

dation in der Kälte während mehrerer Tage durchgeführt worden war, wobei auch hier noch ein Teil des Permanganats unverändert blieb, wurde diese Säure praktisch allein neben Spuren von Apocamphersäure erhalten. α -Oxy-fenchensäure ist jedenfalls nicht entstanden. Die Säure gibt ein Semicarbazon vom Schmp. 158—161°, ist also eine Ketosäure.

$C_{11}H_{19}O_3N_3$ (241.3) Ber. C 54.73 H 7.93 N 17.42
Gef. C 54.94 H 8.29 N 16.78.

Das bei der Oxydation gebildete Keton wurde nicht näher untersucht, doch läßt sich über seine Konstitution eine einleuchtende Annahme machen, wenn man von der Formel für das ζ -Fenchon ausgeht. Als Zwischenstufe wird ein Ketopaldehyd auftreten, der eine innermolekulare Aldolkondensation mit nachfolgender Wasserabspaltung erleidet.

Das entstandene Keton wäre danach ein Bicycloheptenon mit *gem.* Dimethylgruppe an der Brücke, das die Ketogruppe in einem Sechsring enthält; dies würde seinen minzigen Geruch verständlich machen. Seine Bildung wäre der von Methyl-cyclopentenyl-keton (Acetyl-cyclopenten) bei der Permanganatoxydation von Δ^1 -Methylcyclohexen analog.

Ein Semicarbazon bildet das Keton nur außerordentlich langsam; bei den geringen Mengen konnte es nicht rein erhalten werden.

33. Walter Hückel und Horst Kindler: *cis*- und *trans*-1-Methylcyclopentanol-(2).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Breslau und dem Pharmakologischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 14. Januar 1947.)

Die beiden stereoisomeren *o*-Methyl-cyclopentanole wurden dargestellt und durch Derivate charakterisiert; von den nicht krystallisierenden Toluolsulfonsäureestern ist der des *cis*-Isomeren zersetzungsfähiger.

Wie das Modell des β -Fenchols erkennen läßt, ist in ihm die Stellung der *exo*-ständigen Oxygruppe eine *meso-cis*-Stellung zur Brücke, eine *meso-trans*-Stellung zur Methylgruppe am Brückenkopf. Wie stark die Gruppe aus der extremen *cis*- bzw. *trans*-Stellung herausgedreht ist, läßt sich wegen der Verzerrung der nicht ebenen Fünfringe nicht sagen. Da die Beständigkeit des Toluolsulfonsäureesters des β -Fenchols dennoch auffallend war, sollte untersucht werden, wie stabil die Toluolsulfonsäureester der *cis-trans*-isomeren Formen des einfachsten alkylierten Cyclopentanols, des 1-Methyl-cyclopentanols-(2), sind. Die beiden Alkohole wurden aus dem 1-Methyl-cyclopentanon-(2) dargestellt. Es zeigte sich, daß die Toluolsulfonsäureester beider Verbindungen wesentlich rascher beim Kochen mit Methanol zersetzt werden als das Toluolsulfonat des β -Fenchols, der *cis*-Ester noch viel rascher als der *trans*-Ester. Immerhin erscheint ersterer noch stabiler als bei den *cis*-Formen mancher *o*-alkylierter Alkohole mit Sechsring (z. B. *d*-Neomenthol, *cis*-Dekalol vom Schmp. 93°). Der Toluolsulfonsäureester des *cis*-1-Methyl-cyclohexanols-(2) ist, wahrscheinlich wegen seiner leichten Zersetzungsfähigkeit, noch nicht dargestellt worden: unsere Versuche, ihn zu erhalten, mußten wegen der Zeitumstände aufgegeben werden. Der Grund für die große Instabilität mancher Toluolsulfonate von

cis-*o*-substituierten Cyclohexanolen wird daher entsprechend der früher¹⁾ ausgesprochenen Vermutung, die damit aufs neue gestützt erscheint, außer auf die *cis*-Stellung auch auf die Beweglichkeit des Sechsringes zurückzuführen sein. Die große Stabilität des Esters vom β -Fenchol wird demnach drei Ursachen haben: 1. Die *meso-cis*- statt echter *cis*-Stellung. 2. Die Starrheit des Kohlenstoffgerüsts. 3. Eine sterische Hinderung infolge zweier benachbarter quartärer Kohlenstoffatome. Diese bewirkt, daß die Beständigkeit größer ist als beim Ester des *trans*-1-Methyl-cyclopentanols-(2).

Die beiden stereoisomeren 1-Methyl-cyclopentanole sind in der Literatur bereits von M. Godchot und P. Bedos beschrieben worden²⁾. Ihre Konstanten stimmen nicht gerade gut mit den in der vorliegenden Arbeit gefundenen überein, wenn auch die Unterschiede in Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex bei der *cis*- und *trans*-Form in der gleichen Richtung liegen. Das ist insofern nicht verwunderlich, als Godchot und Bedos die beiden Isomeren nur auf verschiedenen Wegen dargestellt — die *cis*-Verbindung aus Cyclopentenoxyd mit Methylmagnesiumjodid, die *trans*-Verbindung aus 1-Methyl-cyclopentanon-(2) mit Natrium und feuchtem Äther —, sie aber nicht über Derivate gereinigt haben; die Schmelzpunkte der Allophanate sind sogar gleich, die der Phenylurethane nur wenig verschieden.

Die Zuordnung der in der vorliegenden Arbeit dargestellten Isomeren zur *cis*- und *trans*-Konfiguration wurde nach dem Ergebnis der Reduktion des entsprechenden Ketons mit Natrium und Alkohol vorgenommen, bei der überwiegend das Isomere mit dem niedriger schmelzenden *p*-Nitro-benzoat und 3,5-Dinitro-benzoat entsteht; bei der katalytischen Hydrierung werden beide Isomere in ungefähr gleicher Menge gebildet. In Übereinstimmung mit der zuerst von Skita aufgefundenen und später immer wieder bestätigten Gesetzmäßigkeit kommt der bei der alkalischen Reduktion überwiegend gebildeten Form die *trans*-Konfiguration zu, wie seinerzeit am 1-Äthyl-cyclopentanol-(2) durch einen von den physikalischen Eigenschaften unabhängigen Konfigurationsbeweis erhärtet worden ist³⁾.

Hrn. Prof. Dr. Frey danken wir für die Gewährung eines Arbeitsraumes in seinem Institut.

Beschreibung der Versuche.

1-Methyl-cyclopentanon-(2): Die Darstellung erfolgte über den 1-Methyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester, dessen Darstellungsverfahren gegenüber den in der Literatur angegebenen etwas abgeändert wurde, da kein Methyljodid zur Verfügung stand.

Aus 8 g Natrium und 130 ccm absol. Alkohol wurde Natriumäthylat bereitet und unter starkem Rühren, damit keine zusammenhängende feste Masse entstand, auf -15° abgekühlt. Dann wurden 50 g Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester und nach 10 Min. 50 g eiskaltes Methylbromid hinzugegeben. Der anfangs sehr zähe Brei wurde allmählich dünnflüssig; dann wurden nochmals 50 g Methylbromid hinzugefügt. Nach 3-stdg. Rühren wurde der methylierte Ester mit eiskaltem Wasser ausgefällt und zur Entfernung unveränderten Cyclopentanoncarbonsäureesters noch zweimal mit eiskaltem 10-

¹⁾ B. 77, 805 [1944]. Die gesamte Auflage des diese Arbeit enthaltenden Heftes 11/12 [1944] ist durch die Kriegsereignisse verloren gegangen; ein Neudruck des Heftes ist geplant. Die Redaktion.

²⁾ Compt. Rend. Acad. Sciences 182, 393 [1926].

³⁾ W. Hückel und W. Gelmroth, A. 514, 233 [1934].

proz. Kalilauge durchgeschüttelt; bei Zusatz von Eisenchlorid entstand dann keine Blaufärbung mehr. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde i. Vak. destilliert. Sdp.₁₄ 106°; Ausb. 38 g (etwa 70% d. Th.).

Die Ketonspaltung des Esters wurde, da sie nach der Vorschrift von Bouveault mit Salzsäure nur langsam und unvollständig erfolgt, mit verd. Überchlorsäure durchgeführt. 30 g Ester wurden mit 150 ccm 20-proz. Überchlorsäure unter kräftigem Röhren 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde das Keton im Extraktionsapparat mit Äther extrahiert, die Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Ätherrückstand destilliert. Sdp.₇₅₈ 140°; Ausb. 14 g (etwa 80% d. Th.).

1-Methyl-cyclopentanol-(2): Von den verschiedenen Hydrierungsverfahren erwies sich die Hydrierung mit Platinoxyd nach Adams ohne Lösungsmittel als das geeignete. Nach orientierenden Versuchen war das *cis* : *trans*-Mengenverhältnis bei den verschiedenen Verfahren nicht sehr verschieden. In Anteilen von je 10 g wurden 150 g Keton mit 0.5 g Platinoxyd in der Schüttelente hydriert; Aufnahme während 8 Stdn. 2300 ccm Wasserstoff. Sdp. des Methylcyclopentanols 147—150°.

5 g Keton in 30 ccm Merckschem Eisessig nahmen bei der Hydrierung mit 0.3 g Platinoxyd erst in 15 Stdn. 1100 ccm Wasserstoff auf, gaben erhebliche Mengen Acetat und außerdem Kondensationsprodukte. 10 g Keton mit 0.5 g Platinmohr in Eisessig nach Willstätter hydriert, brauchten 19 Stdn. zur Aufnahme von 2220 ccm Wasserstoff. Mit Raney-Nickel konnte in der Schüttelente weder bei unverdünntem, noch bei in Methanol gelöstem Keton unter gewöhnl. Druck eine Wasserstoffsaufnahme erzielt werden. Dagegen wurde Cyclopentanon unter den gleichen Bedingungen spielend leicht quantitativ zu Cyclopentanol hydriert.

Trennung der stereoisomeren Formen: Zur Trennung sind sowohl das *p*-Nitrobenzoat wie das 3,5-Dinitro-benzoat geeignet; um sie vollständig zu machen, wurden beide Verfahren miteinander kombiniert, in der Weise, daß zwischendurch die Nitrogruppen zu Aminogruppen hydriert und die Aminosäureester verseift wurden. Ob man mit dem 3,5-Dinitro-benzoat oder mit dem Nitrobenzoat beginnt, ist gleichgültig. Auf beiden Wegen wurden die reinen *cis-trans*-isomeren Alkohole erhalten, die die gleichen schmelzpunktsreinen Derivate gaben.

Das bei der Hydrierung erhaltene Stereoisomerengemisch wurde in der üblichen Weise mit 3,5-Dinitro-benzoylchlorid bzw. *p*-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin verestert. Das 3,5-Dinitro-benzoat wurde aus Petroläther vom Sdp. 30—50°, in dem es ziemlich schwer löslich ist, umkristallisiert⁴⁾, das *p*-Nitro-benzoat aus Petroläther vom Sdp. 20—30°.

Das 3,5-Dinitro-benzoat vom Rohschmp. 102—113° zeigte nach viermaligem Umkristallisieren den konstant bleibenden Schmp. 124°; gelbliche, strahlenförmig angeordnete Nadeln von seidigem Glanz. Aus 22 g Rohprodukt wurden davon 4.8 g erhalten. Aus den Mutterlaugen kam das in Petroläther sehr leicht lösliche unreine zweite Isomere in voluminösen Büscheln heraus. Nach 5-maligem Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 20° bis 30°) blieb der Schmelzpunkt unverändert bei 63—64°; die Menge war mit 2.4 g ein wenig geringer als die des Isomeren.

Jedes der beiden Dinitrobenzoate wurde in Mengen von 5 g in 30 ccm Methanol mit 2 g Raney-Nickel in der Schüttelente hydriert. Die Wasserstoffsaufnahme betrug beim hochschmelzenden Präparat 2240 ccm in 3½ Stdn., beim niedrigschmelzenden 2260 ccm in 2 Stdn. (Theorie: 2285 ccm). Die erhaltenen Aminosäureester kristallisierten auch bei starkem Abkühlen nicht; aus Petroläther, in dem sie schwer löslich sind, schieden sie sich ölig ab. Ihre Hydrochloride fielen aus äther. Salzsäure als flockige Niederschläge aus, die oberhalb 200° verkohlt, ohne vorher zu schmelzen. Sie wurden in Anteilen von je 5 g mit 100 ccm 10-proz. Natronlauge durch 3-stdg. Kochen verseift; jeweils wurden 1.5 g Alkohol erhalten. Das Isomere I (*cis*-) aus dem hochschmelzenden Dinitrobenzoat siedete von 148° bis 149°, das Isomere II (*trans*-) aus dem niedrigschmelzenden Dinitrobenzoat von 149° bis 150°.

⁴⁾ Wahrscheinlich ist höher siedender Petroläther zweckmäßiger, doch stand dieser nicht zur Verfügung.

p-Nitro-benzoat aus I: Gelbliche Blättchen vom Schmp. 50—51°; *p*-Nitro-benzoat aus II: Gelbe Nadeln vom Schmp. 44—45°.

Das *p*-Nitro-benzoat vom Rohschmp. 40—43° wurde in petroläther. Lösung mit Eis-Kochsalz-Mischung abgekühlt und in dieser Weise 10 mal umkristallisiert. Das schwerer lösliche Isomere I wurde dabei in gelblichen Blättchen mit dem Schmp. 49.5—50° erhalten, aus 54 g Rohprodukt 9 g. Aus dem Mutterlaugen kamen nach dem Einengen in der Kälte gelbe, in Büscheln angeordnete Nadeln heraus, nach 8-maligem Umkristallisieren 6.7 g vom Schmp. 44—45°.

Jedes der beiden *p*-Nitro-benzoate wurde in 30 ccm Methanol mit 2 g Raney-Nickel hydriert: 9 g I nahmen in 2 Stdn. 2400 ccm Wasserstoff (Theorie 2430), 6.7 g II in 2½ Stdn. 1840 ccm Wasserstoff (Theorie 1810) auf. Die entstandenen *p*-Amino-benzoate kristallisierten nicht; ihre Hydrochloride wurden durch 3-stündiges Kochen mit 50 ccm 10-proz. Natronlauge verseift. Erhalten wurden 3 g Alkohol I, Sdp. 148—149°, und 2 g Alkohol II, Sdp. 149—150°.

3.5-Dinitro-benzoat aus I: Gelbliche Nadeln vom Schmp. 124—124.5° (1 mal aus Petroläther); 3.5-Dinitro-benzoat aus II: Gelbe Prismen vom Schmp. 64°. Daraus wurden über die Diaminobenzoate die Alkohole erhalten und diese von neuem in ihre *p*-Nitro-benzoate übergeführt. I: Gelbliche Blättchen aus Petroläther, Schmp. 50.8°—51° (korrig.); II: Gelbliche Nadeln aus Petroläther, Schmp. 44°—44.5°.

Mit einer größeren Menge wurde die bequemere Reinigung über die 3.5-Dinitro-benzoate durchgeführt.

Die Reduktion des 1-Methyl-cyclopentanons-(2) (10 g) mit Natrium (10 g) und Alkohol (100 ccm) ergab ein Methylcyclopentanol, dessen Dinitrobenzoat roh (20 g) zwischen 50° und 91° schmolz. Beim Umkristallisieren kamen zunächst einige Nadeln, die zwischen 90° und 112° schmolzen, dann die voluminösen Büschel und aus letzteren nach 5-maligem Umkristallisieren 9 g eines fast reinen Dinitrobenzoats II vom Schmp. 63—64°.

Eigenschaften der in größerer Menge rein dargestellten Alkohole und Vergleichswerte.

cis-1-Methyl-cyclopentanol-(2).

| | | | | |
|------------------|----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------|
| Eigene Werte | Sdp. ₇₅₈ 148.8—149.2° | d ₄ ²⁰ 0.9280 | n _D ²⁰ 1.4588 | M D 29.45 (ber. 29.23) |
| Godchot u. Bedos | Sdp. 148—149° | d ₁₆ ¹⁶ 0.9389 | n _D ¹⁶ 1.4504 | |

trans-1-Methyl-cyclopentanol-(2).

| | | | | |
|------------------|----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-----------|
| Eigene Werte | Sdp. ₇₅₀ 149.5—150.0° | d ₄ ²⁰ 0.9176 | n _D ²⁰ 1.4480 | M D 29.17 |
| Godchot u. Bedos | Sdp. 150—151° | d ₁₆ ¹⁶ 0.9258 | n _D ¹⁶ 1.4499 | |

Die Auwers-Skitasche Regel gilt wie beim *o*-Methyl-cyclohexanol nur für die Dichte und den Brechungsindex, für den Siedepunkt aber und für die Molrefraktion wegen der stärkeren Assoziation beim *trans*-Isomeren nicht.

C₆H₁₂O (100.2) Ber. C 71.95 H 12.08 Gef. C 72.10 H 12.10 (*cis*-Verb.), C 72.35 H 12.06. (*trans*-Verb.).

Derivate.

3.5-Dinitro-benzoat: *cis*-Verb., Schmp. 124—125°; *trans*-Verb., Schmp. 64°.

C₁₃H₁₄O₆N₂ (294.1) Ber. N 9.51 Gef. N (*cis*-Verb.) 9.49, (*trans*-Verb.) 9.52.

p-Nitro-benzoat: *cis*-Verb., Schmp. 51°; *trans*-Verb., Schmp. 44.5°.

C₁₃H₁₅O₄N (249.1) Ber. N 5.62 Gef. N (*cis*-Verb.) 5.71, (*trans*-Verb.) 5.68.

Saurer Phthalsäureester: *cis*- und *trans*-Verb. sind zähflüssig.

p-Toluolsulfonsäureester: *cis*- und *trans*-Verb. sind nicht krystallin zu erhalten.

Zersetzung: Ungefähr 4 g Ester wurden mit einer Mischung von 20 ccm Methanol und 20 ccm Wasser auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Nach gemessener Zeit wurde mit kaltem Wasser auf das 10-fache verdünnt und ausgeäthert, von der getrockneten Lösung wurden der Äther und die flüchtigen Bestandteile, zuletzt i. Vak., bei 60° abdestilliert. Der im Kolben zurückgebliebene unveränderte Ester wurde gewogen.

cis-Ester 4.125 g; nach 20 Min. noch 2.068 g = 50% zersetzt, nach 40 Min. 0.035 g = 99% zersetzt. *trans*-Ester 4.370 g; nach 30 Min. noch 3.781 g, nach 1 Stde. 2.470 g, nach 2 Stdn. 0.943 g, nach 3 Stdn. 0.068 g, entspr. 13.7, 43.5, 78.4, 98.5% Zersetzung.

34. Alfred Roedig: Über Polyhalogenverbindungen*), I. Mitteil.: Über den oxydierenden und äthoxylierenden Abbau des Perchlorhydrindens.

[Aus der Abteilung für allgemeine Chemie der Chem.-Technischen Reichsanstalt, Berlin.]

(Eingegangen am 31. Oktober 1946.)

Durch oxydierenden und äthoxylierenden Abbau des Perchlorhydrindens wird dessen Konstitution erhärtet. Rauchende Salpetersäure oxydiert zur 2.3.4.5-Tetrachlor-6-dichloracetyl-benzoësäure. Zwischenstufen dieser Oxydation sind das Perchlor- α -keto- und das Perchlor- α , γ -diketo-hydrinden. Die in der α -, β - und γ -Stellung gehäuftten Halogenatome des Perchlorhydrindens sind viel lockerer gebunden als die des aromatischen Kerns. Alkoholische Kalilauge bewirkt im Perchlor- α , β , γ -triäthoxy-hydrinden eine maximal dreifache Äthoxylierung des Fünfrings und gleichzeitig eine Aufspaltung desselben zu Perchlor-2-[β -äthoxy-vinyl]-benzoësäure. Der Mechanismus dieser Ringspaltung wird ausgehend von dem als Zwischenstufe isolierten Perchlor- β -äthoxy-hydrinden besprochen.

Bei der erschöpfenden Chlorierung des Naphthalins in Gegenwart von Eisen und Jod hat W. I. Schwemberger¹⁾ eine unter Sprengung eines Benzolkerns und Abspaltung von Tetrachlorkohlenstoff entstandene Polyhalogenverbindung C_9Cl_{10} erhalten, die mit dem früher von Th. Zincke und K. H. Meyer²⁾ beschriebenen Produkt gleicher Zusammensetzung identisch war. Schon die letztgenannten Autoren hatten dieser Verbindung die Konstitution des Perchlorhydrindens (I) zuerteilt und zweifellos spricht hierfür auch die Möglichkeit, diesen Stoff vom Naphthalin her aufzubauen.

Da das Perchlorhydrinden durch das präparativ sehr gute Verfahren von Schwemberger zu den wenigen auch in größerem Maßstabe leicht zugänglichen Polyhalogenverbindungen gehört, war eine Möglichkeit gegeben, diesen Stoff eingehender zu untersuchen, wobei ein Vergleich hinsichtlich der Bindungsfestigkeit und Substituierbarkeit der Halogenatome mit rein aromatischen und rein aliphatischen Perchlorkohlenstoffverbindungen von Interesse erschien. Zu diesem Zweck wurde das Perchlorhydrinden der Einwirkung von

*.) Für die Förderung und Unterstützung dieser Arbeiten bin ich dem verstorbenen Abteilungsvorstand, Oberregierungsrat Dr. Ludwig Metz, zu großem Dank verpflichtet.

¹⁾ Chem. Journ. Ser. A., Journ. allg. Chem. 8 (70), 1353 [1938].

²⁾ A. 337, 12 [1909].