

Ozonisation: 740 mg III wurden in 20 ccm Eisessig bei 0° mit 10% Überschuß Ozon behandelt, das Reaktionsgemisch danach unter Kühlung mit einer Spatelspitze Zink geschüttelt, die Lösung vom Zink abfiltriert und mit Wasserdampf destilliert. In einer eisgekühlten Vorlage wurden etwa 750 ccm Destillat gesammelt, diese zuerst mit Natronlauge, dann mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und mit 30 ccm einer 5-proz. äthanol. Dimedonlösung versetzt. Über Nacht schieden sich 217 mg (27.6%) schön kristallisierender Nadeln der Formaldehyd-Dimedon-Verbindung ab; Schmp. 190°.

Phosphoniumsalz (V): 7.4 g III wurden mit 8.8 g Triphenylphosphin in 80 ccm Benzol versetzt und 2 Tage stehengelassen. Das ausgeschiedene, noch teilweise ölige Salz wurde mit Äther angerieben und aus Essigester-Methanol mehrere Male umkristallisiert; 5.7 g; Schmp. 250–251°.

Bei Ozonisation des Salzes unter den gleichen Bedingungen wie oben konnte kein Formaldehyd nachgewiesen werden.

Verbindung VIII: 1.78 g V wurden in 30 ccm absol. Äther unter Stickstoff mit 3.3 mMol Lithiumphenyl in 4 ccm Äther versetzt. Nach 17 stdg. Rühren bei Raumtemperatur wurde 1 g C₂₁-Abbaualdehyd (VII) zugegeben, wobei sich die tiefrote Lösung aufhellte. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt, dann in einer Druckflasche 3 Stdn. auf 65° erhitzt, vom Niederschlag abgesaugt und wie üblich aufgearbeitet. Aus dem zurückbleibenden Öl schieden sich bei Zugabe von Petroläther weiße feine Nadelchen ab, VIII, deren Schmp. nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther bei 154–155° lag. Aus dem öligen Rückstand ließ sich trotz Chromatographie kein weiteres Kristalliat gewinnen.

λ_{\max} 268.5 m μ , ϵ = 41 180; 279 m μ , ϵ = 54 700; 291 m μ , ϵ = 40 200.

C₃₃H₅₂O₂ (480.8) Ber. C 82.43 H 10.90 Gef. C 82.75 H 11.16

265. Roland Mayer: Synthesen mit Dicarbonsäuren, XIII. Mitteil.¹⁾: Aldehydkondensationen an Cyclopentanon

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Leipzig]

(Eingegangen am 30. August 1955)

Es werden die präparative Darstellung der Benzal-, Cinnamal- und Äthanal-Verbindungen des Cyclopentanons und deren präparative Reduktion beschrieben.

Ketone mit nachbarständiger freier Methylengruppe sind als Benzalverbindungen charakterisier- und quantitativ bestimmbar. Nach D. Vorländer und K. Hobohm²⁾ reagiert Cyclopentanon mit Benzaldehyd vor allem zum Dibenzal-cyclopentanon (II) und nur untergeordnet zur Monobenzal-Verbindung (I).

Diese vorrangige Bildung der Dibenzal-Verbindung ist allgemein Ketonen mit zwei benachbarten freien Methylengruppen eigen. Durch Anwendung eines 6fachen Cyclopentanon-Überschusses in einer nach dem Verdünnungsprinzip arbeitenden Apparatur gelang uns die präparative Darstellung des Monobenzal-cyclopentanons (I), das mittels Benzaldehyds in Dibenzal-cyclopentanon (II) überzuführen ist. In umfangreichen Arbeiten haben sich vor allem R. Cornubert und Mitarbb.³⁾ mit der Stereochemie dieser Cyclan-Derivate beschäftigt⁴⁾. Uns interessierte ihre etwaige präparative Verwertung.

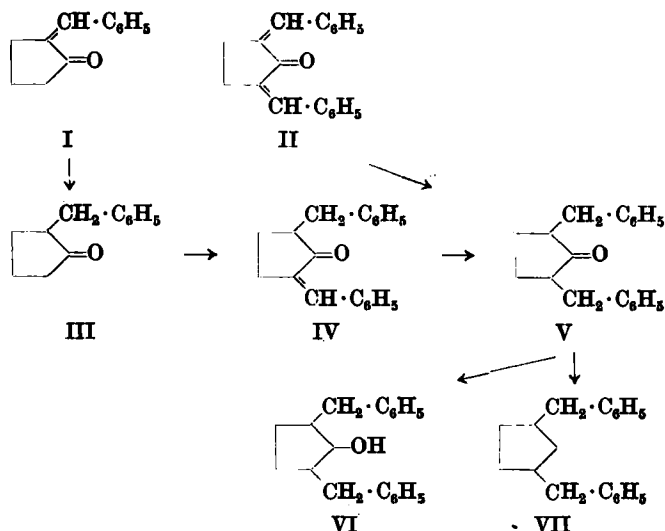
¹⁾ XII. Mitteil.: H. Dorn u. W. Treibs, Chem. Ber. 88, 834 [1955].

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 1836 [1896].

³⁾ U. a. Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 5, 509 [1938].

⁴⁾ Vergl. H.-W. Wanzlick, Angew. Chem. 64, 619 [1952]; Chem. Ber. 86, 41 [1953]; 87, 475 [1954].

Durch geeignete Wahl des Katalysators und der Reaktionsbedingungen sind die Verbindungen I und II selektiv oder total zu hydrieren. So läßt sich an die semicyclische Doppelbindung des Monobenzal-cyclopentanons (I) bei



Anwesenheit von Raney-Nickel oder Palladium fast drucklos Wasserstoff anlagern. Ebenso glatt hydriert ein Tetralin-Cyclohexen-Gemisch bei Verwendung von Raney-Nickel. Das in guter Ausbeute entstehende 1-Benzylcyclopentanon-(2) (III) hatten wir bereits über Cyclopentanon-*o*-carbonsäureester mit Benzylbromid erhalten⁵⁾, während eine Direktbenzylierung des Cyclopentanons versagte. Das hier geschilderte Verfahren macht das für Ringschlüsse wichtige Benzyl-cyclopentanon (III) leicht zugänglich. III reagiert quantitativ mit Benzaldehyd zu 1-Benzyl-3-benzal-cyclopentanon-(2) (IV), das zum 1,3-Dibenzyl-cyclopentanon-(2) (V) hydriert werden kann⁸⁾.

Dieses Keton V ließ sich mit einem Kupfer-Chromoxyd-Katalysator in das destillierbare 1,3-Dibenzyl-cyclopentanol-(2) (VI) und in mäßiger Ausbeute nach Clemmensen in 1,3-Dibenzyl-cyclopentan (VII) überführen. V war schon von R. Cornubert⁶⁾ beschrieben worden und ist vorteilhaft nach der von H.-W. Wanzlick⁷⁾ angegebenen Vorschrift direkt aus 1,3-Dibenzal-cyclopentanon-(2) (II) darstellbar.

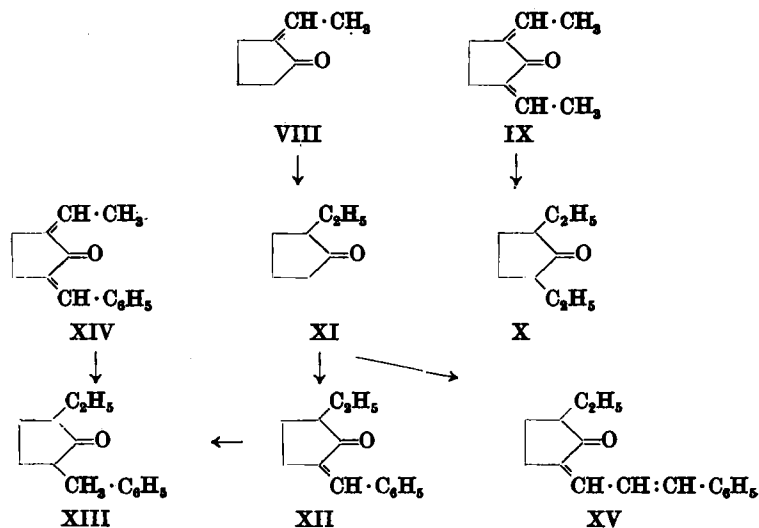
Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Cinnamal-Verbindungen des Cyclopentanons, die durch Kondensation mit Zimtaldehyd entstehen. Nach der oben geschilderten Arbeitsweise war jedoch das bisher nicht zu fassende Monocinnamal-cyclopentanon in nur max. 15-proz. Ausbeute neben Dicinnamal-cyclopentanon zu isolieren.

⁵⁾ W. Treibs, R. Mayer u. M. Madejski, Chem. Ber. 87, 356 [1954].

⁶⁾ C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 190, 440 [1930].

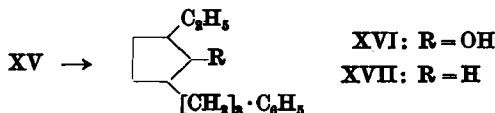
⁷⁾ Chem. Ber. 86, 41 [1953]; vergl. R. Cornubert u. Mitarbb., Bull. Soc. chim. France 5, 1490 [1938]; 6, 103 [1939].

Von Interesse war weiter die Umsetzung des Cyclopentanons mit Acetaldehyd, da nach Hydrieren in einfacher Weise *o*-Äthyl-cyclopentanone zu erwarten waren. 1952 beschrieben J. English und V. Lamberti⁸⁾ die Isolierung des 1-Äthanal-cyclopentanons-(2) (VIII), das sie in geringer Ausbeute direkt aus Cyclopentanon und Acetaldehyd erhielten. Wir isolierten nach diesem Verfahren als Hauptprodukt 1,3-Diäthanal-cyclopentanon-(2) (IX), das sich zum 1,3-Diäthyl-cyclopentanon-(2) (X) hydrieren ließ, während Monoäthanal-cyclopentanon (VIII) das sonst nur über den Cyclopentanon-*o*-carbonsäureester erhältliche 1-Äthyl-cyclopentanon-(2) (XI) ergab. Dieses reagierte abermals quantitativ mit Benzaldehyd zum 1-Äthyl-3-benzal-cyclopentanon-(2) (XII), welches wir in 1-Äthyl-3-benzyl-cyclopentanon-(2) (XIII) überführten.



Das gesättigte Keton XIII ist bequemer aus der Benzal-Verbindung des Äthanal-cyclopentanons (XIV) darzustellen, die bei der Umsetzung des Äthanal-cyclopentanons (VIII) mit Benzaldehyd erhalten wird.

Da es uns bei später durchzuführenden Cyclisierungen nur auf den 5-Ring und nicht auf etwa vorhandene Alkylgruppen ankam, verwandten wir auch



im Falle des Zimtaldehyds 1-Äthyl-cyclopentanon-(2) (XI) und erhielten quantitativ 1-Äthyl-3-cinnamal-cyclopentanon-(2) (XV). Nach dessen Hydrierung mit einem Kupfer-Chromoxyd-Katalysator resultierte 1-Äthyl-3-[3-phenyl-propyl-(1)]-cyclopentanol-(2) (XVI), während sich Raney-Nickel für diese Reduktion nicht eignete.

⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. 74, 1909 [1952].

Unser Ziel, aus dem Alkohol XVI durch wasserabspaltende Cyclisierung einen Azulenbildner zu erhalten, hat sich nicht verwirklichen lassen. Statt dessen gelangten wir zu einem Cyclopenten-Derivat, dessen Hydrierung zum Kohlenwasserstoff XVII führte.

Über die synthetische Bedeutung einiger dieser Cyclopentan-Derivate und über polarographische Reduktionen berichten wir später.

Den Leuna-Werken, Merseburg, sei für die Bereitstellung von Ausgangsmaterialien vielmals gedankt.

Beschreibung der Versuche

Einwirkung von Benzaldehyd auf Cyclopentanon: 504 g Cyclopentanon und 700 ccm alkohol. Lauge (350 ccm $n/2$ NaOH und 350 ccm Äthanol) wurden nach und nach unter Rühren während 2 Stdn. mit 212 g in 400 ccm Äthanol gelöstem Benzaldehyd versetzt. Die durch ein dünnes Glasröhrchen eintropfende Aldehyd-Alkohol-Mischung gelangte sofort in den Rührstrudel. Nach weiteren 30 Min. wurden i. Vak. ca. 700 ccm Flüssigkeit abdestilliert (Wasser-Alkohol-Cyclopentanon-Gemisch). Das sich aus dem Rückstand nach Verdünnen mit Wasser abscheidende Öl erstarrte nach einigen Tagen und erwies sich als Gemisch der Mono- und Dibenzal-Verbindung des Cyclopentanons. 1-Benzal-cyclopentanon-(2) (I) ist wesentlich leichter in kaltem Alkohol löslich als 1,3-Dibenzal-cyclopentanon-(2) (II) und kann so von diesem abgetrennt werden. Während eine destillative Rohtrennung wegen Isomerisierungsgefahr⁹⁾ nicht ratsam ist, erzielt man eine völlige Trennung auf üblichem chromatographischem Wege über Aluminiumoxyd. 1-Benzal-cyclopentanon-(2) (I): Ausb. 245 g (71% d.Th., bez. auf Benzaldehyd). Leicht löslich in kaltem Benzol, Toluol, Chloroform, Alkohol und Petroläther, unlöslich in Wasser; kristallisiert aus Methanol-Wasser in winzigen, fast farblosen Nadeln. Schmp. 68.5° (korr.); Sdp.₆ 150–180°.

$C_{12}H_{12}O$ (172.2) Ber. C 83.69 H 7.02 Gef. C 83.57 H 6.84 Mol.-Gew. (Benzol): $171 \pm 5\%$

Wird von Kaliumpermanganat in natriumcarbonatalkalischer Lösung zu Benzaldehyd oxydiert.

1,3-Dibenzal-cyclopentanon-(2) (II): Ausb. 70 g (27% d.Th., bez. auf Benzaldehyd). Umzukristallisieren aus viel Methanol, in kaltem Alkohol schwer löslich. Schmp. 192–193° (korr.). Gelbe Nadeln, Identifizierung durch Misch-Schmp. und Analyse.

$C_{18}H_{16}O$ (260.3) Ber. C 87.66 H 6.19 Gef. C 87.60 H 5.93

Überführung der Monobenzal-Verbindung I in 1,3-Dibenzal-cyclopentanon-(2)(II): 17.2 g 1-Benzal-cyclopentanon-(2) (I) wurden in 100 ccm Methanol und 100 ccm 2*N* KOH gelöst, dazu etwas mehr als $1/10$ Mol Benzaldehyd gegeben und geschüttelt. Nach kurzer Zeit schieden sich winzige gelbe Nadeln ab, die nach 15 Min. abzentrifugiert, mehrmals mit kaltem Methanol gewaschen und schließlich aus Methanol umkristallisiert wurden. Schmp. 192–193° (korr.). Ausb. nach vollständiger Aufarbeitung (Waschalkohol, Mutterlauge) 25.5 g (nahezu 100% d.Th.).

Reduktion der Monobenzal-Verbindung I zum 1-Benzyl-cyclopentanon-(2) (III): In eine trockene Schüttelbirne brachte man 5 g Palladium-Tierkohle (bzw. frisch bereitetes Raney-Nickel) und fügte dazu vorsichtig eine Lösung von 50 g 1-Benzal-cyclopentanon-(2) (I) in 300 ccm 90-proz. Methanol. Der Katalysator mußte vollständig bedeckt sein. Nun leitete man wie üblich Wasserstoff ein und schüttelte. Die Hydrierung war nach 4–5 Stdn. beendet; der Katalysator wurde abfiltriert und das Methanol verdampft. Der ölige Rückstand wurde i. Vak. fraktioniert, wobei das Benzyl-cyclopentanon III bei 124–125°/4 Torr als wasserklares, fast farbloses Öl überdestillierte. Ausb. 80–90% d. Theorie.

Mol.-Gew. Ber. 174.1 Gef. 167.170 (Oximitration)

Weitere Identifizierung über Benzal-Verbindung IV.

⁹⁾ H.-W. Wanzlick u. W. Menz, Chem. Ber. 87, 475 [1954].

1-Benzyl-3-benzal-cyclopentanon-(2) (IV): $1/_{10}$ Mol (17.4 g) 1-Benzyl-cyclopentanon-(2) (III) wurden in 70 ccm Methanol gelöst, mit 70 ccm 2*n*-NaOH versetzt und dazu unter Schütteln $1/_{10}$ Mol Benzaldehyd eingetropft. Nach etwa 5 Min. kristallisierte bei Zimmertemperatur das Rohprodukt aus. Aus Methanol umkristallisiert, winzige, glänzende Nadelchen (auch Blättchen) vom Schmp. 130.0–130.5° (korr.); Ausb. 24.8 g (94.7% d.Th.). 1.5 g ließen sich noch aus der Mutterlauge isolieren, so daß die Ausbeute nahezu quantitativ ist. Schwer löslich in kaltem Methanol und Äthanol, löslich in heißem Alkohol.

$C_{19}H_{18}O$ (262.3) Ber. C 86.98 H 6.91 Gef. C 87.21 H 6.81

Ein flüssiges Isomeres war nicht zu isolieren³⁾.

1.3-Dibenzyl-cyclopentanon-(2) (V): Fast drucklose Hydrierung des 1-Benzyl-3-benzal-cyclopentanons-(2) (IV) nach der Methode der Benzyl-cyclopentanon-Darstellung. Arbeitsweise wie dort angegeben mit Palladium-Tierkohle. Nach Abdestillieren des Alkohols kristallisierte das zurückgebliebene Öl nach einigen Tagen (Eisschrank). Schmp. 36–37° nach mehrmaligem Umkristallisieren. Identifizierungen über das Tetrahydropyryon-Derivat³⁾. Eine Trennung der Isomeren wurde nicht vorgenommen.

1.3-Dibenzyl-cyclopentanol-(2) (VI): Hydrierung des 1.3-Dibenzyl-cyclopentanons-(2) (V) in Dioxanlösung mit Kupfer-Chromoxyd im Autoklaven während 5 Stunden. Anfangsdruck 110 at, Endtemperatur 185°; Ausb. max. 55% d. Theorie. Die destillative Trennung vom Ausgangsprodukt erwies sich als schwierig. Der nach Abdestillieren des Dioxans hinterbliebene Rückstand wurde deshalb mit Acetanhydrid-Acetylchlorid acetyliert und der leicht zu fassende Ester nachträglich wieder verseift. Der bei Zimmertemperatur (20°) flüssige Alkohol VI destillierte bei 192–196°/2 Torr.

Acetyl-Verbindung:

$C_{21}H_{24}O_2$ (308.4) Ber. C 81.78 H 7.84 Gef. C 81.50 H 8.09

Als Nebenprodukt wurde in geringer Menge 1.3-Dibenzyl-cyclopentan (VII) erhalten.

1.3-Dibenzyl-cyclopentan (VII): 26.4 g 1.3-Dibenzyl-cyclopentanon-(2) (V) wurden mit amalgmiertem Zink, 20-proz. Salzsäure und 15 ccm Äthanol 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach jeweils 1 Stde. wurde die verbrauchte Säure durch Zugabe von 4 ccm konz. Salzsäure ersetzt. Das entstandene Gemisch trennte man durch Wasserdampf- und anschließende fraktionierte Destillation. Ausb. 5 g (ca. 20% d.Th.). Sdp.₂ 167–168°; n_D^{20} 1.5320; d_4^{18} 0.9503.

$C_{18}H_{22}$ (250.4) Ber. C 91.14 H 8.86 Gef. C 90.96 H 8.57

Einwirkung von Zimtaldehyd auf Cyclopentanon: Arbeitsweise und Mengenverhältnisse wie bei der Benzaldehyd-Kondensation angegeben.

1-Cinnamal-cyclopentanon-(2): Tiefgelbe Kristalle von leuchtender Farbe. In der Wärme in organischen Lösungsmitteln löslich. Unlöslich in Wasser. Rohausbeute max. 15% d. Theorie. Aus Alkohol-Wasser unter Verlusten umzukristallisieren. Schmp. 87–89° (unscharf). Identifizierung durch Überführung in die Dicinnamal-Verbindung.

1.3-Dicinnamal-cyclopentanon-(2): Aus dem bei der Umsetzung des Zimtaldehyds mit Cyclopentanon anfallenden Gemisch. Die Dicinnamal-Verbindung ist schwerer in kaltem Alkohol löslich als die Mono-Verbindung. Glänzende, intensiv gelbe Schuppenkristalle. Schmp. 228° (Zers.), sintert bereits bei 192°.

$C_{23}H_{20}O$ (312.4) Ber. C 88.42 H 6.45 Gef. C 88.31 H 6.65

Einwirkung von Acetaldehyd auf Cyclopentanon: 200 g Cyclopentanon und 2 g feingepulvertes Kaliumhydroxyd wurden bei 0° unter Rühren während 30 Min. mit 100 g frisch dest. Acetaldehyd versetzt, der rot-braune Kolbeninhalt noch 30 Min. bei 0° gerührt und ausgeäthert. Nach mehrfachem Waschen mit Wasser und Abziehen des Äthers konnte der in einer Parallelreaktion über Aldol entstandene Crotonaldehyd (20 g) abdestilliert werden. Der verbliebene Kolbenrückstand wurde destillativ aufgearbeitet.

1-Äthanal-cyclopentanon-(2) (VIII): Sdp.₃ 58°; nahezu farbloses, leicht bewegliches Öl von schwachem, aber charakteristischem Geruch. Ausb. 20 g (8% d. Th., bez. auf Cyclopentanon). n_D^{20} 1.4872; d_4^{20} 0.9836.

$C_7H_{10}O$ (110.2) Ber. C 76.20 H 9.11 Gef. C 76.15 H 8.92

Wird von verd. Chromschwefelsäure zu Essigsäure oxydiert; löst sich in konz. Schwefelsäure rot-braun.

Semicarbazon: Schmp. (Methanol) langsames Erhitzen 217–218° (Zers.), schnelles Erhitzen 220–221° (Zers.).

1.3-Diäthanal-cyclopentanon-(2) (IX): Sdp.₃ 204–205°, weinrotes, nahezu geruchloses dickflüssiges Öl. Ausb. 60 g (19% d. Th., bez. auf Cyclopentanon). n_D^{20} 1.5262; d_{20}^{21} 1.0632.

$C_9H_{12}O$ (136.2) Ber. C 79.25 H 8.85 Gef. C 79.23 H 9.10

1-Äthyl-cyclopentanon-(2) (XI)¹⁰: Analog wie Benzyl-cyclopentanon (III) aus 1-Äthanal-cyclopentanon-(2) (VIII). Farblose, stark minzeartig riechende Flüssigkeit vom Sdp.₇₆₈ 161°. d_4^{20} 0.9298.

Semicarbazon: Schmp. 189° (korr.)¹⁰.

1-Äthyl-3-benzal-cyclopentanon-(2) (XII): Molare Mengen Benzaldehyd und 1-Äthyl-cyclopentanon-(2) (XI) wurden in überschüss. alkohol. 1*N* KOH ca. 5 Min. kräftig geschüttelt. Die ausfallenden, zunächst gelb gefärbten Kristalle schmolzen bei ca. 65°. Die aus Methanol-Wasser umkristallisierte Reinsubstanz ist fast farblos. Schmp. 71.5° (korr.). Ausb. nahezu quantitativ. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

$C_{14}H_{16}O$ (200.3) Ber. C 83.96 H 8.05 Gef. C 84.05 H 7.87

1-Äthanal-3-benzal-cyclopentanon-(2) (XIV): Wie schon mehrfach angegeben aus 1-Äthanal-cyclopentanon-(2) (VIII). Die tiefgelbe Substanz ist aus viel Methanol umzukristallisieren. Schmp. 187–188°.

$C_{14}H_{14}O$ (198.3) Ber. C 84.69 H 7.10 Gef. C 84.52 H 6.92

1-Äthyl-3-cinnamal-cyclopentanon-(2) (XV): Wie vorstehend mit Zimtaldehyd. Rohausb. quantitativ. Tiefgelbe, voluminöse Nadelbüschel von leuchtender Farbe. Aus Methanol unter größeren Verlusten umzukristallisieren. Schmp. 92–93°.

$C_{16}H_{18}O$ (226.3) Ber. C 84.91 H 8.02 Gef. C 85.10 H 8.13

Blau-violette Farbe in konz. Schwefelsäure. Nach Verdünnen mit Wasser schmutzigg-braune Flocken.

1-Äthyl-3-[3-phenyl-propyl-(1)]-cyclopentanol-(2) (XVI): 14 g 1-Äthyl-3-cinnamal-cyclopentanon-(2) (XV) wurden in 200 ccm Dioxan gelöst, dazu 4 Spatelspitzen Kupfer-Chromoxyd-Katalysator gegeben und in einem kleinen Autoklaven hydriert. Anfangsdruck 120 at, Hydrierdauer 5 Stunden. Langsames Ansteigen der Temperatur auf 180°. Nach Abfiltrieren des Katalysators Trennung durch fraktionierte Vakuumdestillation. Der Alkohol XVI siedet bei 172–174°/2 Torr. Ausb. 8.6 g (60% d. Th.).

$C_{16}H_{24}O$ (232.4) Ber. C 82.70 H 10.41 Gef. C 82.97 H 10.12

1-Äthyl-3-[3-phenyl-propyl-(1)]-cyclopentan (XVII): a) Anfänglich wurde die bei Cyclisierungsversuchen mit Schwefelsäure, Flußsäure und Phosphorsäure aus dem Alkohol XVI anfallende ungesättigte Verbindung hydriert.

b) Zur präparativen Darstellung versetzte man 1-Äthyl-3-[3-phenyl-propyl-(1)]-cyclopentanol-(2) (XVI) mit der gleichen Gewichtsmenge prim. Kaliumsulfat und erhitze im Ölbad einige Stdn. auf 130°. Das i. Vak. abzudestillierende Öl addiert Brom und entfärbt in essigsaurer Lösung Kaliumpermanganat. Die Hydrierung dieses Olefins gelang glatt mit Palladium-Tierkohle als Katalysator nach der beim Benzyl-cyclopentanon (III) angegebenen Arbeitsweise. Der Kohlenwasserstoff XVII ist bei Zimmertemperatur flüssig. Sdp.₂ 152–154°; n_D^{18} 1.5728; d_4^{20} 0.9273.

$C_{16}H_{24}$ (216.4) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.61 H 10.89

¹⁰) F. H. Case u. E. E. Reid, J. Amer. chem. Soc. 50, 3062 [1928].