

160. Über die Reaktion zwischen Epichlorhydrin und Cyclopentadienyl-natrium

von H. Schaltegger

(9. III. 62)

Während die in der Literatur¹⁾ bekannten Umsetzungen von alkaliorganischen Verbindungen mit Epichlorhydrin unter Öffnung des Oxidringes und endständiger Anlagerung des Kohlenwasserstoffe-Anions an die Propankette zu Verbindungen vom Typus Ia, b, c führen, liefert die Reaktion von Cyclopentadienylnatrium in Tetrahydrofuran mit Epichlorhydrin bei ca. 40° in etwa 70% Ausbeute ein Produkt, das den Cyclopentadienring nach den unten beschriebenen Konstitutionsermittlungen mit grosser Wahrscheinlichkeit am mittleren C-Atom trägt (IIa). Das Produkt lässt sich zu einem flüssigen Acetat und einem gelben, schön kristallisierten Dinitrobenzoat acylieren. Für die Struktur des Alkohols als konjugiertes Trienol sprechen folgende Beobachtungen: Das UV.-Spektrum weist zwei Maxima bei

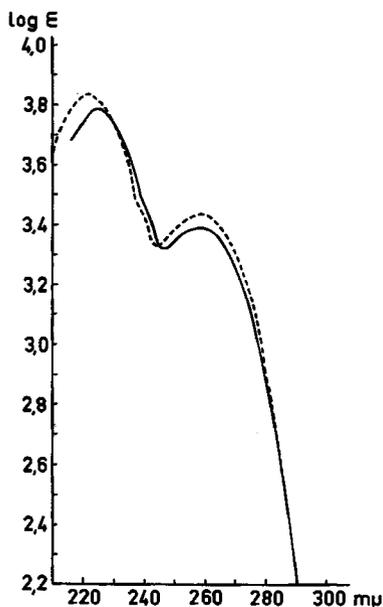


Fig. 1. Absorptionsspektren von 2-Cyclopentadienyl-allylalkohol (—) und dessen Acetat (----) in Cyclohexan

¹⁾ Z. B. T. L. JACOBS, J. Amer. chem. Soc. 80, 864 (1958); G. V. ZYL, J. Amer. chem. Soc. 76, 707 (1954); L. J. HAYNES, J. HEILBRON, E. R. H. JONES & F. SONDEHEIMER, J. chem. Soc. 1947, 1583; W. TRAUBE & E. LEHMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 1971 (1901); H. NORMAN, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 219, 163 (1944), Chem. Abstr. 40, 4041 (1946).

223 $m\mu$ ($\epsilon = 6130$) und 258 $m\mu$ ($\epsilon = 2440$) auf. Für das Acetat liegen die Werte bei 222 (6800) und 258 (2720); vgl. Fig. 1.

Das IR.-Spektrum des Alkohols ist aus Fig. 2 ersichtlich. Im IR.-Spektrum des Acetats ist die starke Bande für assoziiertes OH bei 3 μ verschwunden und eine starke Carbonylbande bei 5,76 μ neu aufgetreten. Der freie Alkohol ist stark hygroskopisch (in 24 Stunden nimmt er über gesättigter Kochsalzlösung 4,1% seines

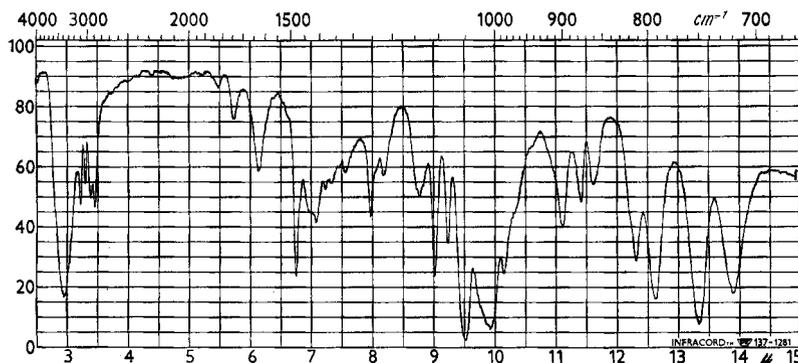


Fig. 2. IR.-Spektrum des 2-Cyclopentadienyl-allylalkohols (flüssig, ohne Lösungsmittel)

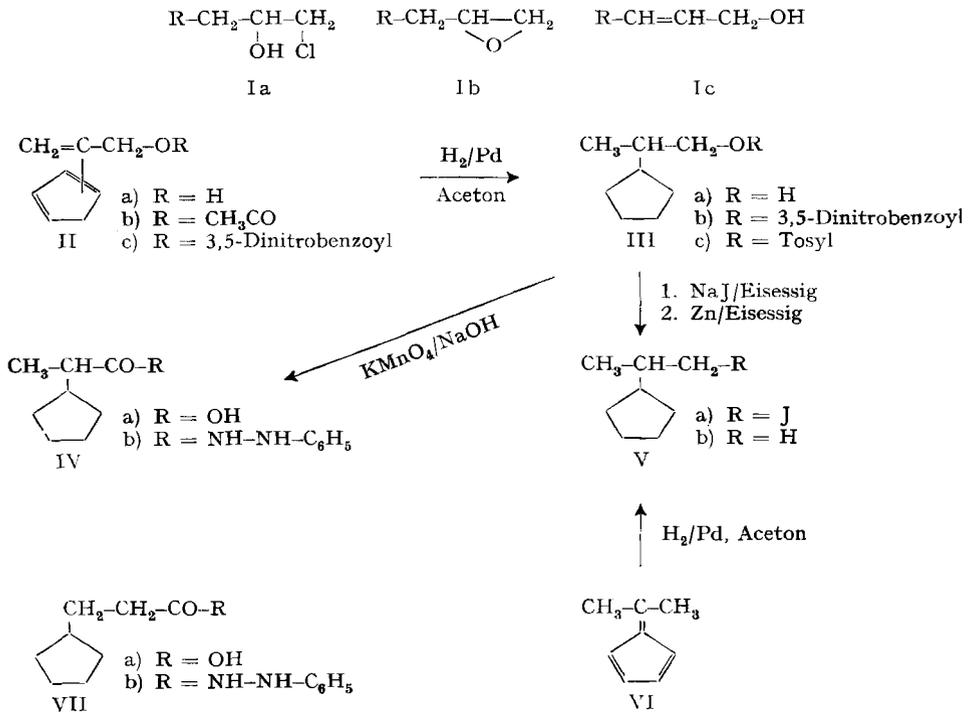
Gewichtes an Wasser auf, wobei die Refraktion sehr rasch abnimmt). Das Hydrierungsprodukt ist kaum hygroskopisch. Das Trienol wie auch sein Acetat geben tief rote Tetranitromethan-Reaktionen. Mit alkoholischer Salzsäure oder anderen starken Säuren entstehen tief blaue polymere Farbsalze. Bei Raumtemperatur scheint sich das Trienol allmählich zu polymerisieren (wohl eine Dimerisation in Analogie zum Verhalten des Cyclopentadiens oder der von RIEMSCHEIDER²⁾ untersuchten Alkylcyclopentadiene), denn die Destillation eines solchen teilweise polymerisierten Produktes verläuft anfangs normal, solange noch Monomeres vorhanden ist, und wird dann plötzlich bei gleichbleibendem Siedepunkt langsamer, entsprechend der Depolymerisationsgeschwindigkeit. Die leichte Rückspaltung scheint eine Beteiligung der Allylseitenkette an der Polymerisation auszuschließen. Lange bei Raumtemperatur aufbewahrte Produkte werden allerdings sehr dickflüssig und sind dann in Benzol oder Äther unlöslich und auch bei 200° nur noch teilweise in Monomeres spaltbar.

Bei der kat. Hydrierung nahm das Trienol IIa drei Mol. Wasserstoff auf. Das entstandene Cyclopentylpropanol IIIa, welches ein gut kristallisierendes Dinitrobenzoat liefert, wurde mit Kaliumpermanganat in verdünnter Lauge zur Cyclopentylpropionsäure IVa in einer Ausbeute von 70% oxydiert. Eine nach BARRET, COOK & LINSTAD³⁾ aus β -Cyclopentanonyl-Propionsäureester bereitete β -Cyclopentylpropionsäure (VIIa) war der aus dem hydrierten Trienol erhaltenen Säure IVa in einzelnen physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich, war aber nicht damit identisch. Vor allem

²⁾ P. RIEMSCHEIDER & E. B. GRABNITZ, Mh. Chem. 89, 749 (1958).

³⁾ J. W. BARRET, A. H. COOK & R. P. LINSTAD, J. chem. Soc. 1935, 1065.

Schema der Umsetzungen



sind die Retentionszeiten im Gas-Chromatogramm (Daten am Schluss des exp. Teiles) stark verschieden. Auch die IR.-Spektren zeigen deutliche Unterschiede. Die Phenylhydrazide IVb und VIIb⁴⁾ der beiden Säuren geben im Mischschmelzpunkt eine Depression von 12°. – Die aus dem Oxydationsgemisch abgetrennte Rohsäure IVa enthielt eine kleine Menge Oxalsäure. Aus dem Neutralanteil, der zur Hauptsache aus unverändertem Alkohol IIIa bestand, konnte mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ein rotes Hydrazon isoliert werden, dessen Analyse auf Cyclopentylaldehyd hinweist.

Das Trienol IIa wurde ferner mit Palladium-Kohle in Aceton zum Cyclopentylpropanol IIIa hydriert, das über das nichtkristallisierende Tosylat IIIc mit Natriumjodid in Eisessig in das Jodid Va übergeführt wurde. Dieses lieferte mit Zinkstaub in Eisessig-Alkohol das bekannte Isopropylcyclopentan Vb, das wir andererseits aus Dimethylfulven VI durch Hydrierung bereiteten⁵⁾. Die IR.-Spektren und Gas-Chromatogramme der beiden Präparate sind identisch; das IR.-Spektrum ist deutlich verschieden von demjenigen des n-Propylcyclopentans⁶⁾. Bei der für das Trienol vorgeschlagenen Struktur eines 2-Cyclopentadienyl-allylalkohols IIa bleibt aller-

⁴⁾ F. E. KING, J. chem. Soc. 1935, 982.

⁵⁾ B. A. KASANSKY, A. F. PLATE & K. M. GNATENKO, Ber. deutsch. chem. Ges. 69, 954 (1936),

⁶⁾ Dokumentation der Molekülspektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim, und Butterworth, Scientific Publications, London, Karten Nr. 5049 + 5050.

dings für die Doppelbindungen die Frage nach dem Vorliegen durchgehender oder gekreuzter Konjugation noch offen.

Für ein Trienol mit durchgehender Konjugation würde man ein UV.-Spektrum mit nur einem langwelligen Maximum erwarten. So zeigt z. B. 1-Cyclopentadien-carbonsäure-methylester ein Maximum bei 274 $m\mu$ ($\epsilon = 4140$) und Cyclopentadien eines bei 238 $m\mu$ ($\epsilon = 4170$)⁷⁾. Die Möglichkeit, die beiden Maxima des Trienols durch das Vorliegen eines Substanzgemisch (etwa Monomeres und Dimeres) zu deuten, scheint aus folgenden Gründen ausgeschlossen: Das Trienol verhält sich gas-chromatographisch und präparativ einheitlich. 50 g Trienol wurden mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid verestert und das Reaktionsgemisch bis zur letzten Mutterlauge möglichst quantitativ aufgearbeitet. Das in 96-proz. Ausbeute erhaltene Dinitrobenzoat zeigte als Rohprodukt schon den richtigen Schmelzpunkt. Ferner verhielt sich das Acetat bei der Vakuumdestillation einheitlich. Auch um ein Gemisch von Tautomeren bzw. ein Gleichgewicht zwischen dem Trienol und etwa einer Dreiring- oder Vierring-Struktur kann es sich wegen der Identität der UV.-Spektren des freien Alkohols und des Acetates IIb wohl kaum handeln⁸⁾. Das Auftreten der beiden Maxima könnte noch auf eine sterische Hinderung zurückgeführt werden. Aber das Kalottenmodell zeigt ausser einer leichten Behinderung der freien Drehbarkeit keine sterisch bedingte Verdrehung des Konjugationssystems.

Experimenteller Teil

I. Ausgangsprodukte. – *Tetrahydrofuran* (FLUKA *purum*) wird zur Reinigung und Trocknung⁹⁾ mit ca. 3–5% seines Gewichtes Kaliumhydroxid 2 h unter Rückfluss gekocht. Die abgegossene Flüssigkeit lässt man mit Natriumdraht bis zum Ende der Wasserstoff-Entwicklung stehen, destilliert und bewahrt das Destillat über frischem Natriumdraht auf. Es ist dann peroxid- und wasserfrei.

Cyclopentadien wurde aus Dicyclopentadien durch thermische Spaltung erhalten⁹⁾. Es wurde im Kältebad ($\text{CO}_2/\text{Alkohol}$) aufgefangen und aufbewahrt.

*Natriumpulver*⁹⁾. Die Natriumstangen wurden in 250–300-g-Chargen inklusive Krusten unter Xylol geschmolzen und vom Hydroxidschlamm in trockenes Xylol abgegossen, das sich in einem 5-l-Dreihalskolben mit Vibromischer, Rückflusskühler und Stickstoffzuleitung befand. Man erhitze im Ölbad bis an den Siedepunkt des Xylols und dispergierte das Natrium mit dem Vibromischer. Den entstandenen grauen Natriumschlamm liess man nach Entfernen des Ölbad unter Rühren erkalten. Anschliessend wurde die Natriumsuspension mit Stickstoff in ein 2-l-Pulverglas gedrückt. Durch 3–4maliges Wiederholen der Prozedur erhielt man schliesslich ca. 1 kg Natriumpulver, welches unter Xylol auf Vorrat gehalten wurde.

Zwecks bequemer Dosierung wurde die Dichte des unter Xylol sedimentierten Natriumpulvers bestimmt. Zu diesem Zwecke liess man einige ml Natrium-Xylolsuspension im Messzylinder bis zum konstanten Volumen sedimentieren (etwa 2 ml). Ein aliquoter Teil des in Alkohol gelösten Natriums wurde hierauf mit Salzsäure titriert.

2 ml gröberes Natriumpulver entsprachen 1,1 g Natrium; 2 ml feines Natriumpulver 1,265 g. Die Dichte des von uns bereiteten Natriumpulvers als Xylolsediment betrug 0,633 g/ml, entsprechend 36,4 ml/Mol Na.

⁷⁾ D. PETERS, J. chem. Soc. 1959, 1761.

⁸⁾ Dagegen ist ein prototropes Gleichgewicht zwischen einer Fulven (VI)- und einer Vinylcyclopentadien-Struktur (II) über ein mesomeres Anion noch diskutierbar.

⁹⁾ Vgl. Org. Synth. 36, 31, 32.

Epichlorhydrin: Verwendet wurde zuerst *Purissimum*-Ware (FLUKA), später Epichlorhydrin techn. 95% (FLUKA) ohne erkennbaren Einfluss auf den Reaktionserfolg.

Stickstoff 99,99% (CARBA) über H_2SO_4 getrocknet.

II. 2-Cyclopentadienyl-allylalkohol (II)¹⁰. – *Apparatur*: 2 $\frac{1}{2}$ -l-Vierhals-Sulfierkolben mit Rückflusskühler, KPG-Rührer, Tropftrichter, Stock-Thermometer in Flüssigkeit eintauchend und Stickstoffeinleitrohr zwischen Tropftrichter und Kolben-Schliffhülse. Eisbad.

Cyclopentadienylnatrium. 146 ml (= 4 Mol) sedimentiertes xyloihaltiges Natriumpulver wurden mit 800 ml Tetrahydrofuran in die Apparatur gespült. Nach Anstellen eines schwachen trockenen Stickstoffstromes liess man unter Rühren im Laufe von 55 Min. 336 ml (4 Mol) frisch destilliertes Cyclopentadien zutropfen. Die Temperatur der Reaktionsmischung wurde zwischen 30 und 35° gehalten. Nach dem Eintragen des Cyclopentadiens liess man ohne Eisbad ca. 20 Min. ausreagieren (Innentemperatur bis ca. 26°).

Trienol IIa. In die schwach violett-rosa gefärbte Lösung wurden unter Aussenkühlung (Kältemischung von –10°) und Rühren 444 g (4 Mol + 20% Überschuss) techn. 95-proz. Epichlorhydrin getropft (Dauer 2 h 45). Die Temperatur der Reaktionsmischung wurde zwischen +10 und +20° gehalten. Wenn die Hauptreaktion vorüber ist, genügt Eiswasser. Darauf liess man 45 Min. bei 30° und 15 Min. bei etwa 40° ausreagieren¹¹). Während der Zugabe des Epichlorhydrins beginnt sich die Lösung vom gebildeten Kochsalz zu trüben. Die letzten Anteile Natriumcyclopentadien reagieren nur langsam. Die Umsetzung ist dann vollständig, wenn das Braunrosa der Mischung in reines Gelb umgeschlagen ist (nicht umgesetztes Cyclopentadienylnatrium färbt sich an der Luft dunkelbraun). In die gelbe Reaktionsmischung wurden nun unter Rühren 250 ml Eiswasser gegeben. Nach dem Absetzen des Kochsalzes als dicker weisser Brei wurde die überstehende Lösung in einen 5-l-Rundkolben abgegossen, der Kochsalzbrei mit Tetrahydrofuran ausgespült und die Flüssigkeit mit Natriumsulfat etwa 6 Std. bei –15° getrocknet. Die filtrierte Lösung ergab nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und des überschüssigen Epichlorhydrins im Vakuum 451 g Rohprodukt, das bei der anschließenden Vakuumdestillation drei Fraktionen lieferte. Die Mittelfraktion von 308,7 g (63,7% d. Th.), Sdp. 74–76°/1–2 Torr, stellt das Trienol II dar. $n_D^{20} = 1,5374$. 1/4 der Fraktion wurde noch einmal in einer VIGREUX-Kolonnen (Ölbad von 100–108°) fraktioniert. Sdp. 59,5–60,5°/1 Torr; $n_D^{20} = 1,5408$.

Die Destillationstemperaturen sind stark von der Ölbadtemperatur abhängig. Die Refraktionen variieren mit dem Feuchtigkeitsgehalt des Trienols. Aus der Feindestillation ergibt sich, dass die bei der ersten Fraktionierung erhaltenen 308,7 g Trienol praktisch einheitlich sind.

$C_8H_{10}O$	Ber. C 78,8%	H 8,22%	
$C_8H_{10}O + 0,1H_2O$	Ber. „ 77,3%	„ 8,32%	Gef. C 77,0% H 8,26%

Wasseraufnahme des Trienols IIa. – a) *Abnahme der Refraktion während der Messung*. Ca. 2 g Trienol wurden 15 h über P_2O_5 stehengelassen. Anschliessend wurde die Refraktion gemessen. Nach der ersten Messung wurde das Refraktionsprisma geöffnet und der Trienolfilm 15 Sek. der Luft ausgesetzt; dann wurde von Neuem die Brechung gemessen, usw.

Zeit 0" (extrapoliert)	15"	30"	1'	$n(0'') - n(30'')$
n_D^{20} 1,5421	1,5408	1,5386	1,5360	0,0035

Glycerin als Vergleich: $n_D^{20} = 1,4544$, nach 30 Sek. 1,4520; $\Delta = 0,0024$

b) *Quantitative Bestimmung*. 1,58 g Trienol (getrocknet) vom vorhergehenden Versuch wurde mehrere Tage über gesättigter NaCl-Lösung aufbewahrt (Raumtemperatur).

Nach Stehen während	1	2	3	5	10	14 Tage
Gewichtszunahme	65,30	95,31	114,27	145,61	177,74	185,34 mg
d. h. in %	4,1	6,0	7,3	9,2	11,3	11,7%

2-Cyclopentadienyl-allylacetat (IIb). 30,6 g (0,25 Mol) Trienol IIa wurden 5 Min. mit 60 g Essigsäureanhydrid unter Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde rasch rotbraun. Nach 5 Std.

¹⁰) Aus einer Anzahl von Chargen sei hier ein 4 Mol-Ansatz herausgegriffen.

¹¹) Höhere Temperaturen begünstigen die Bildung des Dimeren.

Stehen bei Raumtemperatur destillierte man die Mischung bei 12 Torr: 1.–3. Fraktion 41,8 g (Essigsäure und Anhydrid); 4. Fraktion Sdp. 104–112°, 16,82 g (Hauptteil zwischen 107–110°); 5. Fraktion Sdp. 109–141°, 22 g.

Fraktion 5 entstand wahrscheinlich aus dem Dimeren, denn bei nochmaliger Destillation ging sie zwischen 99–103°/11 Torr über. Zur Analyse wurden die vereinigten Fraktionen 4 und redest. 5 nochmals destilliert: Sdp. 107/11 Torr; $n_D^{20} = 1,5052$.

$C_{10}H_{18}O_2$ (164,2) Ber. C 73,12 H 7,78% Gef. C 73,20 H 7,37%

2-Cyclopentadienyl-allyl-3',5'-dinitrobenzoat (IIc). 500 mg Trienol aus einem 0,5 Mol Ansatz lieferten 1,12 g Dinitrobenzoat von Smp. 108–110°; 1mal aus Aceton umkristallisiert: Smp. 110–111°; nochmals aus Aceton-Alkohol umkristallisiert: Smp. 110–111°.

$C_{15}H_{12}O_6N_2$ (316,25) Ber. C 57,0 H 3,82 N 8,87% Gef. C 56,89 H 3,89 N 9,00%

Erschöpfende Aufarbeitung eines grösseren Ansatzes Dinitrobenzoesäureester zwecks Abklärung der Einheitlichkeit des Trienols IIa. 50,02 g Trienol in 150 ml abs. Äther gelöst (schwache Trübung durch Polymeres) wurden mit 90 ml Pyridin (über KOH dest.) versetzt. Zur klaren Lösung liess man allmählich eine Lösung von 100 g frisch im Vakuum destilliertem 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in 50 ml abs. Benzol unter Umschütteln zufließen. Nach Stehen über Nacht wurde der gebildete, schön gelbe Kristallbrei scharf abgesaugt und der Kristallkuchen mit viel Wasser durchgerührt. Nach dem Absaugen des Wassers wiederholte man die Prozedur mit ca. 100 ml Aceton. Der so erhaltene Ester vom Smp. 110–111° wog 86,0 g. Diese erste Fraktion zeigte also schon direkt den richtigen Smp.

Das Äther-Benzol-Filtrat ergab nach dem Waschen mit $NaHCO_3/HCl/NaHCO_3$ /Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels ein goldgelbes Öl, welches nach Animpfen mit Kristallen der 1. Fraktion durchkristallisierte. Ausbeute 36,6 g; einmal aus Aceton kristallisiert, Smp. 110–111°.

Das gelbe Aceton/Wasser-Filtrat der ersten Fraktion schied nach einiger Zeit noch 1,2 g Kristalle vom Smp. 107–109° aus. Aus der Aceton-Mutterlauge konnten ferner noch 1,1 g Kristalle (Smp. 103–107°) erhalten werden.

Ausbeute an 2-Cyclopentadienyl-propenyl-dinitrobenzoat 124,9 g (97%).

2-Cyclopentylpropanol-(1) (IIIa) aus *IIa*. 16 g frisch destilliertes Trienol IIa, 1 g Palladiumkohle (5-proz.) und 100 ml Aceton wurden mit Wasserstoff geschüttelt. Nach knapp 3 Std. waren 10,0 l Wasserstoff bei 23° und 720 Torr aufgenommen worden (etwas mehr als berechnet). Die Vakuumdestillation des Hydrierungsproduktes lieferte 13,65 g IIIa vom Sdp. 95–97°/15 Torr, $n_D^{20} = 1,4628$. Das Hydrierungsprodukt ist praktisch nicht hygroskopisch.

$C_8H_{16}O_2$ (128,21) Ber. C 74,9 H 12,54% Gef. C 74,96 H 12,46%

2-Cyclopentylpropyl-(1)-3',5'-dinitrobenzoat (IIIb). 500 mg Cyclopentylpropanol wurden mit 400 mg frisch dest. Dinitrobenzoylchlorid in 5 ml Pyridin über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Man verdünnte mit der doppelten Menge Wasser, wobei ein Öl ausfiel, welches nach Umrühren zu feinen Nadeln kristallisierte. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther Smp. konstant 67–69°.

$C_{15}H_{18}O_6N_2$ (322,2) Ber. C 55,9 H 5,62 N 8,69% Gef. C 56,03 H 5,75 N 8,69%

2-Cyclopentylpropionsäure (IVa). 6,31 g (0,05 Mol) Cyclopentylpropanol IIIa wurden mit 1,2 g NaOH in 12 ml Wasser und dann allmählich bei 35–40° mit 10,4 g $KMnO_4$ in 200 ml Wasser versetzt. Nach 2 Std. Schütteln bei Raumtemperatur war noch ein Teil des Alkohols unangegriffen, weshalb mit Lauge und Permanganat nachoxydiert wurde (40–50°). Nach dem Absaugen des Braunsteins und Nachwaschen mit Aceton (das Waschaceton wurde abgetrennt) wurde das wässrige Filtrat auf 30–40 ml eingedampft. Die ersten Anteile des Destillates enthielten etwas Ausgangsmaterial, welches mit dem aus dem Wasch-Aceton erhaltenen Rückstand vereinigt 0,4 g ergab.

Das eingeeigte Filtrat der Natriumsalze der sauren Oxydationsprodukte schied nach dem Erkalten zweierlei Kristalle aus (wahrscheinlich die Na-Salze zweier Säuren). Nach vorsichtigem Ansäuern mit ca. 50-proz. Schwefelsäure wurden die ölig ausgeschiedenen Säuren mit Äther ausgezogen. Die 4,7 g des öligen Ätherrückstandes schieden nach einigem Stehen 85 mg feine Nadeln aus, die, mit Petroläther gewaschen, sich als *Oxalsäure* identifizieren liessen.

Die Vakuumdestillation des öligen Hauptanteiles (4,55 g) der Säure liefert zwei Fraktionen: 1. Frakt. 1,24 g, Sdp. 128–130°/12 Torr, $n_D^{20} = 1,4579$; 2. Frakt. 2,95 g, Sdp. 130°/12 Torr, $n_D^{20} = 1,4577$; zusammen 4,19 g (58,2%) Cyclopentylpropionsäure, Sdp. 130°/12 Torr, $n_D^{20} = 1,4586$.

2-Cyclopentylpropionsäure-phenylhydrazid IVb. 840 mg 2-Cyclopentylpropionsäure und 650 mg frisch destilliertes Phenylhydrazin (Molverh. 1:1) wurden 45 Min. auf 130–140° Innentemperatur erhitzt. Das dunkle Öl wurde mit Äther ausgezogen, der ätherlösliche Teil ergab aus Alkohol feine Nadeln, die, nochmals in Alkohol gelöst und mit Aktivkohle behandelt, bei 135–153° schmolzen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol Smp. 164–165°.

Isolierung eines Derivates eines weiteren Oxydationsproduktes (Cyclopentylaldehyd?) aus der Cyclopentylpropanol-Oxydation. Das aus den ersten Destillationsanteilen der wässrigen Lösung des Natrium-2-cyclopentylpropionates zurückgewonnene Cyclopentylpropanol ergab mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Alkohol/HCl 64 mg eines roten Hydrazons; aus Alkohol/Dioxan Smp. 195–197°.

$C_{12}H_{14}O_4N_4$ (278,24) Ber. C 51,80 H 5,06 N 20,01% Gef. C 51,99 H 5,09 N 19,93%

2-Cyclopentylpropyl-(1)-tosylat (IIIc). 6,41 g 2-Cyclopentylpropanol-(1) (IIIa) in 20 ml Pyridin (über KOH destilliert) wurden allmählich mit 10,5 g (1,1 Äquival.) frisch destilliertem Tosylchlorid unter Umschütteln in 5–6 Portionen versetzt. Nach Stehen über Nacht (total 16 Std.) wurde unter Kühlung mit Wasser versetzt. Das ausgeschiedene Öl ergab nach Aufnahme in Äther, Waschen mit Wasser, Salzsäure, $KHCO_3$ und Trocknen mit Magnesiumsulfat 12,52 g Roh-tosylat IIIc. Da das Produkt nicht zur Kristallisation zu bringen war, wurde es gleich weiter verarbeitet.

2-Cyclopentylpropyl-(1)-jodid (Va) aus IIIc. 12,4 g Tosylat IIIc wurden mit 60 g Natriumjodid in 800 ml Eisessig $1\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluss gekocht¹²⁾. Aufarbeitung: Abdestillieren von 500 ml Eisessig-Jodid Va-Azeotrop bei 111–114°, Neutralisieren der Essigsäure des Destillates nach Verdünnen mit Wasser, Ausschütteln des Jodids mit Äther und schliesslich Aufarbeiten des nicht destillierten Anteiles von 300 ml durch Verdünnen mit Wasser usw., wie eben beschrieben. Die vereinigten Ätherauszüge lieferten nach Waschen, Entfernen des freien Jods durch Schütteln mit Natriumsulfatlösung und Trocknen 8,4 g Rohjodid, das bei 102–105°/15 Torr ohne wesentlichen Vor- oder Nachlauf jedoch unter geringer Zersetzung übergang: 7,8 g (65,5%); Dichte ca. 1,4 (21%). Zur Analyse wurde eine kleine Menge nochmals destilliert (schwach rosa von Spuren Jod).

$C_8H_{15}J$ (238,11) Ber. C 40,45 H 6,36 J 53,2% Gef. C 41,16 H 6,70 J 51,85%

Isopropylcyclopentan (Vb) aus Va. 4,5 ml Jodid Va wurden in einer Mischung aus 10 ml 80-proz. Alkohol und 10 ml Eisessig mit Zinkstaub versetzt, bis die Hauptreaktion vorüber war. Man kochte 1 Std. unter Rückfluss und destillierte schliesslich den Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf ab. Nach Überführen in Äther und sorgfältiger Trocknung der Ätherlösung mit $CaCl_2$ wurde der Äther langsam über eine Kolonne abdestilliert und das zurückbleibende Isopropylcyclopentan mit Natrium $\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluss gekocht. Die anschliessende Fraktionierung in einer isolierten Drahtnetzkolonne mit etwa 10 theor. Böden lieferte bei 716 Torr vier Fraktionen: 1. 32,5–34°; 2. 116–122°; 3. 122–124°, $n_D^{20} = 1,4270$ (0,8 g); 4. 122–124°, $n_D^{20} = 1,4264$ (0,58 g). Zur Analyse wurde Fraktion 3 verwendet. Gas-chromatographische Daten siehe unten.

C_8H_{16} (112,21) Ber. C 85,65 H 14,35% Gef. C 85,76 H 14,30%

Isopropylcyclopentan (Vb) aus Dimethylfulven VI. 14,0 g VI nahmen beim Schütteln unter Wasserstoff mit 1 g 5-proz. Palladiumkohle und 100 ml Aceton in $5\frac{1}{2}$ Std. 9,92 l bei 22,3°/720 Torr auf (103%). 8,6 g des rohen Isopropylcyclopentans ergaben bei der Destillation 5,62 g vom Sdp. 120–128°, welche mit Natrium unter Rückfluss gekocht, nochmals destilliert wurden. Die beiden Hauptfraktionen: Sdp. 119–124°/716 Torr, $n_D^{20} = 1,4270$, und 124–125°/716 Torr, $n_D^{20} = 1,4279$, zeigten bis auf kleine Nebenpicke identische Gas-Chromatogramme.

C_8H_{16} (112,21) Ber. C 85,65 H 14,35% Gef. C 85,80 H 14,51%

¹²⁾ Dieser Ansatz wurde im Hinblick auf eine direkte Reduktion des intermediär entstandenen Jodids zum Kohlenwasserstoff in einem Arbeitsgang gemacht. Die Aufarbeitung zeigte aber, dass die Umsetzung bei der Jodidstufe stehen blieb.

IR.-Spektren der beiden Präparate von Isopropylcyclopentan. PERKIN ELMER Infracord, Substanzen unverdünnt, Schichtdicke 0,025 mm: Banden bei μ : 3,13 (schwach), 3,35-3,45 (stark), 3,82 (schw.), 4,25 (schw.), 6,8, 6,9, 7,22, 7,32 (alle stark), 7,59 (mittel), 7,95, 8,40 und 8,57 (alle schwach).

Die *IR.-Spektren der beiden isomeren Cyclopentylpropionsäuren* sind sich wohl ähnlich aber nicht identisch. Die Messungen erfolgten unverdünnt bei einer Schichtdicke von 0,025 mm.

Gas-Chromatogramme (Trärgas: Argon). Die gemessenen Substanzen zeigten folgende Retentionszeiten (T_r):

a) Isopropylcyclopentan aus Dimethylfulven, $T_r = 7,5$ Min.; dasselbe aus dem Trienol IIa, $T_r = 7,4$ Min.

Kolonne: Dinonylphtalat; Temperatur 80°; Gasströmungsgeschwindigkeit 10 ml/19,5 s; Detektorspannung: 1250 Volt; Papiergeschwindigkeit: 228,3 mm/h.

b) 2-Cyclopentylpropionsäure (IVa) aus dem Trienol, $T_r = 8,7$ Min.; 3-Cyclopentylpropionsäure (VIIa)³⁾ aus der Cyclopentanonylpropionsäure, $T_r = 12,3$ Min.

Kolonne: Polyäthylenglykol 2%; Temperatur 140°; Gasgeschwindigkeit 28,6 ml/min; Detektorspannung 1000 Volt; Papiergeschwindigkeit 380,3 mm/h.

Die Elementaranalysen verdanken wir Herrn Dr. KURT EDER, Laboratoire microchimique, Ecole de Chimie, Genève.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Reaktion von Epichlorhydrin mit Cyclopentadienylnatrium wird in etwa 70% Ausbeute ein Produkt erhalten, für welches die Struktur eines 2-Cyclopentadienyl-allylalkohols vorgeschlagen wird.

Institut für organische Chemie der Universität Bern

161. Orientierende chemische Untersuchung einiger Apocynaceen

II. Berichtigungen und Nachträge

Glykoside und Aglykone, 236. Mitteilung

von Eva Abisch und T. Reichstein

(14. V. 62)

Vor kurzem wurde über die orientierende chemische Untersuchung einiger Apocynaceen, besonders auf Alkaloide und verschiedene Typen von Glykosiden mit Hilfe von Gruppenreaktionen berichtet¹⁾. Herr BISSET machte uns zuerst auf einige vergessene Literaturstellen sowie auf Fehler in der Nomenklatur aufmerksam²⁾, die zusammen mit weiteren aufgefundenen Fehlern zunächst berichtigt werden (vgl. Tab. 1).

Eine Übersicht über die Prüfung von ca. 1100 Pflanzen aus Ost-Australien auf Saponine geben SIMES *et al.*³⁾ 2). Die Resultate einer phytochemischen Prüfung von 330 Medizinalpflanzen von Hongkong publizierten ARTHUR & CHEUNG⁴⁾ 2). Kürzlich

1) EVA ABISCH & T. REICHSTEIN, *Helv.* 43, 1844 (1960).

2) Wir danken Herrn N. G. BISSET, Dep. of Chemistry, Jalan Sultan, Petaling Jaya, Selangor, Malaya, auch hier bestens für seine Angaben.

3) J. J. H. SIMES, J. G. TRACEY, L. J. WEBB & W. J. DUNSTAN, *Bulletin* Nr. 281, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation, Australia (Melbourne 1959).

4) H. R. ARTHUR & H. T. CHEUNG, *J. Pharm. Pharmacol.* 12, 567 (1960).