

Nach der wie oben durchgeführten Dehydrierung konnte aus dem Reaktionsprodukt in guter Ausbeute ein bei 139—140° schmelzendes Pikrat und ein bei 160° schmelzendes Additionsprodukt mit Trinitrobenzol gewonnen werden, die nach der Mischprobe mit den entsprechenden Derivaten des synthetischen 1,2,8-Trimethyl-naphthalins¹⁾ identisch waren.

Analyse des Pikrats:

3,482 mg Subst. gaben 7,31 mg CO₂ und 1,34 mg H₂O
 C₁₉H₁₇O₇N₃ Ber. C 57,13 H 4,29%
 Gef. „ 57,26 „ 4,30%

Analyse der Additionsverbindung an Trinitrobenzol:

3,061 mg Subst. gaben 6,68 mg CO₂ und 1,21 mg H₂O
 C₁₉H₁₇O₆N₃ Ber. C 59,51 H 4,47%
 Gef. „ 59,52 „ 4,42%

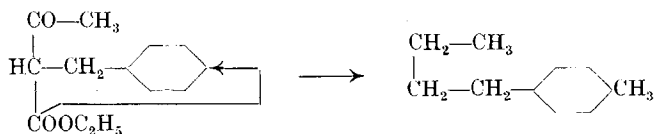
Organisch-chem. Laboratorium der Eidg. Techn.
 Hochschule Zürich.

56. Elektrochemische Reduktion von Cyclo-pentanon-carbonsäure-äthylester. Zur Kenntnis der Tafel'schen Umlagerung II

von H. Stenzl, Fr. Fichter und H. Arni.

(13. II. 36.)

Die Annahme *J. Tafel's*, die von ihm beobachtete Umlagerung der Acetessigester im Verlauf der kathodischen Reduktion bestehe in einer Wanderung der aus der Carboxylgruppe entstehenden Methylgruppe an die Seitenkette, gemäss dem Beispiel:



ist in einer früheren Mitteilung²⁾ widerlegt worden; statt dessen wurde die Wanderung des Acyls R · CO an das von Sauerstoff befreite Kohlenstoffatom des Carboxyls wahrscheinlich gemacht, gemäss der Formulierung:

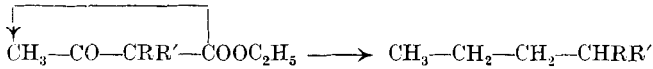


¹⁾ Helv. **15**, 149 (1931). Die Schmelzpunkte der analysenreinen Derivate des synthetischen Kohlenwasserstoffs lagen einige Grade tiefer (136—137° bzw. 154—154,5°). Die Mischschmelzpunkte waren 136—137° bzw. 156—157°.

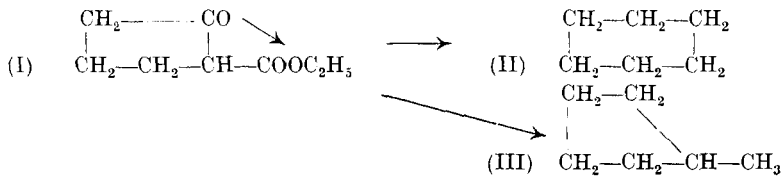
²⁾ Helv. **17**, 669 (1934).

wobei also nach der Wanderung völlige Befreiung von Sauerstoff und Sättigung mit Wasserstoff eintritt.

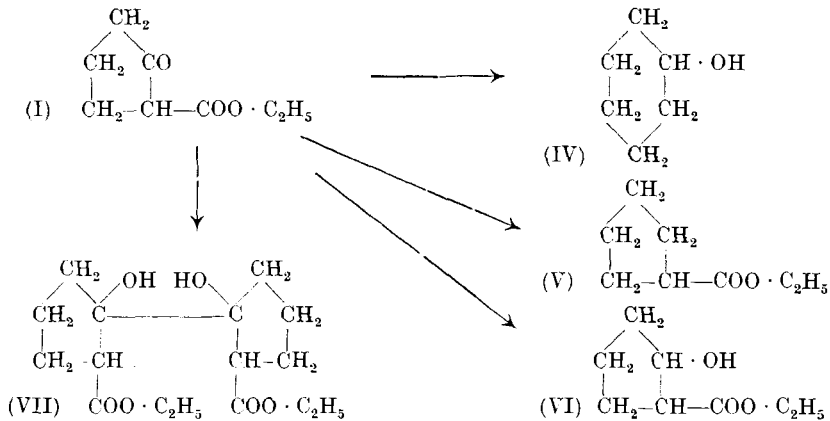
Fernerhin war die von *Tafel* ebenfalls besprochene Wanderung des Carboxyls im Laufe seiner Reduktion an das andere Ende der Kette



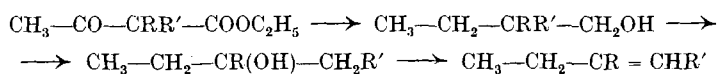
formal möglich, und ist nur als innerlich unwahrscheinlich, jedoch ohne experimentelle Gegenbeweise abgelehnt worden. Neuere Beobachtungen schliessen nun auch diesen Weg mit Sicherheit aus. Wir reduzierten nämlich den Cyclo-pentanon-carbonsäure-ester (I) und erwarteten entweder Cyclo-hexan (II), also Ringerweiterung als Bestätigung unserer Annahme, oder Methyl-cyclo-pentan (III) als Zeichen eines andern Verlaufs:



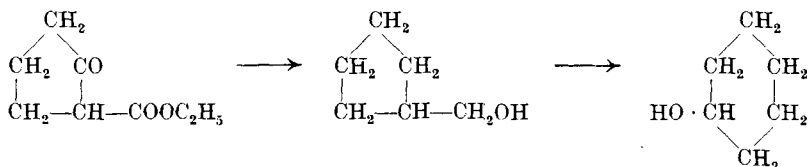
Es entstand indessen, abweichend von den Acetessigestern, so gut wie kein Kohlenwasserstoff, dagegen in genügender, wenn auch geringer Ausbeute ein Alkohol, der durch den Schmelz- und Siedepunkt, sowie durch die Schmelzpunkte des Phenylurethans und des p-Nitrobenzoats als Cyclo-hexanol (IV) mit Sicherheit charakterisiert wurde. Ausserdem wurden die Ester der Cyclo-pentan- (V), der Cyclo-pentanol-carbonsäure (VI) und der Di-cyclo-pentanol-dicarbonensäure (VII), in untergeordneter Menge auch die entsprechenden freien Säuren gefasst. Andere Reduktionsprodukte traten höchstens in Spuren auf; ein beträchtlicher Teil des Materials wanderte in den Anodenraum und wurde dort zerstört.



Es erlischt also auch hier wie bei allen β -Keto-estern die Reduzierbarkeit des Carboxyls, sobald das Carbonyl reduziert wird, und nur insoweit die Reduktion in erster Linie die Carboxylgruppe angreift, treten die hier interessierenden Produkte der tiefgehenden Reduktion auf; andererseits wird das Carboxyl nur um den Preis der Umlagerung reduziert. Die in unserm Fall dabei nachgewiesene Ring-erweiterung schliesst die Annahme einer Abwanderung des Carboxyls aus und gibt unserer Deutung der Reaktion als Acylwanderung erhöhte Wahrscheinlichkeit. Vorbehalten sei noch die Prüfung eines Einwands¹⁾, den wir allerdings als wenig wahrscheinlich betrachten: Wenn als primäres Reduktionsprodukt aus dem Carboxyl ein Carbinol entstünde, so könnte durch eine Art Retropinakolin-Umlagerung sich der Austausch zwischen Hydroxyl und Alkyl mit oder ohne nachfolgende Wasserabspaltung ergeben



Der eventuell entstehende ungesättigte Kohlenwasserstoff würde dann an der Kathode zu dem für die *Tafel'sche* Reaktion typischen Paraffin hydriert. Im Falle des Cyclo-pentanon-carbonsäure-esters wäre also die Umlagerung folgendermassen anzunehmen, wobei über den Zeitpunkt der Reduktion des Carbonyls noch Ungewissheit bestände:

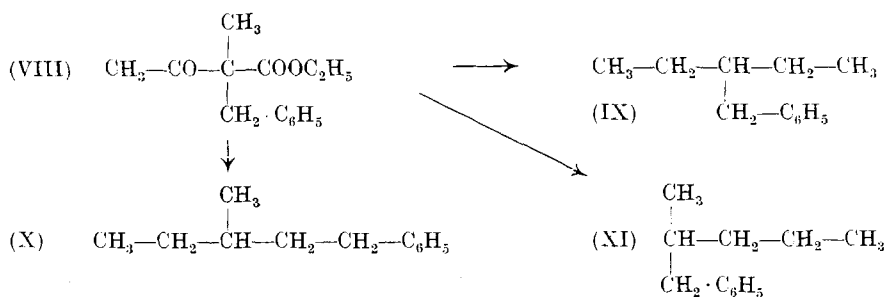


Für diese Deutung könnte angeführt werden, dass *Tafel*²⁾ in äusserst geringer Menge einen Aldehyd und ungesättigte Kohlenwasserstoffe als Nebenprodukte der Reduktion des Benzyl-acetessig-esters erhalten hat. Dagegen spricht aber vor allem die Tatsache, dass das aus Methyl-benzyl-acetessigester (VIII) hervorgehende Paraffin nicht durch Alkylwanderung gebildet sein kann, denn die auf solehem Wege möglichen Paraffine (γ -Benzyl-pentan (IX) und γ -Methyl-amyl-benzol (X)) sieden beide, wie früher³⁾ betont, um einen allerdings geringen Betrag niedriger als der von *Tafel* erhaltene Kohlenwasserstoff, für den somit nur die Formulierung als β -Methyl-amyl-benzol (XI) übrig bleibt.

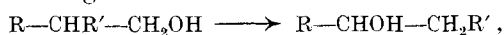
¹⁾ Diskussionsbemerkung von Herrn Prof. Dr. C. Schöpf bei Gelegenheit eines Vortrags *H. St.* vor den Südwestdeutschen Chemiedozenten in Basel am 7. XII. 35.

²⁾ B. 42, 2556 (1909).

³⁾ loc. cit.



Auch ist die Wanderungsfähigkeit der Alkyle nach den schönen Arbeiten *Meerwein's*¹⁾ der Ausdruck ihrer Haftfestigkeit; dann ist aber nicht einzusehen, warum bei den β -Keto-estern ein Alkyl den Vorrang vor der so locker gebundenen Acylgruppe haben soll. In der Tat sinkt die Reduzierbarkeit des Carboxyls vom Benzyl-acet-essigester über den Cyclo-pentanon-carbonsäure-ester zum Benzoyl-dimethyl-essigester²⁾ im gleichen Verhältnis wie die Abspaltbarkeit des Acyls, ein deutlicher Hinweis, dass die *Tafel'sche* Umlagerung mit der Beweglichkeit des Acyls in Beziehung steht. Endlich würde im Falle der mono-Alkyl- β -keto-ester der Platzwechsel zwischen Hydroxyl und Alkyl die Umlagerung eines primären Alkohols mit einem zum Hydroxyl α -ständigen sekundären Kohlenstoffatom bedeuten, gemäss der allgemeinen Formel



eine Reaktion, die unter den milden Bedingungen der kathodischen Reduktion doch recht wenig wahrscheinlich ist. Wir hoffen, durch weitere Versuche die Frage endgültig klären zu können.

Experimentelles.

Kathodische Reduktion des Cyclo-pentanon-carbonsäure-äthylesters.

Durch Vorversuche wurde festgestellt, dass der Ester bei 40° in einer Lösung, die durch Verdünnen von 15 g 30-proz. Schwefelsäure mit 96-proz. Alkohol auf 50 cm³ gewonnen wurde, hinreichend beständig ist. 5 g des Esters in einer derartigen Lösung wurden bei 40° an gekühlter Bleirohrkathode mit der Stromdichte 0,355 Amp./cm² 5 Stunden lang reduziert, wobei die in den Anodenraum auswandernde Schwefelsäure durch Zusatz einer alkoholisch wässrigen Schwefelsäurelösung der angegebenen Zusammensetzung jeweils ergänzt wurde. Der abgehende Wasserstoff passierte einen Rückflusskühler, dann scharf gekühlten Äther. Die Reduktions-

¹⁾ A. 396, 221 (1913).

²⁾ Der *Helv.* 17, 681 (1934) erhaltene rohe α -Dimethyl- β -oxy- β -phenyl-propion-säure-äthylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHOH-C}(\text{CH}_3)_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$ erstarrte später und zeigte, aus Petroläther krystallisiert, den Smp. 39° (*Daim. rR.* 28, 162 (1896), Smp. 39°). Die durch Verseifung gewonnene Säure schmolz, aus Schwefelkohlenstoff und Äther unkrystallisiert, bei 134° (Smp. 134° nach *Fittig*, A. 216, 119 (1883)).

lösung von 10 solchen Ansätzen (gleich 50 g Ester) wurde mit Ammoniumsulfat gesättigt und unter Mitbenützung des bei der Reduktion vorgelegten Äthers erschöpfend ausgezogen (1200 cm³); aus der so gewonnenen Ätherlösung wurden mit 50 cm³ 2-n. Sodalösung die freien Säuren herausgeholt. Aus der Sodalösung konnten durch Ansäuern und Ausäthern 3,95 g einer öligen Säure gewonnen werden, die beim Destillieren unter Wasserabspaltung in eine aus Wasser krystallisierende Säure vom Smp. 120° (Cyclo-penten-carbonsäure) überging, also Cyclo-pentanol-carbonsäure war.

Der die neutralen Anteile enthaltende Äther wurde mit Natriumsulfat getrocknet und durch eine Kolonne abdestilliert, bis auf dem Wasserbad nichts mehr überging (Fraktion I). Das Destillat wurde zur Entfernung von Äthylalkohol dreimal mit dem gleichen Volumen gesättigter Calciumchloridlösung geschüttelt, über Calciumchlorid getrocknet und durch eine Kolonne destilliert. Der nach Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wurde über Natrium destilliert, wobei der grösste Teil noch reagierte; an Kohlenwasserstoffen konnten nur 0,2 g vom Sdp. 45—50° und 0,5 g vom Sdp. 68—72° gewonnen werden. Weitere Reinigung war nicht möglich. Es kann sich kaum um Cyclo-hexan handeln (Sdp. 81°). Nach Abdestillieren der Fraktion I blieb ein feuchter, öliger Rückstand (35 g). Nach erneutem Trocknen ergab er beim Destillieren drei weitere Fraktionen:

Fraktion II, Sdp._{100 mm} 100—120°; 7,92 g. Bei erneuter Destillation unter Atmosphärendruck gingen 4,24 g bei 160—165° über (der Rückstand wurde zur Fraktion III gegeben). Dieses Destillat wurde durch 4-stündiges Kochen mit 7 g 20-proz. Kalilauge verseift, die entstandene Lösung mit Kaliumcarbonat gesättigt und ausgeäthert. Im Äther war Cyclo-hexanol (IV) (2,06 g, Sdp. 158 bis 160°; nach *Markownikoff*¹⁾ Sdp. 160°). Das Präparat erstarrte im Kältegemisch.

3,900; 4,540 mg Subst.	gaben 10,305; 11,965 mg CO ₂	und 4,155; 4,900 mg H ₂ O
C ₆ H ₁₂ O	Ber. C 71,93	H 12,08%
	Gef. „ 72,06; 71,87	„ 11,92; 12,07%

Cyclo-hexyl-phenyl-urethan.

0,48 g des so gewonnenen Cyclo-hexanols wurden mit 0,7 g Phenyl-isocyanat gemischt; die nach einiger Zeit unter Selbsterwärmung entstandene feste Masse gab, aus Petroläther krystallisiert, flache Nadeln vom Smp. 82°; ein aus käuflichem Cyclo-hexanol analog gewonnenes Präparat gab keine Schmelzpunkterniedrigung.

3,985; 4,405 mg Subst.	gaben 10,385; 11,505 mg CO ₂	und 2,750; 3,065 mg H ₂ O
4,885; 5,005 mg Subst.	gaben 0,2920; 0,3043 cm ³ N ₂	(16°; 16°; 708; 707 mm)
C ₁₃ H ₁₇ O ₂ N	Ber. C 71,19	H 7,82 N 6,39%
	Gef. „ 71,07; 71,23	„ 7,72; 7,78 „ 6,57; 6,68%

¹⁾ A. 302, 21 (1898).

Cyclo-hexyl-p-nitrobenzoat.

1 g des durch Reduktion gewonnenen Cyclo-hexanols wurde in 10 cm³ trockenem Äther gelöst und unter Kühlung nacheinander mit 2 g Pyridin und 4 g p-Nitro-benzoylchlorid versetzt. Nach zwei Stunden wurde filtriert, die Ätherlösung durch Salzsäure und Natronlauge gewaschen und abgedampft; der Rückstand (2,4 g) erstarrte beim Anreiben mit Wasser und wurde aus wässrigem Methanol umkrystallisiert; Smp. 52°. Ein Präparat aus käuflichem Cyclo-hexanol ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

4,010; 4,430 mg Subst. gaben 9,230; 10,205 mg CO₂ und 2,150; 2,385 mg H₂O
 5,035; 4,375 mg Subst. gaben 0,2774; 0,2382 cm³ N₂ (14°; 14°; 713; 712 mm)
 $C_{13}H_{15}O_4N$ Ber. C 62,62 H 6,07 N 5,62%
 Gef. „ 62,77; 62,83 „ 6,00; 6,02 „ 6,15; 6,07%

Die bei der Isolierung des Cyclo-hexanols anfallende alkalische Lösung gab nach Ansäuern und Ausäthern 1,43 g Cyclo-pentan-carbonsäure vom Sdp. 215° und vom Smp. — 4 bis — 3° (Sdp. 214°, Smp. — 4° nach *J. Wislicenus* und *Gärtner*¹⁾).

4,805; 4,580 mg Subst. gaben 11,115; 10,575 mg CO₂ und 3,950; 3,795 mg H₂O
 $C_6H_{10}O$ Ber. C 63,11 H 8,83%
 Gef. „ 63,09; 62,97 „ 9,19; 9,27%!

Da der Cyclo-pentan-carbonsäure-äthylester bei 172—174° siedet, so ist er offenbar in der ursprünglichen Fraktion II neben Cyclo-hexanol enthalten.

Die Fraktion III (17,33 g, Sdp._{13 mm} 90—120°) gab noch schwache Reaktion mit Eisen(III)chloridlösung und wurde deshalb mit Bisulfidlösung geschüttelt; bei erneuter Destillation durch eine Kolonne gingen 12,3 g bei 106—110° unter 13 mm Druck über und erwiesen sich als Cyclo-pentanol-carbonsäure-ester (V) (Sdp._{16 mm} 110 bis 111° nach *Dieckmann*²⁾).

5,205; 4,755 mg Subst. gaben 11,585; 10,610 mg CO₂ und 4,210; 3,880 mg H₂O
 $C_9H_{14}O_3$ Ber. C 60,72 H 8,92%
 Gef. „ 60,70; 60,86 „ 9,05; 9,13%

Durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge wurde eine ölige Säure gewonnen, die beim Destillieren unter Wasserabspaltung in die sofort krystallisierende Cyclo-penten-carbonsäure überging (Smp. 120°, wie von *J. Wislicenus*³⁾ angegeben).

4,185; 4,415 mg Subst. gaben 9,880; 10,430 mg CO₂ und 2,885; 2,980 mg H₂O
 $C_6H_8O_2$ Ber. C 64,25 H 7,19%
 Gef. „ 64,39; 64,43 „ 7,71; 7,55%

Die Fraktion IV (6,1 g, Sdp. 130—170°) wurde mit 2 g einer gleichen Fraktion aus Vorversuchen vereinigt. Sie erstarrte zum

¹⁾ A. 275, 337 (1893); vgl. auch *Favorski* und *Boshowski*, *Z.* 46, 1099 (1914); *C.* 1915, I. 984.

²⁾ A. 317, 65 (1901).

³⁾ A. 275, 337 (1893).

kleinen Teil (0,5 g). Dieser feste Anteil krystallisierte aus Petrol-äther in grossen Prismen vom Smp. 108° und war Di-cyclo-pentanol-(1,1')-dicarbonsäure-(2,2')-diäthylester (VII).

4,685; 4,220 mg Subst. gaben 10,510; 9,495 mg CO₂ und 3,495; 3,180 mg H₂O

C ₁₆ H ₂₆ O ₆	Ber. C 61,11	H 8,34%
	Gef. „ 61,18; 61,36	„ 8,34; 8,43%

Durch Verseifung mit kochender alkoholischer Kalilauge konnte eine in Äther schwer lösliche, aus Toluol und wenig Alkohol mit dem Zersetzungspunkt 230° krystallisierende Säure erhalten werden. Das nicht krystallisierende Öl der Fraktion IV erwies sich durch Verseifung als Estergemisch der Cyclo-pentanol-carbonsäure und der Di-cyclo-pentanol-(1,1')-dicarbonsäure-(2,2').

Zusammenfassung.

Die elektrochemische Reduktion des Cyclo-pentanon-carbonsäure-äthylesters gibt als charakteristisches Reduktionsprodukt Cyclohexanol, dessen Bildung durch Acylwanderung im Sinne der von uns gegebenen Deutung der *Tajel*'schen Umlagerung erklärt wird.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

Februar 1936.

Erratum.

Helv. 18, 1310 (1935), Abhandlung No. 167 von *P. Karrer* und *U. Solmssen*, Zeile 8 von oben, lies: „*Bac. chromatium*“ statt „*Bac. chromaticum*“.
