclohexan (**1b**), beide aus den entsprechenden Methylenverbindungen bequem durch Diazogruppenübertragung³⁾ mit Tosylazid herstellbar, in Pyridin, so tritt unter Stickstoffabspaltung Dimerisierung ein. Den erhaltenen farblosen, stickstofffreien Verbindungen ordnen wir an Hand spektroskopischer und chemischer Befunde die Strukturen **3a** bzw. **3b** zu.

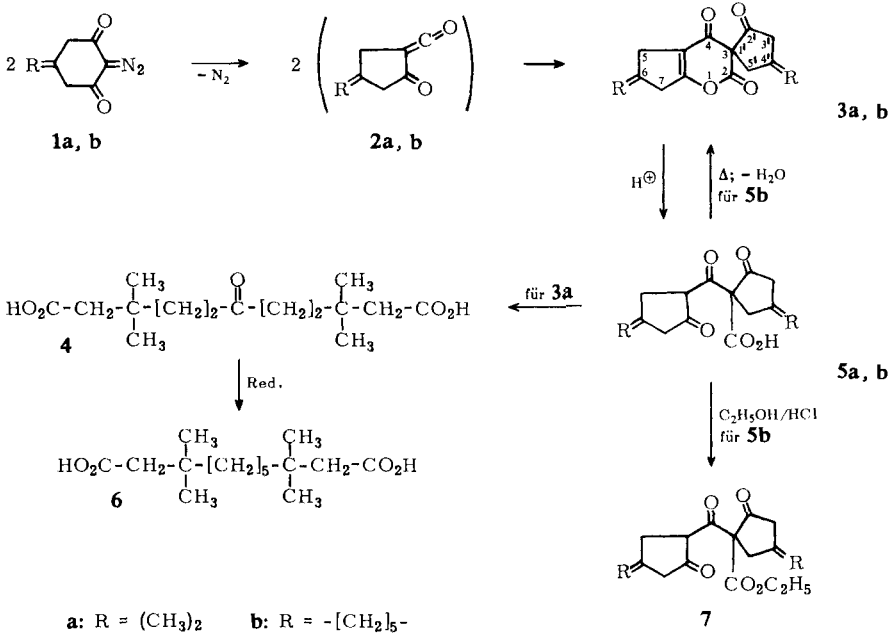
Die Gruppierung eines α,β -ungesättigten Ketons gibt sich durch ein UV-Maximum bei 317 $\mu\mu$ (**3a**: $\epsilon = 8100$; **3b**: $\epsilon = 8400$) zu erkennen. Die IR-Spektren (CCl_4) weisen mehrere Carbonyl-Banden (**3a**: 1795, 1733 und 1656/cm; **3b**: 1792, 1733 und 1656/cm) neben einer sehr intensiven C=C-Doppelbindungsbande bei 1587

¹⁾ *L. Wolff*, Liebigs Ann. Chem. **394**, 26 (1912).

²⁾ ^{2a)} *B. Eistert, H. Elias, E. Kosch* und *R. Wollheim*, Chem. Ber. **92**, 130 (1959); ^{2b)} *B. Eistert, G. Bock, E. Kosch* und *F. Spalink*, ebenda **93**, 1461 (1960).

³⁾ Zusammenfass.: *M. Regitz*, Angew. Chem. **79**, 786 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 723 (1967).

(3a) bzw. 1585/cm (3b) auf. Im NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS) treten neben den Methylprotonen in 3a [$\delta = 1.18$ und 1.22 ppm (jeweils 6H)] und den Methylenprotonen der spiroverknüpften Sechsringe in 3b [$\delta = 1.52$ ppm (20H)] bei $\delta = 2.42$, 2.54 und 2.66 ppm die Signale für die Methylenprotonen in 3'-, 5'-, 5- und 7-Stellung auf (Flächenverhältnis 1:2:1; insgesamt 8H).



Bei dieser Reaktion schließt sich also der Stickstoffabspaltung eine Schröter-Wolff-Umlagerung zum Ketoketen **2** an, das seinerseits eine zweite Molekel **2** unter 1.4-Addition zum Lacton **3** addiert. Diese Reaktionsfolge steht im Einklang mit der von *Stetter* und *Kiehs*⁴⁾ durchgeführten Thermolyse des 1.3-Dioxo-2-diazo-cyclohexans in Toluol. Ferner zeigten *Yates* und *Chandross*⁵⁾, daß in situ hergestelltes Campherketen analog **2** dimerisiert.

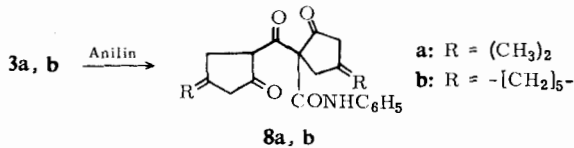
Der Lactonring in **3** läßt sich durch Erhitzen mit konz. Salzsäure aufspalten, wobei als Primärprodukt die β -Keto-carbonsäure **5** entstehen sollte; im Falle des 2-Diazo-dimedons (**1a**) erfolgt jedoch sofort Decarboxylierung und Dieckmann-Spaltung zur Keto-dicarbonsäure **4**⁶⁾. Diese kann man durch Wolff-Kishner-Reduktion in recht guter Ausbeute in die Nonan-dicarbonsäure-(1.9) **6** umwandeln. Im Falle von **1b** ist die Säure **5b** überraschend Endprodukt der Reaktion. Sie läßt sich durch Behandeln mit äthanolischer Salzsäure glatt in den Ester **7** überführen. Versucht man, **5b** durch Erhitzen über den Schmelzpunkt zu decarboxylieren, so tritt Wasserabspaltung unter Rückbildung von **3b** ein.

⁴⁾ H. *Stetter* und K. *Kiehs*, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 3531; Chem. Ber. **98**, 1181 (1965).

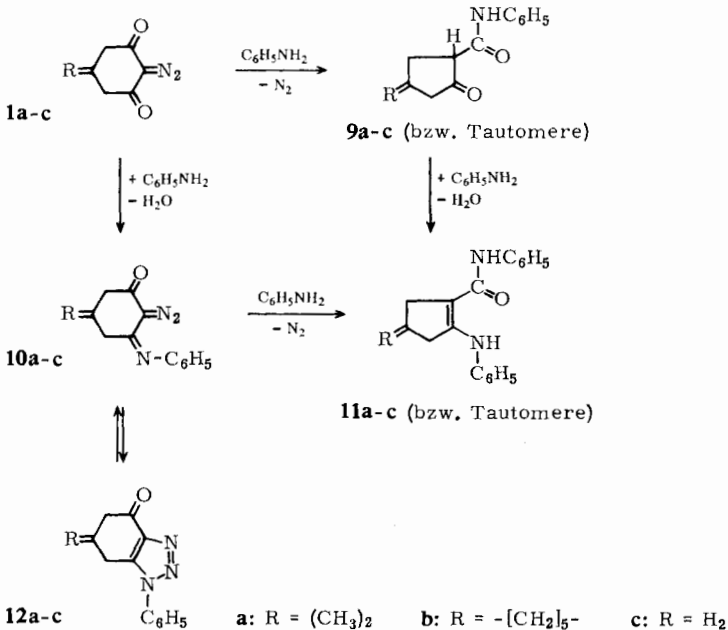
⁵⁾ P. *Yates* und E. A. *Chandross*, Tetrahedron Letters [London] **20**, 1 (1959).

⁶⁾ Vgl. hierzu auch I. c.⁴⁾.

Die bei der sauren Hydrolyse von **3a** nicht faßbare Triketocarbonsäure **5a** läßt sich jedoch als Anilid **8a** abfangen, wenn man **3a** in Anilin erhitzt. Vollkommen analog reagiert **3b** zu **8b**.



Völlig andere Reaktionsprodukte liefert die Thermolyse in dem protischen Lösungsmittel Anilin. Hier treten je nach Reaktionsdauer verschiedene Thermolyseprodukte auf. Erhitzt man etwa 15 Min. unter Rückfluß, so werden in guten Ausbeuten die 2-Anilino-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-anilide **11** (bzw. deren Tautomere) erhalten.



Diese können entweder über die Diazo-iminverbindungen **10** bzw. deren isomere Triazole **12** oder über die β -Oxo-carbonsäure-anilide **9** entstehen.

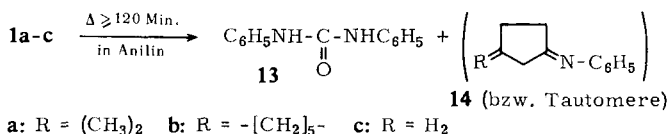
Die Bildung von **11** aus rein hergestelltem **9** verläuft jedoch in schlechterer Ausbeute als bei der direkten Thermolyse aus **1**, so daß u. E. **9** als Primärprodukt der Reaktion wenig wahrscheinlich ist.

Dünnschichtchromatographisch (Kieselgel/Chloroform) ließ sich im Reaktionsgemisch kein Zwischenprodukt (**9** oder **10** bzw. **12**) erkennen; die Frage des Reaktionsablaufes muß daher noch offen bleiben.

Die Verbindungen **11** geben mit methanolischer FeCl_3 -Lösung, auch auf Zusatz geringer Mengen Pyridin oder Natriumacetat, erst nach etwa 20 Min. eine intensive blaugrüne Farbreaktion. Das sofort aufgenommene Kernresonanzspektrum einer Lösung von **11a** in Deuteriochloroform zeigt, daß die Verbindung zu 100% in der Enaminform vorliegt. Nach 48 Stdn. steht diese mit der tautomeren Iminoform, erkennbar am Auftreten des Methinsignals bei $\delta = 3.95$ ppm, im Gleichgewicht.

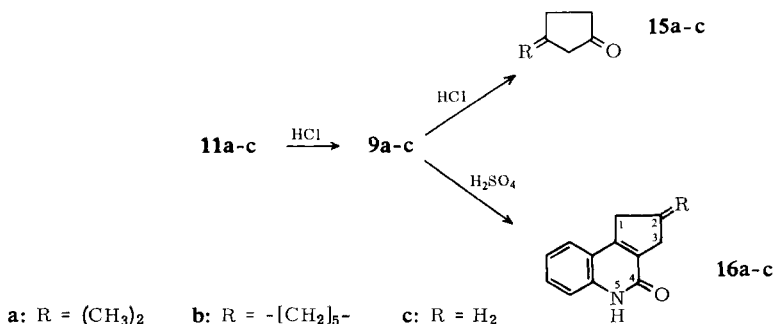
Auf gleiche Weise konnte gezeigt werden, daß die β -Oxo-carbonsäure-anilide **9** überwiegend in der Ketoform vorliegen, obwohl sie mit methanolischer FeCl_3 -Lösung sofort eine intensive blaugrüne Farbreaktion zeigen.

Erhitzt man die 2-Diazo-1.3-diketone **1** dagegen etwa 2 Stdn. in Anilin unter Rückfluß, so reagieren die primär gebildeten Cyclopenten-Derivate **11** mit dem Lösungsmittel weiter unter Bildung von *N,N'*-Diphenyl-harnstoff (**13**).



Daneben sollten die Anile **14** entstehen, doch konnten sie bisher noch nicht isoliert werden. Eine analoge Reaktion beobachteten bereits *Sen* und *Basu*⁷⁾ bei der Umsetzung von 2-Oxo-cyclohexancarbonsäure-äthylester mit überschüssigem Anilin; sie konnten ebenfalls nur *N,N'*-Diphenyl-harnstoff isolieren. Später wurde allerdings von *Brown*, *Carver* und *Hollingsworth*⁸⁾ das Auftreten von Diphenyl- bzw. Diaryl-harnstoffen unter den von *Sen* und *Basu* angegebenen Bedingungen bestritten.

Die Herstellung der **14** zugrunde liegenden Cycloalkanone **15** gelingt aber sehr einfach aus den Cyclopenten-Derivaten **11**, indem man diese mit Salzsäure verseift und decarboxyliert. Die Reaktion verläuft über die entsprechenden β -Oxo-carbonsäure-anilide **9**, die bei rechtzeitigem Abbruch der Reaktion gefaßt werden können.



Behandelt man die Anilide **9** dagegen mit konz. Schwefelsäure, so tritt unter Wasserabspaltung Ringschluß zu den 4-Oxo-2.3.4.5-tetrahydro-1*H*-cyclopenta[*c*]chinolinen **16** ein⁹⁾; ihre Struktur ergibt sich aus dem NMR-Spektrum [CDCl_3 , TMS];

⁷⁾ *H. K. Sen* und *U. Basu*, *J. Indian chem. Soc.* **6**, 309 (1929).

⁸⁾ *R. J. Brown*, *F. W. S. Carver* und *B. L. Hollingsworth*, *J. chem. Soc.* [London] **1961**, 4295.

⁹⁾ **16c** wurde bereits von *B. K. Blount*, *W. H. Perkin jr.* und *S. G. Plant*, *J. chem. Soc.* [London] **1929**, 1975, synthetisiert.

16a: $\delta = 1.22$ ppm (2-CH₃, 6H); 2 Dubletts 2.82 bzw. 2.88 (jeweils 2H für 1- bzw. 3-CH₂-); 3.53–3.76 (Multipllett für 4 arom. H); 12.40 (1 NH). **16b:** $\delta = 1.52$ ppm (10 H, –CH₂– im Spirosechtring; alle anderen Signale wie bei **16a**) und der Elementaranalyse.

Die Dünnschichtchromatographie (Kieselgel/Chloroform) der Thermolyseprodukte von **1** in Anilin zeigte, daß hier die in Pyridin auftretenden Dimeren **3** bzw. ihre Folgeprodukte mit Anilin **8** nicht entstehen.

Herrn Dr. G. Hahn sowie Herrn J. Müller danken wir für die Aufnahme der IR-, UV- und NMR-Spektren, Herrn Dr. H. Dürr für wertvolle Diskussionen und den Herren Dipl.-Chem. G. Humme und K. Schäfer für die Elementaranalysen.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. -- Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät Beckman IR-4, die UV-Spektren mit dem Spektrophotometer Beckman DK-1 und die NMR-Spektren mit dem Gerät Varian A 60 aufgenommen. -- Die Durchführung der Elementaranalysen erfolgte nach der Ultramikroschnellmethode von Walisch¹⁰.

2.4.2'-Trioxo-6.6.4'.4'-tetramethyl-2.3.4.5.6.7-hexahydro-spiro[cyclopenta[b]pyran-3.1'-cyclopentan] (**3a**): Eine Lösung von 3.2 g *1.3-Dioxo-2-diazo-5.5-dimethyl-cyclohexan*¹¹ (**1a**) in 10 ccm dest. Pyridin wird unter Rückfluß erhitzt. Innerhalb von 30–45 Min. entwickelt sich die ber. Stickstoffmenge. Man läßt erkalten, tropft unter starkem Rühren 20 ccm Wasser zu und filtriert. Ausb. 1.3–1.4 g (49–53%) gelber Kristallbrei vom Schmp. 145°. Aus n-Butanol farblose, fein verfilzte Nadelchen vom Schmp. 155–156°.

C₁₆H₂₀O₄ (276.3) Ber. C 69.55 H 7.29 Gef. C 69.7 H 7.34

2.4.2'-Trioxo-6.6.4'.4'-bis-pentamethylen-2.3.4.5.6.7-hexahydro-spiro[cyclopenta[b]pyran-3.1'-cyclopentan] (**3b**): 13.2 g *1.3-Dioxo-2-diazo-5.5-pentamethylen-cyclohexan*¹¹ (**1b**) werden in 40 ccm Pyridin so lange unter Rückfluß erhitzt, bis die ber. Stickstoffmenge entwickelt ist. Die orangefarbene Lösung versetzt man unter Rühren und anfänglich häufigem Anreiben mit 130 ccm Wasser. Man filtriert und erhält 9.7 g (85%) eines gelben, etwas öligen Rohproduktes, aus n-Butanol Schmp. 170–172°.

C₂₂H₂₈O₄ (356.5) Ber. C 74.12 H 7.92 Gef. C 74.1 H 7.94

5-Oxo-2.2.8.8-tetramethyl-nonan-dicarbonensäure-(1.9) (**4**): Die Suspension von 1.3 g **3a** in 30 ccm konz. Salzsäure wird 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten der von wenig Ungelöstem abfiltrierten Lösung scheiden sich 0.60 g (44%) farblose Kristalle vom Schmp. 101–103° ab. Aus verd. Essigsäure farblose Kristalle vom Schmp. 108–109°. -- IR (KBr): 1721 und 1706/cm (CO).

C₁₅H₂₆O₅ (286.4) Ber. C 62.90 H 9.15 Gef. C 62.8 H 9.03

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Zur Lösung von 0.3 g *2.4-Dinitro-phenylhydrazin* in 12.5 ccm 30proz. Perchlorsäure, die mit weiteren 12.5 ccm Wasser verdünnt ist, gibt man unter Rühren die Lösung von 0.3 g **4** in 10 ccm Äthanol. Ausb. quantitativ. Aus Äthanol gelborangefarbene Kristalle vom Schmp. 157–158°.

C₂₁H₃₀N₄O₈ (466.5) Ber. C 54.06 H 6.49 N 12.01 Gef. C 53.8 H 6.51 N 11.8

¹⁰ W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

¹¹ M. Regitz und D. Stadler, Liebigs Ann. Chem. **687**, 214 (1965).

2.2.8.8-Tetramethyl-nonan-dicarbonsäure-(1.9) (6): 2.3 g **4** werden mit 1.35 g *Hydrazinhydrat*-Lösung (92proz.), 2.7 g *Kaliumhydroxid* und 80 ccm *Triglycol* 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Hierauf destilliert man im Metallbad und hält die Badtemp. so lange auf 270°, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist (ca. 4 Stdn.), verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, säuert mit konz. Salzsäure an und äthert aus. Die vereinigten Auszüge werden mit Kohle gereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers i. Vak. hinterbleibt ein bräunliches Öl, das beim Anreiben kristallisiert. Ausb. 1.0 g (46%) farbloser Blättchen vom Schmp. 96° (aus Eisessig/Wasser). — IR (KBr): 1709/cm (CO).

$C_{15}H_{28}O_4$ (272.4) Ber. C 66.13 H 10.36 Gef. C 65.9 H 10.46

[2-Oxo-4.4-pentamethylen-cyclopentyl]-[2-oxo-4.4-pentamethylen-1-carboxy-cyclopentyl]-keton (**5b**): Die Suspension von 8.0 g **3b** in 120 ccm konz. *Salzsäure* wird nach 9stdg. Kochen unter Rückfluß weitere 10 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert und erhält 7.6 g (90%) farbloses Rohprodukt vom Zers.-P. 222°. Nach Lösen in 3*n* KOH und Ausfällen mit konz. Salzsäure bzw. Umkristallisieren aus Eisessig Zers.-P. 229–231°. — IR (KBr): 1709 und 1672/cm (CO).

$C_{22}H_{30}O_5$ (374.5) Ber. C 70.55 H 8.08 Gef. C 70.2 H 8.11

Wird **5b** 15 Min. auf 230° erhitzt, so erhält man unter starker Gasentwicklung **3b** in quantitat. Ausb. als gelbliches, beim Anreiben erstarrendes Öl zurück. Identitätsnachweis durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich.

[2-Oxo-4.4-pentamethylen-cyclopentyl]-[2-oxo-4.4-pentamethylen-1-äthoxycarbonyl-cyclopentyl]-keton (**7**): 3.3 g **5b** werden in 55 ccm *äthanol*. *Salzsäure* 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die erhaltene zartgelbe Lösung, i. Vak. zur Trockne eingeengt, hinterläßt ein farbloses, etwas harziges Produkt, das beim Verreiben mit Methanol zu farblosen Kristallen erstarrt. Ausb. 2.6 g (73%) Rohprodukt vom Schmp. 150°. Aus Methanol farblose Blättchen vom Schmp. 156°. — IR (KBr): 1721 und 1681/cm (CO).

$C_{24}H_{34}O_5$ (402.5) Ber. C 71.61 H 8.51 Gef. C 71.4 H 8.59

[2-Oxo-4.4-dimethyl-cyclopentyl]-[2-oxo-4.4-dimethyl-1-phenylcarbamoyl-cyclopentyl]-keton (**8a**): 0.85 g **3a** werden in 4.5 ccm *Anilin* 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Zur Kristallisation beläßt man ca. 3 Wochen bei 0°. Ausb. 0.23 g (20%) rohes **8a**. Aus Eisessig/Wasser farblose Kristalle vom Schmp. 207°. — IR (KBr): 3279 (NH), 1701 und 1647/cm (CO).

$C_{22}H_{27}NO_4$ (369.5) Ber. C 71.50 H 7.37 N 3.80 Gef. C 72.0 H 7.37 N 4.1

[2-Oxo-4.4-pentamethylen-cyclopentyl]-[2-oxo-4.4-pentamethylen-1-phenylcarbamoyl-cyclopentyl]-keton (**8b**): Bei 30 Min. Kochen von 1.0 g **3b** in 5 ccm *Anilin* erhält man nach 5 Tagen bei 0° 0.25 g (20%) rohes **8b** vom Schmp. 240°. Aus Äthanol fein verfilzte, farblose Nadelchen vom Schmp. 241°. — IR (KBr): 3268 (NH), 1689 und 1637/cm (CO).

$C_{28}H_{35}NO_4$ (449.6) Ber. C 74.80 H 7.85 N 3.11 Gef. C 74.8 H 7.94 N 3.2

2-Anilino-4.4-dimethyl-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-anilid (**11a**)

a) *Aus 1a*: Eine Lösung von 20.0 g **1a**¹¹⁾ in 50 ccm *Anilin* wird so lange unter Rückfluß erhitzt, bis die ber. Stickstoffmenge entwickelt ist (ca. 10–15 Min.). Beim Erkalten und Einengen der Mutterlauge erhält man 18.75 g (51%) eines farblosen Rohproduktes vom Schmp. 138–140°. Aus *n*-Butanol farblose Kristalle vom Schmp. 144°. — IR (KBr): 3300 (NH), 1637/cm (CO).

$C_{20}H_{22}N_2O$ (306.4) Ber. C 78.40 H 7.24 N 9.15 Gef. C 78.7 H 7.38 N 8.6

b) *Aus 9a*: 1.20 g **9a** (s. unten) werden portionsweise in 5 ccm siedendes *Anilin* eingetragen. Man erhitzt die dunkle Lösung noch 5 Min. unter Rückfluß und läßt erkalten. Beim Anreiben

krystallisieren 0.54 g (34%) rohes **11a** vom Schmp. 138°. Reinigung siehe unter a). Identitätsnachweis durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit einer nach a) hergestellten Probe.

2-Anilino-4.4-pentamethylen-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-anilid (11b)

a) Aus **1b**: Aus 5.0 g **1b**¹¹⁾ und 15 ccm *Anilin* erhält man (analog **11a** aus **1a**) 5.9 g (70%) rohes **11b** vom Schmp. 159°. Aus n-Butanol farblose Kristalle vom Schmp. 161°. — IR (KBr): 3390 (NH), 1647/cm (CO).

$C_{23}H_{26}N_2O$ (346.5) Ber. C 79.73 H 7.56 N 8.08 Gef. C 79.9 H 7.65 N 7.8

b) Aus **9b**: Aus 1.20 g **9b** und 5 ccm *Anilin* erhält man (analog **11a** aus **9a**) 0.50 g (33%) rohes **11b** vom Schmp. 154–156°. Identitätsnachweis durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit einer nach a) hergestellten Probe.

2-Anilino-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-anilid (11c)

a) Aus **1c**: 3.0 g **1c**¹²⁾ werden derart in 7 ccm siedendes *Anilin* eingetragen, daß die Stickstoffentwicklung nicht zu heftig wird. Beim Erkalten der dunkel gefärbten Reaktionslösung erhält man 5.95 g (98%) rohes **11c** vom Schmp. 122°. Aus Petroläther (50–90°) farblose Nadeln vom Schmp. 124° (Lit.⁸⁾: 128–129°. — IR (KBr): 3413 (NH), 1650/cm (CO).

$C_{18}H_{18}N_2O$ (278.4) Ber. C 77.65 H 6.52 N 10.06 Gef. C 77.8 H 6.55 N 10.1

b) Aus **9c**: Aus 1.35 g **9c** und 5 ccm *Anilin* erhält man (analog **11a** aus **9a**) 0.70 g (38%) rohes **11c** vom Schmp. 122°. Identitätsnachweis durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit einer nach a) hergestellten Probe.

Bei mehrstdg. (≥ 2 Stdn.) Erhitzen der 2-Diazo-1.3-diketone **1** in der zehnfachen Menge *Anilin* erhält man ein Gemisch von *N,N'*-Diphenyl-harnstoff (**13**) (Identitätsnachweis durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit authent.¹³⁾ Probe), Cyclopenten-Derivat **11** und einem bisher nur dünnstschichtchromatographisch (Kieselgel GF₂₅₄ n. Stahl/Chloroform) nachgewiesenen Produkt. Die Ausb. an **13** variiert stark mit der Reaktionsdauer. **11** und **13** können durch fraktionierte Kristallisation aus Äthanol getrennt werden.

2-Oxo-4.4-dimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-anilid (9a): 3.8 g **11a** werden in 18 ccm 3 *n HCl* 20 Min. unter Rückfluß erhitzt. Das auf der Reaktionslösung schwimmende bräunliche Öl kristallisiert beim Erkalten. Ausb. 2.8 g (98%) Rohprodukt vom Schmp. 100–101° (Lit.^{2a)}: 110° (aus Äthanol/Wasser). Identitätsnachweis durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit authent.^{2a)} Probe.

2-Oxo-4.4-pentamethylen-cyclopentan-carbonsäure-(1)-anilid (9b): Aus 1.6 g **11b** und 10 ccm 3 *n HCl* erhält man analog **9a** 1.14 g (91%) rohes **9b** vom Schmp. 127°. Aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 127–128° (Lit.^{2b)}: 134°. Identitätsnachweis durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit authent.^{2b)} Probe.

2-Oxo-cyclopentan-carbonsäure-(1)-anilid (9c): Aus 1.55 g **11c** und 8 ccm 3 *n HCl* erhält man analog zur Herstellung von **9a** 0.91 g (80%) rohes **9c** vom Schmp. 91°. Aus Petroläther farblose Nadeln vom Schmp. 99–100° (Lit.⁸⁾: 103°. — IR (KBr): 3268 (NH), 1748, 1678 und 1658/cm (CO).

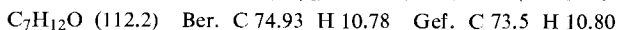
$C_{12}H_{13}NO_2$ (203.2) Ber. C 70.93 H 6.45 N 6.86 Gef. C 71.1 H 6.63 N 6.7

1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(3) (15a): 8.8 g **11a** werden in 30 ccm 3 *n HCl* suspendiert und 35 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das auf der gelblichen Lösung schwimmende Öl wird abgetrennt, in Äther aufgenommen und mit den Ätherauszügen des Wassers vereinigt. Man trocknet über Natriumsulfat, verdampft den Äther i. Vak. und destilliert das hinter-

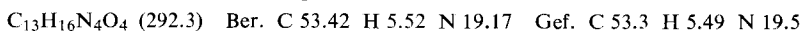
¹²⁾ H. Stetter und K. Kiehs, Chem. Ber. **98**, 1181 (1965).

¹³⁾ A. Baeyer, Liebigs Ann. Chem. **131**, 252 (1864).

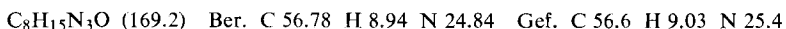
bleibende braune Öl. Bei 153°/760 Torr geht **15a** als farblose Flüssigkeit über, die sich aber sehr schnell braun verfärbt. Ausb. 2.70 g (84%). — IR (Film): 1751/cm (CO).



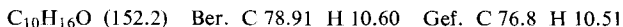
2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Zu der aus 350 mg **2.4-Dinitro-phenylhydrazin**, 15 ccm 30proz. *Perchlorsäure* und 15 ccm Wasser hergestellten Lösung gibt man unter Rühren die Lösung von 195 mg **15a** in 5 ccm Äthanol. Ausb. 0.49 g (96%) Rohprodukt. Aus Äthanol gelborangefarbene Blättchen vom Schmp. 145°.



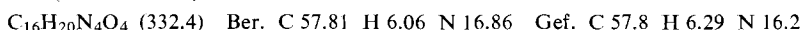
Semicarbazon: 370 mg **15a** erhitzt man mit einer aus 1.85 g *Semicarbazidhydrochlorid*, 1.85 g *Natriumacetat* und 18.5 ccm Äthanol hergestellten Reagenzlösung¹⁴⁾ 30 Min. auf dem Wasserbad, versetzt bis zur bleibenden Trübung mit Wasser und beläßt 3—4 Stdn. bei 0°. Ausb. 320 mg (57%) vom Schmp. 180° (aus Äthanol).



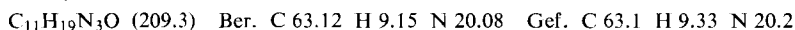
1.1-Pentamethylen-cyclopentanon-(3) (15b): Aus 12.2 g **11b** und 35 ccm 3*n* *HCl* erhält man bei 48stdg. Kochen unter Rückfluß wie bei **15a** 4.5 g (84%) **15b** vom Sdp.₁₇ 112°; farblose Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren sehr schnell braun verfärbt. — IR (Film): 1748/cm (CO).



2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Zu der aus 1.2 g **2.4-Dinitro-phenylhydrazin**, 50 ccm 30proz. *Perchlorsäure* und 50 ccm Wasser bereiteten Reagenzlösung gibt man unter Rühren 0.9 g des *Ketons* in 10 ccm Äthanol. Ausb. 1.7 g (86%) gelborangefarbene Kristalle vom Schmp. 98—100° (aus *n*-Butanol).

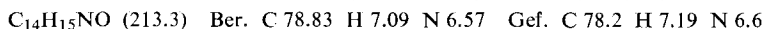


Semicarbazon: Zu der aus 1.0 g *Semicarbazidhydrochlorid*, 1.0 g *Natriumacetat* und 10 ccm Äthanol in üblicher Weise bereiteten Reagenzlösung¹⁴⁾ fügt man 0.2 g frisch dest. *Keton* und arbeitet, wie oben angegeben, auf. Ausb. 0.12 g (44%) farblose Kristalle vom Schmp. 202—203° (aus Äthanol).

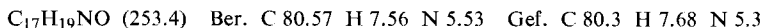


Cyclopentanon (15c): Aus 4.0 g **11c** und 50 ccm 3*n* *HCl* (12 Stdn. unter Rückfluß) erhält man analog zur Herstellung von **15a** 0.45 g (37%) **15c** vom Sdp.₇₆₀ 129° (Lit.¹⁵⁾; Sdp._{761.5} 129.5°). Charakterisierung durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit authent.¹⁶⁾ Probe des **2.4-Dinitro-phenylhydrazons**.

4-Oxo-2.2-dimethyl-2.3.4.5-tetrahydro-1H-cyclopenta[c]chinolin (16a): 1.2 g **9a** werden unter Rühren langsam in 10 ccm konz. *Schwefelsäure* eingetragen. Nachdem eine klare Lösung entstanden ist, kocht man 15 Min. im Wasserbad und gießt auf 200 ccm Eiswasser. Ausb. 1.1 g (99%) farbloses Rohprodukt vom Schmp. 239°. Aus Eisessig/Wasser fein verfilzte Nadelchen vom Schmp. 240°. — IR (KBr): 3378 (NH), 1664/cm (CO).



4-Oxo-2.2-pentamethylen-2.3.4.5-tetrahydro-1H-cyclopenta[c]chinolin (16b): Analog voranstehendem Versuch erhält man aus 0.85 g **9b** 0.79 g (99%) rohes **16b** vom Schmp. 210°. Aus Eisessig/Wasser farblose, fein verfilzte Nadeln vom Schmp. 218°. — IR (KBr): 1664/cm (CO).



¹⁴⁾ Vgl. hierzu *Organikum*, 6. Aufl., S. 374, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967.

¹⁵⁾ *I. Vogel*, *J. chem. Soc.* [London] **1928**, 2030.

¹⁶⁾ *C. F. H. Allen*, *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 2955 (1930).