

Eine vereinfachte präparative Darstellung der Cyclopentanon-o-carbonsäureester

Von ROLAND MAYER und URSULA KUBASCH

Inhaltsübersicht

Adipinsäurediester können mit Natriumalkoholaten zu Cyclopentanon-o-carbonsäureestern cyclisiert werden. Die präparative Darstellung des Methyl- und Äthyl-Esters wird beschrieben.

Cyclopentanon-o-carbonsäureester finden in der präparativen organischen Chemie immer weitgehendere Anwendung¹⁾, obwohl es keine geeigneten Methoden zu deren Darstellung im größeren Maßstab gibt.

Zwar werden im Laboratorium nach der intramolekularen CLAISEN-DIECKMANN-Kondensation von Adipinsäure-diestern²⁾, vor allem nach der von P. S. PINKNEY³⁾ beim Äthylester⁴⁾ angegebenen Methode, bei kleinen Ansätzen bis zu 75% d. Th. an Cyclopentanon-o-carbonsäureester erhalten, doch verhindert das für die Kondensation notwendige, sich nur teilweise umsetzende und dann verkrustende metallische Natrium größere Ansätze. Zudem ist die Aufarbeitung langwierig und nicht ungefährlich. Es hat daher nicht an Bemühungen gefehlt, eine bessere Darstellung zu finden.

Von vorläufig nur theoretischem Interesse ist die von O. NEUNHOEFFER und P. PASCHKE⁵⁾ bemerkte Cyclopentanon-o-carbonsäureester-Bildung bei langsamer Destillation von Adipinsäurehalbestern, da sie bisher nur zu minimalsten Ausbeuten führte. Die von uns mitgeteilten Cyclisierungen von α -Halogen-adipinsäureestern mit Magnesium⁶⁾ und Butantricarbonsäureestern mit Äthylat⁷⁾ sind ebenso wie die Ein-

1) Vgl. R. MAYER, *Angew. Chem.* **68**, 169 (1956).

2) W. DIECKMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **27**, 965 (1894); *Liebigs Ann. Chem.* **317**, 27 (1901).

3) P. S. PINKNEY, *Org. Synth.* **17**, 30 (1937).

4) Methylester: M. N. DONIN u. Mitarb., *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 4286 (1951); Höhere Ester: H. WALTHER, Dissertation, Leipzig 1954.

5) O. NEUNHOEFFER u. P. PASCHKE, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **72**, 919 (1939).

6) R. MAYER u. W. TREIBS, *Chem. Ber.* **87**, 349 (1954).

7) W. TREIBS u. R. MAYER, *Chem. Ber.* **85**, 615 (1952).

wirkung von Oxalsäureestern auf Adipinsäurehalbester⁸⁾ gegenüber dem ursprünglichen DIECKMANN-Verfahren unwirtschaftlich.

Es sind von uns in der Zwischenzeit zahlreiche Versuche unternommen worden, an Cyclopentanon direkt die Carbäthoxygruppe anzulagern, doch mangelt es bisher an dem geeigneten Kondensationsmittel. Ebenfalls scheiterten Syntheseveruche des Esters mit Oxalsäureester und Cyclopentanon an der Stabilität der Oxalo-Zwischenverbindung⁹⁾.

Auch die von W. TREIBS und H. ORTMANN¹⁰⁾ untersuchte Einwirkung von Oxalylbromid auf Cyclopentanon unter gleichzeitiger CO-Abspaltung führte nicht zum Ziel. Die Besonderheiten des Cyclopentanons gegenüber dem Cyclohexanon sind eben auch hier nicht zu umgehen⁹⁾.

Wir versuchten daher, Adipinsäureester ohne direkte Einwirkung von metallischem Natrium zu cyclisieren. Metallhydroxyde und Metalloxyde mit und ohne Lösungsmittel waren ebenso wie Amine jedoch völlig unwirksam, während Natriumamid Ausbeuten von kaum 10% d. Th. ergab.

Von allen bisher gebräuchlichen Cyclisierungsmitteln erwiesen sich nur Natrium-methylat beim Methylester und Natrium-äthylat beim Äthylester in jeder Beziehung als geeignet. Bei Zugabe von wasserfreien Lösungsmitteln zu den trockenen oder alkoholfuchten Alkoholaten stieg die Ausbeute bis auf 80% d. Th. Besonders eigneten sich Pyridin, Toluol oder Äthanol bzw. Methanol, bei denen das Ausbeutemaximum bereits nach 6stündiger Reaktionsdauer erreicht wurde.

Damit ist diese Cyclisierung dem ursprünglichen DIECKMANN-Verfahren weit überlegen.

Der Wassergehalt der Lösungsmittel ist allerdings von Einfluß auf die Ausbeute, die beispielsweise bei Verwendung eines Pyridins n_D^{20} 1,4680 (Apolda) um 30% niedriger lag als bei Verwendung eines Pyridins n_D^{20} 1,5080 (Erkner).

Obwohl Natriumalkoholate schon seit langem als Kondensations- und Cyclisierungsmittel in der präparativen organischen Chemie bekannt sind, wurden sie bisher unseres Wissens noch nicht zur Cyclisierung von Adipinsäureestern eingesetzt. Nur in der Chlorophyll-Chemie findet sich eine Parallele¹¹⁾.

⁸⁾ P. P. PATEL u. P. C. GUHA, J. Indian Inst. Sci. Ser. A **15**, 125 (1932).

⁹⁾ Vgl. R. MAYER, Chem. Ber. **88**, 1861 (1955).

¹⁰⁾ Privatmitteilung von H. ORTMANN; vgl. W. TREIBS u. H. ORTMANN, Naturwiss. **45**, 85 (1958).

¹¹⁾ A. STOLL u. E. WIEDEMANN, Fortschr. Chem. org. Naturst. **1**, 219 (1938), Wien (Springer-Verlag).

Da wir nun die direkte Einwirkung von metallischem Natrium bei der Darstellung vermeiden und zudem bereits vorher zeigen konnten¹²⁾, daß sich auch die reaktionsfähigen Kaliumverbindungen der Cyclopentanon-o-carbonsäureester ohne metallisches Kalium mit alkoholischer Kaliumhydroxyd-Lösung bequem darstellen lassen, dürften sich für die Cyclopentanon-ester jetzt größere praktische Einsatzmöglichkeiten ergeben.

Beschreibung der Versuche

Cyclopentanon-o-carbonsäureäthylester

230 g Natrium wurden in absol. Äthanol gelöst und der überschüssige Alkohol im Vakuum abgezogen. Dazu gab man 2020 g Adipinsäureäthylester und etwa 2000 cm³ Toluol und erhitze unter Rühren 8 Stunden am Rückfluß. Die Aufarbeitung erfolgte wie üblich durch Zugabe von verd. Salzsäure, Neutralwaschen des Toluols, Trocknen und Vakuumdestillation.

Das zwischen 100 und 135°/7 Torr übergehende Destillat wurde aufgefangen und anschließend nochmals fraktioniert.

Sdp.₂ 86–89°, Ausb. 1090–1208 g (70–78% d. Th.).

Reine Arbeitszeit etwa 8 Stunden.

Cyclopentanon-o-carbonsäure-methylester

10-molarer Ansatz wie beim Äthylester angegeben, nur unter Verwendung von Methanol und Adipinsäuredimethylester. Sdp.₂ 81–83°, Ausb. 965–1050 g (68–74% d. Th.).

¹²⁾ Vgl. R. MAYER u. Mitarb., Chem. Ber. 88, 1866 (1955); 91, 1618 (1958).

Tharandt, Institut für Pflanzenchemie der Technischen Hochschule Dresden.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Februar 1959.