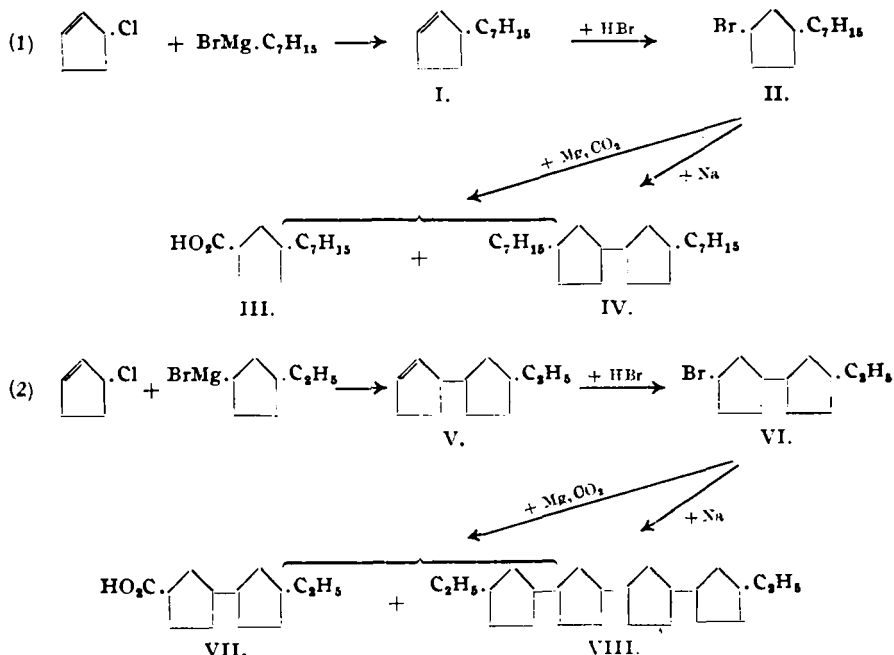


# 148. Julius v. Braun† und Johanna Reitz-Kopp: Über Polycyclopentyle.

[Aus d. Laborat. von J. v. Braun, Heidelberg.]

(Eingegangen am 18. April 1941.)

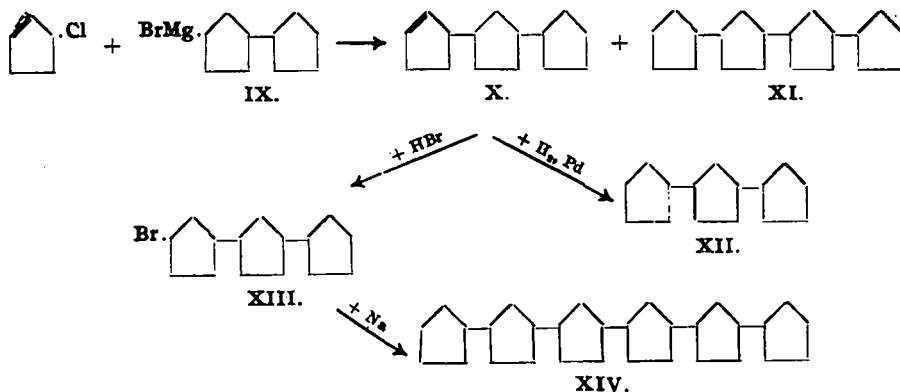
Wie schon in einer früheren Mitteilung über Umformungen des Cyclopentadiens<sup>1)</sup> an einer Reihe von Beispielen gezeigt werden konnte, stellt das reaktionsfreudige  $\Delta^2$ -Cyclopentenylchlorid einen Ausgangsstoff dar, von dem aus man durch Umsetzung mit Brommagnesium-Verbindungen leicht zu mannigfaltigen Derivaten des Cyclopentens und des Cyclopentans und insbesondere durch Umsetzung mit substituierten Cyclopentylmagnesiumbromiden zu Derivaten des Dicyclopentyls gelangen kann. Von letzteren ausgehend lassen sich dann auf entsprechendem Wege höhere Polycyclopentyle und ihre Derivate erhalten. Das Aufbauprinzip dieser Verbindungen, vor allem der Stammkohlenwasserstoffe  $C_5H_8$ ,  $(C_5H_8)_n$ ,  $C_5H_9$ , wird dadurch sehr einfach, daß die Verknüpfung mehrerer Ringe miteinander sowie die Substitutionen nach HBr-Anlagerung an die Doppelbindung des Cyclopentenylrestes immer in den 1.3-Stellungen der Cyclopentylringe erfolgen, wie früher schon gezeigt werden konnte<sup>1)</sup>. Es war zu erwarten, daß dem Aufbau längerer Ketten miteinander verknüpfter Fünfringe keine prinzipielle Schwierigkeit im Wege stehen würde, und es schien interessant, hierbei festzustellen, wie sich die physikalischen Eigenschaften und die Reaktionsfähigkeit der Verbindungen bei jeweiliger Verlängerung der Kette um einen Fünfring ändern würden.

<sup>1)</sup> J. v. Braun, E. Kamp u. J. Kopp, B. 70, 1750 [1937].

In der Reaktionsfähigkeit aliphatischer und cyclischer Bromide bei der Grignard-Synthese mit Cyclopentenylnchlorid besteht kein merklicher Unterschied, wie zunächst noch durch die Gegenüberstellung zweier völlig paralleler Versuchsreihen gezeigt wird, die zu Derivaten des Cyclopentans und Dicyclopentyls einerseits und des Di- und Tetracyclopentyls andererseits führen. Das Alkylmagnesiumbromid der einen Reihe und das alkylsubstituierte Cyclopentylmagnesiumbromid der anderen Reihe haben dabei die gleiche C-Atomzahl, so daß die einzelnen Reaktionsstufen in jeder Beziehung gut vergleichbar sind.

Bei der Grignard-Synthese mit  $\text{CO}_2$  entsteht neben der Carbonsäure in beiden Fällen ein Kohlenwasserstoff aus zwei Bromidmolekülen in einer Ausbeute von etwa 10% bezogen auf Bromid. Die kettenförmige Verknüpfung mehrerer Cyclopentylringe läßt sich mit besserer Ausbeute als bei dieser Grignard-Synthese durch die ebenfalls durchgeführte, von den gleichen Bromiden ausgehende Würtzsche Synthese erreichen.

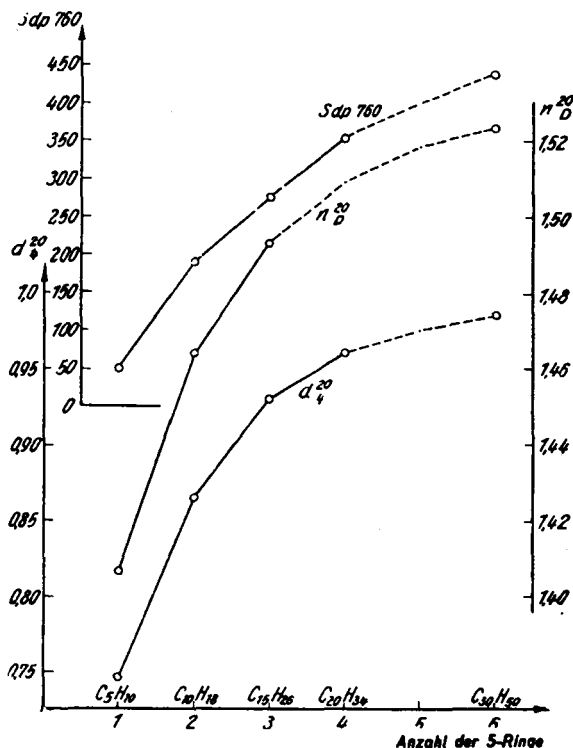
Die Stammkohlenwasserstoffe der Cyclopentylreihe mit 3, 4 und 6 Ringen wurden schließlich auf folgendem Wege hergestellt, nachdem früher schon das Tetracyclopentyl als Nebenprodukt der Grignard-Synthese von Dicyclopentylcarbonsäure aus Dicyclopentylbromid und  $\text{CO}_2$  erhalten worden war<sup>1)</sup>:



Die Grignard-Reaktion mit Cyclopentenylnchlorid, die bei den vorangegangenen Versuchsreihen praktisch nur zu einer Umsetzung zwischen der Grignard-Verbindung und dem Chlorid führte, liefert im Falle des Dicyclopentylmagnesiumbromids nebenher auch den aus zwei Bromidmolekülen aufgebauten Kohlenwasserstoff wie bei der beschriebenen Synthese der Carbonsäuren. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff ist ebenfalls von ähnlicher Größe wie bei der Carbonsäuresynthese. Die Umsetzung des Tricyclopentylbromids mit Natrium verläuft erheblich träger als die entsprechenden Reaktionen in den ersten beiden Versuchsreihen.

Auf die Darstellung der fünfgliedrigen Kette, die mit allerdings voraussichtlich weniger guter Ausbeute etwa durch eine Würtzsche Synthese aus Di- und Tricyclopentylbromid hätte erhalten werden können, wurde verzichtet.

In der Abbild. sind einige Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe, und zwar Dichte<sup>1)</sup>, Brechungsindex und Siedepunkt bei Atmosphärendruck<sup>2)</sup> als Funktion der Kettenlänge aufgetragen. Die Werte für Cyclopentan und Dicyclopentyl sind der Literatur entnommen. Dichte und Brechungsindex sind so einfache Funktionen der Kettenlänge, daß ihre Interpolation für die fehlende fünfgliedrige Kette mit einiger Genauigkeit möglich ist ( $d_4^{20}$  interpoliert 0.975;  $n_D^{20}$  interpoliert 1.5185). Bei den Siedepunkten scheint eine Andeutung dafür zu bestehen, daß die Ketten mit ungerader Anzahl von Fünfringen einen relativ um einige Grade niedrigeren Siedepunkt haben als die Ketten mit gerader Ringzahl, was durch eine etwas gestrecktere Form der geradzahligen, und eine etwas geballtere Form der ungeradzahligen, im übrigen zickzackförmigen Ringketten zu erklären wäre. Die Siedepunkte der einzelnen Stoffe liegen je 5–15° höher als die der normalen Paraffine mit gleicher C-Atomzahl.



Abbild. 1. Physikalische Eigenschaften der Polycyclopentyle in Abhängigkeit von der Anzahl der verknüpften Fünfringe.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1) Verbindungen der *n*-Heptyl-cyclopentan-Reihe, 3,3'-Diheptyl-dicyclopentyl.

Die Ausgangssubstanz dieser Versuchsreihe, das  $\Delta^2$ -*n*-Heptyl-cyclopentan (I), wurde analog dem in der früheren Mitteilung<sup>1)</sup> beschriebenen  $\Delta^2$ -Äthyl-cyclopentan aus *n*-Heptylbromid und Cyclopentenylchlorid durch Grignard-Reaktion in äther. Lösung dargestellt. Die bei der üblichen Aufarbeitung erhaltene Hauptfraktion ist noch halogenhaltig, kann aber durch

<sup>1)</sup> Von der Meßtemperatur auf 20° umgerechnet.

<sup>2)</sup> Die bei der Vakuumdestillation gefundenen Siedepunkte wurden dabei auf Grund der bekannten Druckabhängigkeit bei den *n*-Paraffinen umgerechnet.

15-stdg. Erwärmen mit etwas Natrium auf dem Wasserbad von Halogen befreit werden. Beim Fraktionieren wird hiernach das bei 102°/15 mm fast konstant übergehende gesuchte Produkt (I) als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von nahezu 50% erhalten.

0.0256 g Sbst.: 0.0810 g CO<sub>2</sub>, 0.0298 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 86.67, H 13.33. Gef. C 86.30, H 13.03.

d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0.8072.

Die Anlagerung von Bromwasserstoff läßt sich mit überschüssiger rauchender HBr-Säure durch 10-stdg. Erwärmen in der Wasserbadkanone oder durch 50-stdg. Schütteln auf der Maschine durchführen. Beim 2-maligen Fraktionieren des Ätherauszuges destilliert nach einem geringen Vorlauf von nicht umgesetztem Ausgangsstoff die Hauptmenge bei 97—102°/0.2 mm. Das 3-Brom-heptylcyclopentan (II) wird als farbloses Öl in einer Ausbeute von über 70% erhalten; der Destillationsrückstand ist gering.

0.0479 g Sbst.: 0.0369 g AgBr.

C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>Br. Ber. Br 32.39. Gef. Br 32.78.

Die Umsetzung des Bromids mit Mg verläuft erheblich träger als die der entsprechenden Äthylverbindung (s. frühere Mitteil.). Nach mehrstündiger Einwirkung von festem CO<sub>2</sub> unter Kühlung mit Toluol-CO<sub>2</sub> läßt sich aus der äther. Lösung die soda-lösliche Carbonsäure (A = III) neben einer soda-unlöslichen Verbindung (B) erhalten. Die Säure (3-Heptyl-cyclopentyl-carbonsäure), die aus der angesäuerten Sodalösung ausgeäthert wird, geht beim Fraktionieren bei 186—188°/13 mm über und wird als schwach gelbliches Öl mit einer Ausbeute von 22%, bezogen auf angewandtes Bromid, erhalten.

0.0308 g Sbst.: 0.0828 g CO<sub>2</sub>, 0.308 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.52, H 11.40. Gef. C 73.32, H 11.19.

d<sub>4</sub><sup>15</sup> 0.9462; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.46165. Mol.-Refr. ber. für C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O'O'' 61.54, gef. 61.55.

Die soda-unlösliche Verbindung (B), der bei der Grignard-Synthese als Nebenprodukt entstehende Kohlenwasserstoff 3.3'-Diheptyl-dicyclopentyl (IV), siedet nach einem geringen Vorlauf ohne Rückstand bei 230°/13 mm bzw. 182—185°/0.05 mm; die Ausbeute an der schwach gelblichen öligen Verbindung beträgt etwa 10%, berechnet auf angewandtes Bromid.

0.0314 g Sbst.: 0.0992 g CO<sub>2</sub>, 0.0380 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>44</sub>. Ber. C 86.22, H 13.78. Gef. C 86.16, H 13.55.

d<sub>4</sub><sup>20.5</sup> 0.8668; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.47363. Mol.-Refr. ber. für C<sub>24</sub>H<sub>44</sub> 108.37, gef. 108.20.

Der Kohlenwasserstoff (IV) wurde ferner auf direktem Wege aus dem Bromid (II) mit Natrium in etwa 30-proz. Ausbeute erhalten. Die Reaktion mit Natriumdraht in äther. Lösung setzt nach Zugabe von einem Tropfen Essigester unter Blaufärbung schon in der Kälte ein und wird durch 20-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt.

## 2) Verbindungen der Dicyclopentylreihe, Diäthyl-tetracyclopentyl.

Die aus 3-Brom-äthylcyclopentan (s. frühere Mitteil.) hergestellte Grignard-Lösung wird mit Cyclopentenylchlorid zunächst unter Eiskühlung und unter anschließendem Erwärmen auf dem Wasserbad umgesetzt. Die bei der üblichen Aufarbeitung erhaltene Hauptfraktion ist noch halogenhaltig und verfärbt sich während der Destillation. Nach 12-stdg. Behandeln mit Natrium auf dem Wasserbad wird ein in der Hauptfraktion zwischen 75° und 85°/12 mm übergehendes fast halogenfreies Produkt erhalten. Ausb. 34 %.

$d_4^{20}$  0.8815;  $n_D^{20}$  1.47215. Mol.-Refr. ber. für  $C_{12}H_{20}$  52.75, gef. 52.16.

Die Anlagerung von HBr an dieses 3-Cyclopentenyl-äthylcyclopentan (V) erfolgt wie bei der Darstellung des Bromides II durch etwa 3-tägiges Schütteln mit überschüssiger rauchender HBr-Säure. Beim 2-maligen Fraktionieren des Ätherauszuges geht die das 3-Brom-3'-äthyl-dicyclopentyl (VI) enthaltende Hauptfraktion bei 135°/16 mm bzw. bei 95—105°/0.2 mm über; Ausb. 77 %. Sie wird, wie das Bromid II im vorigen Abschnitt, einmal mit Mg und CO<sub>2</sub> in die entsprechende Carbonsäure (VII), wobei als Nebenprodukt der Kohlenwasserstoff (VIII) entsteht, einmal mit Natrium in äther. Lösung in den Kohlenwasserstoff (VIII) allein übergeführt. Die Ausbeuten bei der Grignard-Reaktion waren schlecht, insbesondere war die bei etwa 130°/0.1 mm als gelbliches Öl übergehende 3-Äthyl-dicyclopentyl-carbonsäure-(3') (VII) nach dem Analyseergebnis nicht ganz rein.

0.0303 g Sbst.: 0.0820 g CO<sub>2</sub>, 0.0278 g H<sub>2</sub>O.

$C_{13}H_{22}O_2$ . Ber. C 74.22, H 10.55. Gef. C 72.91, H 10.27.

$d_4^{20}$  0.998.

Der Kohlenwasserstoff, das Diäthyl-tetracyclopentyl (VIII) wurde bei der Umsetzung des Bromids VI mit Natrium nach mehrmaligem Fraktionieren in einer Ausbeute von 20 % als ein zwischen 160 und 170°/0.3 mm übergehendes Öl erhalten.

0.0286 g Sbst.: 0.0916 g CO<sub>2</sub>, 0.0325 g H<sub>2</sub>O.

$C_{24}H_{42}$ . Ber. C 87.28, H 12.72. Gef. C 87.35, H 12.71.

$d_4^{15}$  0.9135;  $n_D^{20}$  1.49834. Mol.-Refr. ber. für  $C_{24}H_{42}$  104.16, gef. 104.10.

## 3) Verbindungen der Tricyclopentylreihe, Tetra- und Hexacyclopentyl.

Die Grignard-Lösung aus 3-Brom-dicyclopentyl (IX), dessen Darstellung in der früheren Mitteilung beschrieben wurde, wird mit Cyclopentenylchlorid umgesetzt und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Nach einem größeren Vorlauf (A) geht eine bei 130—140°/10 mm siedende Fraktion (B) und eine bei 200—210°/10 mm siedende Fraktion (C) über, es verbleibt ein harziger Rückstand (D). Die Fraktionen B und C verfärben sich während der Destillation und enthalten noch Halogen; sie werden daher überwacht mit Natrium auf dem Wasserbad behandelt und erneut fraktioniert.

Die Fraktion C besteht aus dem schon früher in anderem Zusammenhang erhaltenen Tetracyclopentyl<sup>1)</sup> (XI) vom Sdp.<sub>9</sub> 205—207°. Ausb. 12%, bezogen auf Bromdicyclopentyl.

0.0327 g Sbst.: 0.1051 g CO<sub>2</sub>, 0.0368 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>. Ber. C 87.50, H 12.50. Gef. C 87.65, H 12.59.

d<sub>4</sub><sup>15.5</sup> 0.9645.

Die Fraktion B, welche den vom Tricyclopentyl abgeleiteten, 2H-Atome ärmeren ungesättigten Kohlenwasserstoff (X) enthält, wird erst nach 4-maliger Behandlung mit Natrium halogenfrei als farblose, bei 139—140°/10 mm siedende Flüssigkeit in einer Ausbeute von knapp 20% erhalten.

Der ungesättigte Kohlenwasserstoff (X) wird mit Palladium-Katalysator in Methanol zum gesättigten Tricyclopentyl (XII) hydriert; Wasserstoffaufnahme theoretisch. Die hydrierte, in Methanol schwer lösliche Substanz wird ausgeäthert. Farblose Flüssigkeit, Sdp.<sub>12</sub> 144°. Ausb. 92%.

0.0334 g Sbst.: 0.1074 g CO<sub>2</sub>, 0.0376 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>. Ber. C 87.38, H 12.62. Gef. C 87.69, H 12.60.

d<sub>4</sub><sup>21</sup> 0.9296; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.49350. Mol.-Refr. ber. für C<sub>15</sub>H<sub>26</sub> 64.22, gef. 64.45.

Der ungesättigte Kohlenwasserstoff (X) wird ferner durch mehrtägiges Schütteln mit rauchender HBr-Säure in das Bromtricyclopentyl (XIII) übergeführt. Bei der Aufarbeitung destilliert nach einem größeren Vorlauf, der wohl im wesentlichen aus nicht umgesetzter Ausgangssubstanz besteht, sich aber auch bei nochmaliger HBr-Behandlung nicht merklich vermindert, das Bromid bei 182°/10 mm über; es verbleibt ein geringer harziger Rückstand. Ausbeute an Bromid etwa 50%.

0.0514 g Sbst.: 0.0326 g AgBr.

C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>Br. Ber. Br 28.03. Gef. Br 27.00.

d<sub>4</sub><sup>19.5</sup> 1.1939.

Die Umsetzung des Bromids mit Natrium in trockenem Äther verläuft auf dem Wasserbad nur langsam. Nach 60-stdg. Einwirkung des Natriums wird die Lösung in bekannter Weise aufgearbeitet. Der nach Versetzen mit Methanol und Wasser durch Ausäthern erhaltene Rückstand ist halogenfrei. Nach einem Vorlauf geht das Produkt der Würtz'schen Synthese, das Hexacyclopentyl (XIV), im Hochvakuum bei 235°/0.1 mm als zähes gelbes Öl über; Ausb. knapp 40%.

0.0317 g Sbst.: 0.1022 g CO<sub>2</sub>, 0.0339 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>. Ber. C 87.72, H 12.28. Gef. C 87.93, H 12.02.

d<sub>4</sub><sup>23</sup> 0.9832; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.52345. Mol.-Refr. ber. für C<sub>30</sub>H<sub>50</sub> 127.58, gef. 127.25.

Das Öl wurde nach mehrstündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur z. Tl. fest. Nach Abpressen auf Ton hatte der feste Anteil, etwa  $\frac{1}{10}$  der Gesamtmenge, einen Schmp. von 143—146°. Die Krystallisation der Gesamtmenge konnte nicht erzwungen werden.