

43. Hans-Werner Wanzlick und Gottfried Gollmer: 2-Chlor-cyclopenten-(1)-on-(3), ein Chlorierungsprodukt des Cyclopantanons

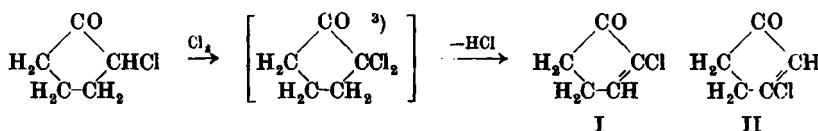
[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 15. Dezember 1954)

Ein bei der Chlorierung des Cyclopantanons entstehendes Nebenprodukt wird als 2-Chlor-cyclopenten-(1)-on-(3) erkannt.

Während die zum 2-Chlor-cyclopentanone-(1) führende Chlorierung des Cyclopantanons lange bekannt ist¹⁾, weiß man noch nichts über die Nebenprodukte dieser einfachen Reaktion. Wir haben die Isolierung und Identifizierung dieser Nebenprodukte, die unter geeigneten Bedingungen zu Hauptprodukten werden können, in Angriff genommen und berichten zunächst über das am leichtesten in reiner Form abtrennbare 2-Chlor-cyclopenten-(1)-on-(3)²⁾ (I).

Diese Verbindung, die offenbar auf folgendem Wege entsteht:



siedet i. Vak. um etwa 15° höher als Chloreyclopentanon, so daß die Abtrennung durch wiederholte Fraktionierung unschwer gelingt. Die große Siedepunktsdifferenz war zu erwarten, da Cyclopenten-(1)-on-(3) auch wesentlich höher siedet als Cyclopantanone²⁾. Der (schwache, später etwas stechende) Geruch des sorgfältig gereinigten 2-Chlor-cyclopenten-(1)-ons-(3) (I) erinnert ebenfalls mehr an den des Cyclopentenons²⁾ als an den des gesättigten Chlorketons.

Da nun M. Mousseron⁴⁾ und R. Jaquier⁵⁾ vor kurzem ebenfalls 2-Chlor-cyclopenten-(1)-on-(3) (I) (auf einem vier- bzw. fünfstufigem Wege) dargestellt haben und für die Verbindung erheblich niedrigere Daten als sie von uns gefunden wurden, angeben, wurde dem ungesättigten Chlorketon eine erschöpfende Strukturaufklärung gewidmet.

Zunächst wurde eine vom obigen Wege unabhängige, einfache Synthese des 2-Chlor-cyclopenten-(1)-ons-(3) (I) durchgeführt. Bei der Umsetzung von Cyclopentenon mit Chlor erhält man unmittelbar I, das in den Daten und in den weiter unten zu besprechenden Derivaten mit dem Chlorierungspro-

¹⁾ A. Kötz u. Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 400, 50 [1913].

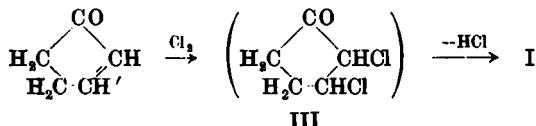
²⁾ H.-W. Wanzlick, G. Gollmer u. H. Milz, Chem. Ber. 88, 69 [1955].

³⁾ Anzeichen für die vorübergehende Existenzfähigkeit des 2,2-Dichlor-cyclopentanons-(1) haben sich bisher nicht ergeben.

⁴⁾ Wir möchten auch an dieser Stelle Hrn. Prof. M. Mousseron für sein Interesse an unseren Untersuchungen herzlichen Dank sagen.

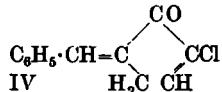
⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [5] 17, 657, 700 [1950].

dukt des 2-Chlor-cyclopentanons-(1) übereinstimmte. Das zu erwartende Primärprodukt III konnte nicht gefaßt werden; es verliert spontan Chlorwasserstoff⁶⁾.



β -Halogenketone, in der acyclischen Reihe schon recht unbeständige Verbindungen, dürften in der carbocyclischen Reihe noch wesentlich labiler sein. So konnten wir das 3-Chlor-cyclohexanon-(1), das durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an Cyclohexen-(1)-on-(3) darstellbar sein soll⁷⁾, trotz mehrfacher Variation der Reaktionsbedingungen nicht erhalten; neben Kondensationsprodukten wurde stets unverändertes Cyclohexenon zurückgewonnen.

2-Chlor-cyclopenten-(1)-on-(3) (I), das noch eine aktive Methylengruppe enthält, ergibt bei der Kondensation mit Benzaldehyd die zu erwartende Monobenzalverbindung IV.



Die rote Farbe des ebenfalls leicht erhältlichen 2,4-Dinitro-phenylhydrazons von I – beide Derivate eignen sich zur Charakterisierung des 2-Chlor-cyclopenten-(1)-ons-(3) – läßt erkennen, daß sich die Doppelbindung in Konjugation zur Carbonylgruppe befindet⁸⁾. Die Permanganat-Oxydation des Chlorketons I ergibt in guter Ausbeute Bernsteinsäure.

Konnte nach diesen Befunden kein Zweifel mehr an der Lage der Doppelbindung bestehen und ließ das Oxydationsergebnis darüber hinaus erkennen, daß das Chloratom sich an der Doppelbindung befinden muß, so war jetzt nur noch zwischen den Formeln I und II zu entscheiden. Diese Entscheidung konnte im wesentlichen auf chemischem Wege, abschließend und eindeutig durch Bestimmung des Dipolmomentes gefällt werden.

Das Chloratom im Chlor-cyclopentenon ist sehr reaktionsträge. Während sich Chlorcyclopentanon mit Kaliumacetat in Eisessig glatt zum Acetoxyketon umsetzen läßt⁹⁾, tritt beim Chlor-cyclopentenon unter gleichen oder auch verschärften Bedingungen keine Reaktion ein.

Da nun Verbindungen vom Typ I festgebundenes⁹⁾, Verbindungen vom Typ II (als „vinyloge Säurechloride“) dagegen sehr reaktionsfähiges¹⁰⁾ Halogen besitzen, kam für das Chlorcyclopentenon praktisch nur noch die (auf Grund der beiden Bildungsreaktionen schon sehr wahrscheinliche) Formel I in Frage.

Um jeden Zweifel auszuschließen, wurde noch das Dipolmoment bestimmt. Zur Entscheidung zwischen I und II genügt es, mit einem vereinfachten

⁶⁾ Vergl. J. W. Baker, J. chem. Soc. [London] 1926, 666.

⁷⁾ A. Kötz u. Th. Grethe, J. prakt. Chem. [2] 80, 503 [1909].

⁸⁾ Vergl. R. M. Anderson, G. R. Clemo u. G. A. Swan, J. chem. Soc. [London] 1954, 2579.

⁹⁾ Siehe z. B. H. H. Inhoffen u. G. Züldsdorff, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 233 [1933].

¹⁰⁾ Vergl. N. K. Kotschetkow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR, N. S. 82, 593 [1952] (C. 1953, 5007).

Molekülmodell zu operieren: Annahme eines regulären Fünfecks, Einsatz des C=O-Momentes in Richtung der Carbonylgruppe und Verzicht auf Berücksichtigung einer evtl. vorhandenen Valenzwinkelspreizung. Für I errechnet sich dann unter Zugrundelegung des Cyclopenten-(1)-on-(3)-Momentes ($\mu = 3.44 \text{ D}^2$) und des der Literatur entnommenen Gruppenmomentes für aromatisch gebundenes Chlor ($\mu = 1.55 \text{ D}^{11}$) ein Dipolmoment von $\mu = 4.19 \text{ D}$. Für II ergibt sich, wie ohne weiteres ersichtlich, ein wesentlich kleineres Moment ($\mu = 2.37 \text{ D}$). Der gemessene Wert von $\mu = 3.98 \text{ D}$ spricht eindeutig zugunsten von I. Dem ungesättigten Chlorketon kommt also die Struktur des 2-Chlor-cyclopenten-(1)-ons-(3) (I) zu.

Von weiteren Reaktionen des Chlor-cyclopentenons (I), u.a. von seiner Überführung in bereits bekannte Cyclopantan-Derivate, soll später berichtet werden.

Den Herren Professoren O. Bayer, W. Reppe und H. Scheibler sowie der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität sagen wir für erfahrene Hilfe herzlichen Dank.

Beschreibung der Versuche

Chlorierung des Cyclopantanons: In ein kräftig gerührtes Gemisch von 250 g Cyclopantanon, 750 ccm Wasser und 30 ccm konz. Salzsäure wurde anfänglich bei 50°, dann bei 30° ein so starker Chlorstrom eingeleitet, daß gerade noch vollständige Absorption erfolgte. Nach 3 Stdn. wurde abgebrochen und wie üblich aufgearbeitet. Wiederholte Fraktionierung i. Vak. (Widmer-Kolonne) ergab:

185 g (53% d.Th.) 2-Chlor-cyclopenten-(1), Sdp.₁₀ 72–73°,

92 g (26% d.Th.) 2-Chlor-cyclopenten-(1)-on-(3) (I), Sdp.₁₀ 88°, n_D^{20} 1.5135, d_4^{20} 1.263, Dipolmoment (Benzol) $\mu = 3.98 \pm 0.05 \text{ D}$.

C_6H_5OCl (116.6) Ber. Cl 30.42 Gef. Cl 30.37

2-Chlor-cyclopenten-(1)-on-(3) (I) aus Cyclopenten-(1)-on-(3): Zu einer mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlten Lösung von 10 g Cyclopentenon in 20 ccm Kohlenstofftetrachlorid gab man langsam 100 g mit Chlor gesättigtes Kohlenstofftetrachlorid. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde i. Vak. fraktioniert. Das erhaltene Chlor-cyclopentenon (I) stimmte in den Daten (s.o.) und in den Derivaten (s.u.) mit dem Chlorierungsprodukt des Cyclopantanons bzw. Chlor-cyclopantanons überein.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: 0.5 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin wurden mit 15 ccm Eisessig übergossen und die zur Lösung nötige Menge konz. Salzsäure zugegeben. Nach Zusatz von 0.3 g 2-Chlor-cyclopenten-(1)-on-(3) (I) blieb das Gemisch stehen. Das (in allen Lösungsmitteln praktisch unlösliche) Derivat kristallisierte bald in roten prismatischen Säulen aus. Ausb. 0.72 g (94% d.Th.). Zersetzung ab 170° ohne Schmelzen der Substanz.

$C_{11}H_9O_4N_4Cl$ (296.7) Ber. Cl 11.95 Gef. Cl 11.86

4-Benzal-2-chlor-cyclopenten-(1)-on-(3) (IV): 1 g Chlor-cyclopentenon I wurde mit 2 ccm Benzaldehyd, 1 ccm Eisessig und 2 Tropfen konz. Salzsäure vermischt und bis zur Abscheidung eines Kristallbreis stehengelassen (ca. 3 Tage). Nach Zusatz von Methanol wurde abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Fast farblose prismatische Säulen. Schmp. 112°.

$C_{12}H_9OCl$ (204.7) Ber. C 70.42 H 4.43 Cl 17.33 Gef. C 70.37 H 4.23 Cl 17.36

Oxydativer Abbau des Chlor-cyclopentenons I: In eine gerührte und gekühlte Mischung von 1.2 g Chlor-cyclopentenon I und 30 ccm Wasser ließ man eine etwa 2-proz. wässr. Kaliumpermanganat-Lösung bis zur bleibenden Färbung langsam zufließen (ca. 200 ccm). Nach Zusatz von wenig Natriumhydrogensulfit wurde vom Mangandioxyd-hydrat abfiltriert, mit Salzsäure angesäuert und eingedampft. Aus dem Rückstand ließen sich mit Äther 0.48 g (40% d.Th.) Bernsteinsäure extrahieren. Schmp. und Misch-Schmp. 183°.

¹¹⁾ W. Hückel, Theoret. Grundlagen d. Organ. Chemie, 2. Bd., 3. Aufl., 76 [1941].