

Wasserbad und dampft danach i. Vak. ein, zum Schluß mehrmals unter Zusatz von Methanol. Durch Behandlung des Rückstandes mit Aceton, das man i. Vak. absaugt, erhält man ein amorphes Pulver, welches mit Äther gewaschen wird.

$C_{27}H_{36}O_6N_4J$ (600.5) Ber. CH₃CO 7.17 Gef. CH₃CO 7.98

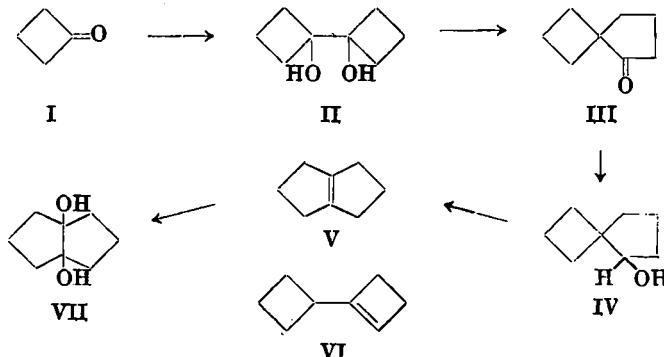
4. Emanuel Vogel: Eine Synthese des 7.8-Dehydro-pentalans (Bicyclo-[0.3.3]-octens-(7.8))

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe]
(Eingegangen am 1. Oktober 1951)

Cyclobutanonpinakon kann durch Pinakolinumlagerung und nachfolgende Retropinakolinumlagerung seines Pinakolinalkohols in 7.8-Dehydro-pentalan übergeführt werden.

Cyclobutanon war bis vor kurzer Zeit eine für präparative Zwecke sehr schwer zugängliche Verbindung. Nach G. Gustavson¹⁾ entsteht bei der Entbromierung von Pentaerythrit-tetrabromid mittels Zinks in guter Ausbeute Methylencyclobutan. 1949 wurde diese Reaktion von J. D. Roberts und C. W. Sauer²⁾ zu einer brauchbaren Methode zur Herstellung von Cyclobutanon ausgebaut. Diese Autoren führten Methylencyclobutan durch Oxydation mit Perameisensäure in 1-Oxymethyl-cyclobutanol-(I) über, aus welchem sie durch Bleitetraacetat-Spaltung Cyclobutanon in Ausbeuten bis zu 90% erhielten. Die Ausbeute an Cyclobutanon bezogen auf Pentaerythrit als Ausgangsmaterial betrug 40%. Das zu der vorliegenden Arbeit benötigte Cyclobutanon wurde nach diesem Verfahren hergestellt.

Im Zusammenhang mit einer anderen Arbeit interessierte uns der Kohlenwasserstoff 7.8-Dehydro-pentalan (V). Als Ausgangsmaterial zu seiner Synthese wurde das verhältnismäßig leicht zugängliche Cyclobutanonpinakon (II) verwandt. Dieses war zunächst mit der Absicht dargestellt worden, über sein Dibromid den intercyclischen Kohlenwasserstoff Biscyclobutyliden zu erhalten. Um von dem Pinakon II zum 7.8-Dehydro-pentalan(V) zu gelangen,



mußte II in erster Stufe in sein Pinakolin III umgelagert werden. Bei der nachfolgenden Retropinakolinumlagerung des aus III durch Reduktion zu erhaltenen Pinakolinalkohols IV sollte schließlich V entstehen.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 54, 97, 104 [1896]. ²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 71, 3925 [1949].

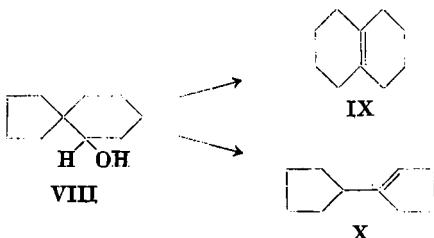
Das bisher unbekannte Cyclobutanonpinakon (II) vom Schmp. 90° kann in guter Ausbeute aus Cyclobutanon durch Reduktion mit amalgamiertem Aluminium erhalten werden. Es ist dasselbe Verfahren, welches von E. Barnett und C. Lawrence³⁾ zur Darstellung des Cyclopentanon- und Cyclohexanon-pinakons angewandt wurde.

Der Konstitutionsbeweis für II wurde durch Bleitetraacetat-Spaltung erbracht. Hierbei wurde I, welches in Form seines *p*-Nitro-phenylhydrazons isoliert wurde, mit 85% Ausbeute zurückhalten. Die die Pinakon-Reduktion begleitende Kondensationsreaktion von zwei Moll. Keton, welche beim Cyclopentanon zum Cyclopentylidencyclopentanon, beim Cyclohexanon zum Cyclohexenylcyclohexanon führt, wurde bei I unter den im Versuchsteil angegebenen Versuchsbedingungen nicht beobachtet.

II kann sehr leicht durch verdünnte Säuren in sein Pinakolin, das Cyclobutan-*spiro*-cyclopentanon (III) vom Sdp.₁₇ 68° umgelagert werden. Da hierbei ein Vierring in einen spannungsfreien Fünfring übergeht, ist die Leichtigkeit, mit der sich diese Reaktion vollzieht, verständlich. In diesem Verhalten ordnet sich II auch in die bei cyclischen Pinakonen beobachtete Gesetzmäßigkeit ein, wonach die Neigung zur Pinakolinnumlagerung mit steigender Ringgröße abnimmt^{4,5)} und die Bildung der entsprechenden Dien-Kohlenwasserstoffe Hauptreaktion wird. Bei der Pinakolinnumlagerung von II konnte Dicyclobutetyl als Nebenprodukt nicht nachgewiesen werden. Möglicherweise sind jedoch bei der Reaktion entstehende nicht flüchtige, ölige Nebenprodukte auf primär gebildetes Dien zurückzuführen.

III reagiert sehr rasch mit Semicarbazid unter Bildung eines Semicarbazons, welches unter Zersetzung bei 202–204° schmilzt. Das Oxim hat den Schmp. 70°. Durch Natrium in feuchtem Äther kann III leicht zu einem Alkohol, dem Cyclobutan-*spiro*-cyclopentanol IV vom Sdp.₁₈ 84–85° reduziert werden.

Im Rahmen einer Untersuchung über den Verlauf der Retropinakolinnumlagerung von homologen Spiroalkoholen wurde die Möglichkeit geprüft, auf diesem Wege zu Homologen des 9.10-Oktalins zu gelangen. Es können ganz allgemein bei dieser Reaktion zwei isomere Kohlenwasserstoffe von verschie-



dem Kohlenstoffgerüst entstehen. Geht man von dem Spiroalkohol VIII aus, dann lässt sich die Bildung von 9.10-Oktalin (IX) und die seines Isomeren X voraussehen. Das Auftreten von Kohlenwasserstoffen mit intercyclischer oder

³⁾ Journ. chem. Soc. London 1935, 1104.

⁴⁾ M. Godchot, Compt. rend. Acad. Sciences 186, 767 [1928].

⁵⁾ L. Ruzicka u. H. A. Boekenogen, Helv. chim. Acta 14, 1319 [1931].

semicyclischer Doppelbindung bei derartigen Umlagerungen wurde bisher nicht beobachtet. Wie die bisherigen Versuche zeigen, ist das Mengenverhältnis der hierbei entstehenden Kohlenwasserstoffe vom Typus IX und X von der Größe der in ihnen enthaltenen Ringe abhängig.

Bei der Retropinakolinumlagerung von IV ist nach obigem Schema die Bildung von V und Cyclobutenylcyclobutan VI möglich. Die Bildung des letztgenannten ist jedoch wenig wahrscheinlich, da hierbei eine Ringverengung eines Fünfrings in einen gespannten Vierring erfolgen müßte, während im Falle der Bildung von V die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen. Wie die Pinakolinumlagerung von II zeigt, vollzieht sich die Ringerweiterung vom Vierring zum Fünfring sehr leicht. Die Retropinakolinumlagerung von IV, die mit Zinkchlorid als wasserabspaltendem Mittel durchgeführt wurde, führte zu einem Kohlenwasserstoff vom Sdp.₇₈₀ 140–141°. Daneben bildeten sich noch beträchtliche Mengen harziger Nebenprodukte.

Daß dem Kohlenwasserstoff die Konstitution V zukommen muß, wird durch die folgenden Umsetzungen belegt: mit Nitrosylchlorid bildete sich momentan ein intensiv dunkelblau gefärbtes flüssiges Nitrosochlorid. Weißes Nitrosochlorid, das aus VI hätte entstehen können, ließ sich nicht nachweisen. Der Kohlenwasserstoff mußte somit eine Doppelbindung enthalten, wie sie in IX vorliegt, da nach einer Regel von A. Baeyer⁶⁾ nur Nitrosochloride mit di-tertiären C-Atomen monomolekular sind und blaue Farbe besitzen. Das blaue flüssige Nitrosochlorid des Kohlenwasserstoffs besitzt die Eigentümlichkeit, sich im Verlaufe von mehreren Tagen vollständig zu einem kristallisierten weißen Nitrosochlorid zu dimerisieren. Beim Versuch, dieses umzukristallisieren, geht es wieder in die blaue monomolekulare Form über. Ein ähnliches Verhalten hat O. Wallach⁷⁾ an den Nitrosochloriden des Isopropyliden-cyclohexans und des Dihydroterpinolens beobachtet. Wahrscheinlich sind sterische Faktoren für dieses Verhalten verantwortlich zu machen. Ein kristallisiertes Dibromid konnte nicht erhalten werden. Um für den Kohlenwasserstoff die Konstitution des Biscyclobutylidens, welches ebenfalls ein blaues Nitrosochlorid bilden würde, mit Sicherheit auszuschließen, wurde er über sein Osmiumtetroxyd-Addukt in ein Diol übergeführt. Dieses besaß den Schmp. 55–56° und ist somit nicht mit Cyclobutanonpinakon identisch. Die Formel des Biscyclobutylidens scheidet daher aus.

Um einen weiteren Beweis für die Richtigkeit dieser Reaktionsfolge zu erbringen, ist beabsichtigt, in einer späteren Arbeit 7,8-Dehydro-pentalan auf einem unabhängigen Wege zu synthetisieren.

Für wertvolle Anregungen bei der Durchführung dieser Arbeit bin ich Hrn. Prof. Dr. R. Criegee zu tiefem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Cyclobutanonpinakon(II): 20 g Cyclobutanon(I), in welchem 2.5 g Quecksilber(II)-chlorid gelöst waren, wurden mit 30 ccm absol. Benzol verdünnt und mit 5 g Aluminiumgrüß versetzt. Bereits nach kurzem Rühren trat Reaktion ein, die durch 3 stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad vervollständigt wurde. Die Aluminiumverbindung des Pinakons wurde nach Zugabe von weiteren 50 ccm Benzol mit 20 ccm Wasser zersetzt. Nach

⁶⁾ B. 27, 436 [1894].

⁷⁾ A. 860, 68 [1908].

1stdg. Erhitzen wurde die benzolische Lösung abdekantiert und der Rückstand noch zweimal mit je 50 ccm Benzol extrahiert. Aus den vereinigten Filtraten wurde das Benzol über eine kleine Kolonne abgetrennt, und das zurückbleibende viscose Öl mit der dreifachen Menge Petroläther (Sdp. 30–40°) versetzt. Das Pinakon schied sich nach kurzem Stehen bei 0° kristallin aus; Rohausb. 9 g. Durch Vakuumsublimation wurden daraus 8.5 g (42% d. Th.) reines Cyclobutanonpinakon vom Schmp. 90° erhalten.

$C_8H_{14}O_2$ (142.2) Gef. C 67.67 H 9.87 Ber. C 67.56 H 9.92

Spaltung von II mit Bleitetraacetat: 0.071 g II, in ein wenig Eisessig gelöst, wurden bei Zimmertemperatur mit 10 ccm $m/20$ Bleitetraacetat-Lösung versetzt und 2 Stdn. sich selbst überlassen. Danach wurde mit 15 ccm Wasser verdünnt und *p*-Nitrophenylhydrazin (0.2 g in wenig Eisessig) zugegeben; Ausb. an *p*-Nitro-phenylhydrazen 0.175 g (85% d. Th.). Orangefarbene Nadeln aus Alkohol; Schmp. 198–200° (Zers.). Eine Mischung mit Cyclobutanon-*p*-nitro-phenylhydrazen zeigte keine Schmp.-Erniedrigung.

$C_{10}H_{11}O_2N_3$ (205.2) Gef. N 20.39 Ber. N 20.47

Cyclobutan-*spiro*-cyclopentanon(III): 12 g Pinakon II und 100 ccm 10-proz. Schwefelsäure wurden zusammen auf dem Wasserbad erwärmt. Das Pinakon löste sich zunächst auf. Im Verlauf einer halben Stunde hatte sich ein olivgrün gefärbtes Öl an der Oberfläche abgeschieden, welches mit Wasserdampf destilliert wurde. Das Destillat wurde mit Äther aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers über eine Kolonne wurden 5.9 g (56% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit von ketonartigem Geruch und Sdp.₁₈ 69–70° erhalten.

Zur weiteren Reinigung wurde das Keton in sein Semicarbazone übergeführt und mit wäsr. Oxalsäure wieder regeneriert; Sdp.₁₈ 68°, n_D^{20} 1.4689.

$C_8H_{12}O$ (124.2) Gef. C 77.34 H 9.55 Ber. C 77.36 H 9.74

Semicarbazone von III: 5.9 g Keton III vom Sdp.₁₈ 69–70° wurden zu einer Lösung von 7 g Semicarbazidhydrochlorid und 7 g Natriumacetat in 25 ccm Wasser gegeben und 1 Stde. geschüttelt. Es wurden 8.5 g rohes Cyclobutan-*spiro*-cyclopentanon-semicarbazone erhalten, welches nach zweimaligem Umkristallisieren aus 50-proz. Methanol den Schmp. 202–204° (Zers.) hatte.

$C_9H_{15}ON_3$ (181.2) Gef. C 59.30 H 8.28 N 23.45 Ber. C 59.65 H 8.34 N 23.19

Oxim von III: Zu einer wäsr.-methanol. Lösung von 0.15 g Hydroxylaminhydrochlorid wurden 0.25 g Soda und 0.25 g Keton III gegeben. Nach Abdunsten des Methanols wurde das als Öl ausgeschiedene Oxim in Äther aufgenommen, die äther. Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Cyclobutan-*spiro*-cyclopentanon-oxim kristallisierte nach Abdunsten des Äthers und wurde durch Vak.-Sublimation gereinigt; Ausbeute quantitativ. Lange prismatische Nadeln vom Schmp. 70°.

$C_8H_{13}ON$ (139.2) Gef. C 68.88 H 9.95 N 10.14 Ber. C 69.02 H 9.41 N 10.06

Cyclobutan-*spiro*-cyclopentanol (IV): 4 g Cyclobutan-*spiro*-cyclopentanon(III) wurden in 40 ccm Äther gelöst und mit 120 ccm konz. Kaliumcarbonat-Lösung unterschichtet. Im Verlauf von 3 Stdn. wurden unter Eiskühlung 4 g Natrium in kleinen Stücken eingetragen und ausgeschiedenes Kaliumcarbonat durch langsames Zutropfen von Wasser wieder in Lösung gebracht. Die äther. Lösung wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Durch fraktionierte Destillation wurden 3.2 g (79% d. Th.) einer pfefferminzähnlich riechenden farblosen Flüssigkeit erhalten; Sdp.₁₈ 84–85°, n_D^{20} 1.4789.

$C_8H_{14}O$ (126.2) Gef. C 75.81 H 11.14 Ber. C 76.13 H 11.18

7.8-Dehydro-pentalan (Bicyclo-[0.3.3]-octen-(7.8); V): 3 g Cyclobutan-*spiro*-cyclopentanol(IV) wurden mit 3 g gepulvertem Zinkchlorid versetzt und ½ Stde. unter Rückfluß auf 130–140° erhitzt. Der gebildete Kohlenwasserstoff wurde mit Wasserdampf destilliert, in Äther aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Durch fraktionierte Destillation wurden 0.85 g (33% d. Th.) einer leicht beweglichen farblosen Flüssigkeit (V) von typischem Olefingeruch erhalten; Sdp.₇₆₀ 140–141°, n_D^{20} 1.4832.

C_8H_{12} (108.2) Gef. C 88.39 H 11.59 Ber. C 88.79 H 11.21

cis-Bicyclo-[0.3.3]-octandiol-(7.8) (VII): 0.150 g 7.8-Dehydro-pentalan (V) wurden mit 0.352 g Osmiumtetroxyd und 0.35 g Pyridin in 12 ccm absol. Äther bei 0° versetzt. Es schieden sich sofort hellbraune nadelförmige Kristalle aus; Ausb. 91% d. Theorie. Durch reduktive Hydrolyse mit Natriumsulfit wurde VII mit 71% Ausbeute gewonnen. Durch Vak.-Sublimation wurde es in farblosen, etwas hygroskopischen Kristallen vom Schmp. 55–56° erhalten.

$C_8H_{14}O_2$ (142.2) Gef. C 66.80 H 10.19 Ber. C 67.56 H 9.92

5. Richard Kuhn und Wolfgang Münzing: Über stereoisomere 2-Acyl-pyridin-phenylhydrazone und die Darstellung von 8-Aza-indazolium-Salzen

[Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg,
Institut für Chemie]

(Eingegangen am 28. September 1951)

Das Phenylhydrazon des 2-Benzoyl-pyridins kann in Nadeln vom Schmp. 77° und in sechsseitigen Blättchen vom Schmp. 143° erhalten werden. Nur die höher schmelzende Verbindung (*syn*-Form) läßt sich durch Bleitetraacetat unter Ringschluß in 8-Aza-indazolium-Salze verwandeln, aus denen reduktiv unter Ringöffnung das Phenylhydrazon zurückgebildet wird. Entsprechende Ringschluß-Reaktionen zu weiteren Aza-indazolium-Salzen gelangen mit den Phenylhydrazen des 2-Acetyl-pyridins und 2-Acetyl-chinolins.

Ziel der folgenden Versuche war es, ein noch unbekanntes heterocyclisches Ringsystem zu verwirklichen, von dem man erwarten konnte, daß es reduktiv geöffnet und dehydrierend wieder geschlossen werden könnte, ähnlich wie dasjenige der Tetrazolium-Salze¹) oder der Naphtho-triazolium-Salze²), welche als Reduktionsindikatoren durch Arbeiten dieses Instituts Bedeutung erlangt haben.

Die Stammsubstanz (II, R=H) versuchten wir aus dem Pyridin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon (I, R=H) mit den zur Darstellung von Tetrazolium-Salzen aus Formazanen bewährten Dehydrierungsmitteln vergeblich zu gewinnen. Versucht wurden: Amylnitrit + Salzsäure, Bleitetraacetat in verschiedenen Lösungsmitteln, aktives Bleidioxyd, Wasserstoffperoxyd + Divanadiumpentoxyd in saurer Lösung und Kaliumferricyanid.

Die beabsichtigte Reaktion ließ sich jedoch durchführen, als wir das H-Atom der Aldehydgruppe durch Alkyl oder Aryl ersetzen. So gewannen wir aus dem Phenylhydrazon des 2-Acetyl-pyridins (I, R=CH₃) mit Bleitetraacetat in Eisessig das 3-Methyl-1-phenyl-8-aza-indazolium-chlorid (II, R=CH₃), aus 2-Benzoyl-pyridin-phenylhydrazon (I, R=C₆H₅) das 1,3-Diphenyl-8-aza-indazolium-chlorid (II, R=C₆H₅) und aus dem Phenylhydrazon des 2-Acetyl-chinolins (III) das Chlorid der 3-Methyl-1-phenyl-6,7-benzo-8-aza-indazolium-Base (IV).

¹) R. Kuhn u. D. Jerochel, B. 74, 941 [1941].

²) R. Kuhn u. E. Ludolphy, A. 564, 35 [1949].