

139. Cycloalkeno-pyridine.

(4. Mitteilung¹⁾).

Cyclopenteno-3,4-pyridin

von V. Prelog und O. Metzler.

(25. VI. 46.)

Im Zusammenhang mit der in der vorangehenden Mitteilung²⁾ beschriebenen Synthese des 5-Äthyl-cyclopenteno-3,4-pyridins haben wir auch das bisher unbekannte, nicht substituierte Cyclopenteno-3,4-pyridin (IV) hergestellt. Die nicht substituierte bicyclische Base liess sich aus dem schon von *G. A. R. Kon* und *H. R. Nanji*³⁾ beschriebenen 2,6-Dioxy-cyclopenteno-3,4-pyridin (II) erhalten. Dieses gab mit Phosphoroxychlorid das 2,6-Dichlor-Derivat (III), in welchem durch Hydrierung mit *Raney*-Nickel im alkalischen Medium das Chlor durch Wasserstoff ersetzt wurde.

Das 2,6-Dioxy-cyclopenteno-3,4-pyridin (II) konnte auch durch Verseifung des 2,6-Dioxy-4-cyan-cyclopenteno-3,4-pyridins (I) hergestellt werden, welches durch Kondensation von Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-äthylester mit Cyan-acetamid⁴⁾ entsteht; doch bietet dieser Weg keine besonderen Vorteile.

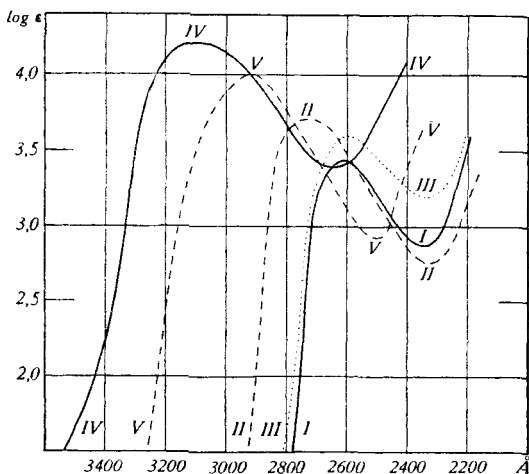


Fig. 1.

In Fig. 1 ist das in Alkohol aufgenommene Absorptionsspektrum des Cyclopenteno-3,4-pyridins (Kurve I) dargestellt. Es fällt auf, dass die Verbindung ein kurzwelligeres Maximum mit kleinerem Extinktionskoeffizienten besitzt als das Cyclopenteno-2,3-

¹⁾ 3. Mitt., *Helv.* **28**, 1684 (1945).

²⁾ *Helv.* **29**, 1163 (1946).

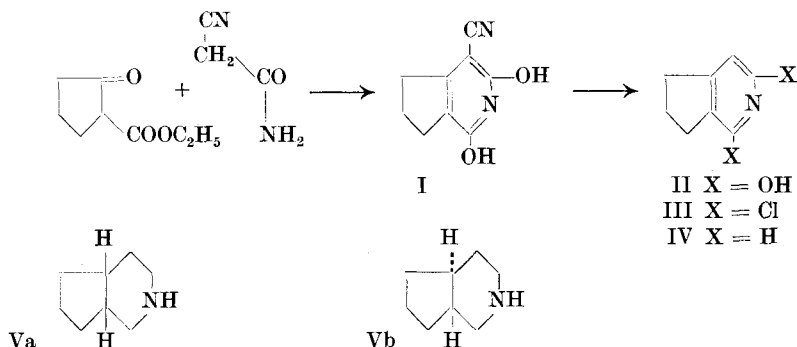
³⁾ *Soc.* **1932**, 2430.

⁴⁾ Vgl. dazu *J. Indian Chem. Soc.* **4**, 49 (1927).

pyridin (Kurve II)¹⁾. Zum Vergleich wurde noch das Absorptionsspektrum des β -Collidins (4-Methyl-3-äthylpyridin, Kurve III) aufgenommen.

Das 2,6-Dioxy-cyclopenteno-3,4-pyridin (Kurve IV) mit zwei Hydroxylen in α -Stellung zeigt dagegen erwartungsgemäss eine langwelligere Absorption als das isomere 4,6-Dioxy-cyclopenteno-2,3-pyridin (Kurve V)²⁾.

Durch Reduktion des Pyridin-Kernes in Cyclopenteno-3,4-pyridin kann man je nach den Reaktionsbedingungen zwei verschiedene stereoisomere Cyclopentano-3,4-piperidine (V) erhalten. Im Einklang mit den bisherigen Erfahrungen über den sterischen Verlauf der Hydrierungen in der Pyridin-Reihe schreiben wir demjenigen Stereoisomeren, welches durch katalytische Hydrierung mit Platin-oxyd-Katalysator in Eisessig erhalten wurde, die *cis*-Konfiguration (Va), der Verbindung, welche durch Reduktion mit Natrium in abs. Alkohol hauptsächlich entsteht, die *trans*-Konfiguration (Vb) zu.



Experimenteller Teil³⁾.

2,6-Dioxy-5-cyan-cyclopenteno-3,4-pyridin (I).

5,0 g Cyan-acetamid wurden unter Erwärmen in 10 cm³ Wasser gelöst und mit 10 g Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-äthylester versetzt. Zu dem Gemisch wurde soviel Alkohol zugegeben, dass eine klare Lösung entstand. Die Lösung erhitze man nach Zugabe von 3 cm³ Piperidin während 3 Tagen auf etwa 50°. Nach dem Ansäuern des Reaktionsgemisches mit verdünnter Salzsäure (Kongorot) fiel ein käsiger, gelblicher Niederschlag aus; Ausbeute 4,2 g (38% der Theorie). Die Verbindung ist löslich in Alkalien und zeigt eine intensiv violette Reaktion mit Eisen(III)-chlorid. Zur Analyse wurde aus 50-proz. Alkohol umgelöst und im Hochvakuum sublimiert; Smp. 276—278° (im Vak.).

3,945 mg Subst. gaben 8,857 mg CO₂ und 1,612 mg H₂O

C₉H₈O₂N₂ Ber. C 61,36 H 4,58%
 Gef. „ 61,27 „ 4,57%

2,6-Dioxy-cyclopenteno-3,4-pyridin (II).

a) aus 2,6-Dioxy-5-cyan-cyclopenteno-3,4-pyridin. 4 g des Cyan-Derivates wurden 7 Stunden mit 30 cm³ 48-proz. Bromwasserstoffsäure am Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten fiel das Hydrobromid des 2,6-Dioxy-cyclopenteno-3,4-pyridins in nadelförmigen Kristallen aus; Ausbeute 4,3 g. Beim Erwärmen mit 20 cm³ Wasser wurde das Hydro-

¹⁾ Vgl. Helv. **28**, 1688 (1945).

²⁾ Vgl. Helv. **28**, 1686 (1945) sowie H. Specker und H. Gawrosch, B. **75**, 1338 (1942).

³⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

bromid hydrolytisch gespalten, wobei 2,6 g (76% der Theorie) der freien Base erhalten werden konnten. Zur Analyse wurde aus 50-proz. Essigsäure umkrystallisiert und im Hochvakuum sublimiert; Smp. 264° (im Vak.).

3,798 mg Subst. gaben 8,832 mg CO₂ und 2,017 mg H₂O

C ₈ H ₉ O ₂ N	Ber. C 63,56	H 6,00%
	Gef. ,, 63,46	,, 5,93%

b) aus (2-Carbäthoxy- Δ^1 -cyclopentenyl)-cyanessigester¹⁾. Aus 32 g Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-äthylester und 24 g Cyanessigester unter Zugabe von 5 cm³ Piperidin erhielten wir 37,2 g (72% der Theorie) des öligen Esters vom Sdp. 1 mm 125—130°.

22 g des Esters wurden 6 Stunden mit einer Lösung von 10 g Natriumhydroxyd in 60 cm³ Methanol und 5 cm³ Wasser unter Rückfluss verseift. Die Aufarbeitung ergab 10,7 g (78% der Theorie) des rohen 2,6-Dioxy-cyclopenteno-3,4-pyridins, aus welchem durch Umkrystallisierung aus 50-proz. Essigsäure 5,2 g eines reinen Produktes erhalten wurden.

2,6-Dichloro-cyclopenteno-3,4-pyridin (III).

6,4 g trockene 2,6-Dioxy-Verbindung wurden mit 25 g Phosphoroxychlorid 6 Stunden im Einschlussrohr auf 180° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Eis zersetzt, mit Kaliumcarbonat-Lösung alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers erstarrte der Rückstand krystallin. Die Destillation im Vakuum ergab 5,1 g (65% der Theorie) eines zu farblosen Krystallen vom Smp. 36° erstarrenden farblosen Öls vom Sdp. 0,02 mm 90—91°. Zur Analyse wurde in einem Kragenkolben rektifiziert.

3,776 mg Subst. gaben 7,036 mg CO₂ und 1,159 mg H₂O

3,680 mg Subst. gaben 0,240 cm³ N₂ (16°, 724 mm)

C ₈ H ₇ NCl ₂	Ber. C 51,09	H 3,75	N 7,45%
	Gef. ,, 50,85	,, 3,43	,, 7,34%

Cyclopenteno-3,4-pyridin (IV).

5,1 g des 2,6-Dichlor-Derivates wurden in einer Lösung von 6 g Natrium in 100 cm³ Methanol unter Zugabe eines Katalysators aus 10 g Raney-Nickel-Legierung hydriert.

Die auf übliche Weise isolierte Base wurde mit einer alkoholischen Lösung von 6 g Pikrinsäure versetzt, wobei 7,6 g (84% der Theorie) eines kanariengelben Pikrates vom Smp. 126° ausfielen. Nach einmaligem Umlösen aus Alkohol erhielten wir 6,8 g eines Produktes vom richtigen Smp. 144°.

3,867 mg Subst. gaben 6,831 mg CO₂ und 1,200 mg H₂O

C ₁₄ H ₁₂ O ₇ N ₄	Ber. C 48,28	H 3,47%
	Gef. ,, 48,21	,, 3,47%

Die freie Base wurde aus reinem Pikrat durch Zersetzen mit Lauge und Destillation mit Wasserdampf erhalten. Zur Analyse wurde in einem Kragenkolben bei 10 mm und 100° Badtemperatur destilliert.

$d_4^{20} = 1,0385$; $n_D^{20} = 1,5370$; $n_D^{20} = 1,5415$; $n_D^{20} = 1,5529$; $n_D^{20} = 1,5625$

3,726 mg Subst. gaben 11,020 mg CO₂ und 2,533 mg H₂O

C ₈ H ₉ N	Ber. C 80,63	H 7,61%
	Gef. ,, 80,72	,, 7,61%

Das Styphnat bildete aus Methanol gelbe Nadeln vom Smp. 175—176°.

3,707 mg Subst. gaben 6,281 mg CO₂ und 1,138 mg H₂O

C ₁₄ H ₁₂ O ₈ N ₄	Ber. C 46,16	H 3,32%
	Gef. ,, 46,24	,, 3,42%

1) Vgl. G. A. R. Kon und H. R. Nanji, Soc. 1932, 2429.

Das Pikrolonat krystallisierte aus Alkohol in fahlgelben Prismen vom Smp. 231°.

3,847 mg Subst. gaben 7,942 mg CO₂ und 1,562 mg H₂O

C ₁₈ H ₁₇ O ₅ N ₅	Ber. C	56,39	H	4,47%
	Gef. „	56,34	„	4,54%

cis-Cyclopentano-3,4-piperidin (Va).

130 mg Cyclopenteno-3,4-pyridin wurden mit einem Katalysator aus 70 mg Platin-oxyd in 10 cm³ Eisessig hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge wurde wie üblich aufgearbeitet.

Die freie Base wurde zweimal in einem Kragenkolben fraktioniert, wobei sie bei 11 mm und 80° Badtemperatur überging.

3,800 mg Subst. gaben 10,659 mg CO₂ und 4,032 mg H₂O

C ₈ H ₁₅ N	Ber. C	76,74	H	12,09%
	Gef. „	76,55	„	11,87%

Das Pikrat bildete blassgelbe Nadeln und schmolz nach dreimaligem Umlösen aus Methanol bei 143—144°.

3,816 mg Subst. gaben 6,636 mg CO₂ und 1,722 mg H₂O

C ₁₄ H ₁₈ O ₇ N ₄	Ber. C	47,45	H	5,12%
	Gef. „	47,46	„	5,05%

trans-Cyclopentano-3,4-piperidin (Vb).

200 mg Cyclopenteno-3,4-pyridin wurden in 10 cm³ siedendem absolutem Alkohol mit 800 mg Natrium reduziert. Die freie Base destillierte in einem Kragenkolben bei 10 mm und einer Badtemperatur 80—85° und wurde in das Pikrat übergeführt. Nach dreimaligem Umlösen aus wässrigem Methanol schmolzen die blassgelben Nadeln bei 158° und gaben mit dem isomeren cis-Pikrat eine starke Schmelzpunktserniedrigung.

3,786 mg Subst. gaben 6,656 mg CO₂ und 1,776 mg H₂O

C ₁₄ H ₁₈ O ₇ N ₄	Ber. C	47,45	H	5,12%
	Gef. „	47,98	„	5,25%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. *W. Manser* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

140. Über die Absorption von Gasblasen I

von A. Guyer und X. Pfister.

(25. VI. 46.)

Die Absorption von Kohlendioxyd in niederen Flüssigkeitssäulen.

Eine der einfachsten Methoden, ein Gas zu absorbieren, besteht darin, dasselbe in Form von Blasen in der Absorptionsflüssigkeit zu zerteilen. Dabei ist neben den Eigenschaften des Gases und der Flüssigkeit die Blasengrösse entscheidend für die Güte der Absorption. Man nimmt gewöhnlich an, dass ein um so besserer Absorptions-