

Aceton und 0.2 g Natriumhydroxyd in 4 ccm Wasser versetzt. Dann wurden bei etwa 0° 0.4 g 3.4.5-Trimethoxy-benzoylchlorid in 3 ccm Aceton langsam unter starkem Rühren hinzugegeben. Nach ca. 2 Stdn. goß man in 100 ccm Eiswasser und filtrierte den gebildeten Niederschlag ab (0.2 g). Er wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert und schmolz bei 156° (Zers.).

$C_{31}H_{32}O_7N_2 \cdot 2H_2O$  (580.6) Ber. C 64.12 H 6.25 N 4.83  $OCH_3$  26.7

Gef. C 64.4 H 5.8 N 4.33  $OCH_3$  26.5

Aus dem Filtrat wurden durch Ansäuern mit verd. Salzsäure ca. 0.2 g des Ausgangsmaterials zurückgewonnen.

17-Methoxy-18-[3.4.5-trimethoxy-benzoyloxy]-15.16.17.18.19.20-hexadehydro-yohimban: 0.5 g 17-Methoxy-18-hydroxy-15.16.17.18.19.20-hexadehydro-yohimban wurden mit 2 ccm Aceton und 0.14 g Natriumhydroxyd in 4 ccm Wasser versetzt. Bei etwa 0° wurden 0.4 g 3.4.5-Trimethoxy-benzoylchlorid in 2 ccm Aceton langsam unter starkem Rühren hinzugegeben. Es schied sich ein Öl ab, und man ließ noch  $\frac{1}{2}$  Stde. weiterrühren. Nach Anreiben wurde das Öl fest. 0.6 g. Schmp. 142° nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol.

$C_{30}H_{30}O_6N_2 \cdot H_2O$  (532.6) Ber. C 67.65 H 6.05 N 5.26 Gef. C 67.32 H 5.82 N 5.54

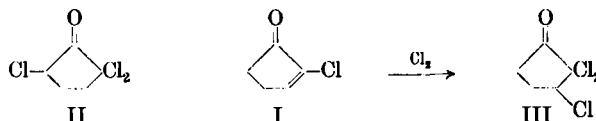
## 154. Hans-Werner Wanzlick und Eberhard Peiler: Chlorierungsprodukte des Cyclopentanons, II. Mitteil.<sup>1)</sup>: Eine neue Reduktinsäure-Synthese

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

(Eingegangen am 4. Januar 1956)

Bei der dreifachen Chlorierung des Cyclopentanons entsteht 2.2.3-Trichlor-cyclopentanon-(1). Die Hydrolyse ergibt Reduktinsäure.

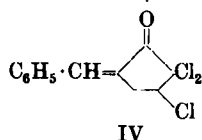
Die Chlorierung des Cyclopentanons führt unter geeigneten Bedingungen zum 2-Chlor-cyclopenten-(1)-on-(3) (I)<sup>1)</sup>. Im Zuge unserer Bemühungen, weitere Cyclopentanon-Chlorierungsprodukte zu isolieren, erhielten wir ein gesättigtes Trichlorketon, in dem wir zunächst aus naheliegenden Gründen das 2.2.5-Trichlor-cyclopentanon-(1) (II) vermuteten:



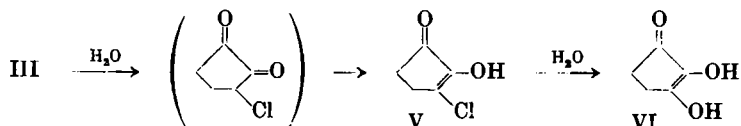
Die genauere Untersuchung des neuen Stoffes, insbesondere das Studium seiner Bildung, führte aber zu der Erkenntnis, daß hier das 2.2.3-Trichlor-cyclopentanon-(1) (III) vorliegt. Das Trichlorketon III entsteht aus Chlor-cyclopentanenon (I) durch Chloraddition. Während es nämlich äußerst schwierig ist, das neue Trichlorketon aus Cyclopentanon-Chlorierungsansätzen herauszufractionieren — es wird hier hartnäckig von anderen, noch unbekannten Verbindungen begleitet —, gelingt die Darstellung von III leicht, wenn man Chlor-cyclopentenon (I) zunächst isoliert<sup>1)</sup> und dann mit Chlor umsetzt.

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: H.-W. Wanzlick u. G. Gollmer, Chem. Ber. 88, 281 [1955].

Zur Strukturaufklärung wurde III mit Benzaldehyd zur Monobenzalverbindung IV kondensiert. Das isomere, noch unbekannte Keton II wäre natürlich zu einer solchen Umsetzung nicht befähigt.

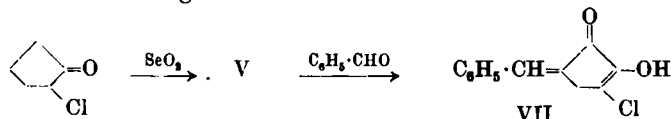


Von einigem (auch technischem) Interesse sind die Ergebnisse der Hydrolyse. Unter milden Bedingungen gelingt es, die Stufe des 3-Chlor-cyclopentandions-(1.2) als Enol V<sup>2)</sup> zu fassen:

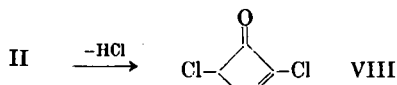


Da die Hydrolyse des Chlorketons V zur Reduktinsäure (VI) schon bekannt ist<sup>3)</sup>, nimmt es nicht wunder, daß die energische Hydrolyse von III unmittelbar zu VI führt. Damit ist ein denkbar einfacher Weg zur Reduktinsäure gefunden: man chloriert Cyclopentanon und verseift. An der Verbesserung der im Versuchsteil wiedergegebenen Chlorierungs- und Verseifungsbedingungen wird noch gearbeitet.

Im Zuge unserer Untersuchungen traten vorübergehend Zweifel an der Struktur des Chlorketons V auf. Aus diesem Grunde wurde V auch noch durch Selenioxyd-Oxydation des 2-Chlor-cyclopentanons-(1) synthetisiert und als Benzalverbindung VII charakterisiert:



Es wurde schon erwähnt, daß das zunächst vermutete 2.2.5-Trichlor-cyclopentanon-(1) (II) noch nicht aufgefunden werden konnte. Wir müssen aber aus dem Ergebnis einer bisher nicht reproduzierbaren Cyclopentanon-Chlorierung schließen, daß II unter noch nicht sicher bekannten Bedingungen entstehen kann und anschließend eine dem Übergang 2.2-Dichlor-cyclopentanon → Chlor-cyclopentenon (I)<sup>1)</sup> analoge Chlorwasserstoffabspaltung erleidet:

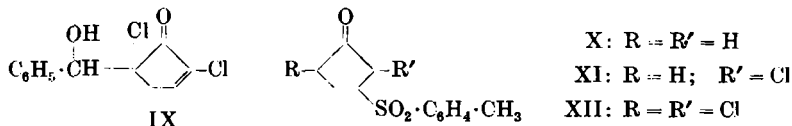


Das einmal erhaltene 2.4-Dichlor-cyclopenten-(1)-on-(3) (VIII)<sup>3)</sup>, das auf Grund seines hohen Erstarrungspunktes gut gereinigt werden konnte,

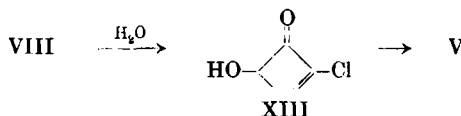
<sup>2)</sup> Vergl. G. Hesse, G. Krehbiel u. F. Rämisch, Liebigs Ann. Chem. 592, 139 [1955].

<sup>3)</sup> Die Darstellung von VIII gelang G. Reppin, vergl. Diplomarb., Techn. Universität Berlin 1955.

wurde durch mehrere Derivate charakterisiert. Die Kondensation mit Benzaldehyd ergibt keine Benzalverbindung, sondern bleibt auf der Stufe des Ketols IX stehen:



Die Addition von *p*-Toluolsulfinsäure, die beim Cyclopentenon zu X<sup>3)</sup> und beim Chlor-cyclopentenon I zu XI führt, ergibt beim Dichlor-cyclopentenon VIII die Verbindung XII. Die Hydrolyse von VIII führt in guter Ausbeute zum Chlordiketon V. Der folgende Reaktionsgang ist wahrscheinlich:



Der Schritt XIII  $\rightarrow$  V hat möglicherweise in der Isomerisierung des Butindials zum Äthylglyoxal<sup>4)</sup> eine vergleichbare Parallele.

Wenn auch auf Grund der geschilderten Umsetzungen kaum ein Zweifel an der Struktur des Dichlor-cyclopentenons VIII bestehen kann, so sind wir doch bemüht, die Darstellung des neuen Cyclopentanon-Chlorierungsproduktes wieder zu verwirklichen und die Strukturaufklärung zu einem eindeutigen Abschluß zu bringen.

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. Auch möchten wir den Herren Professoren B. Eistert, G. Hesse und F. Weygand für das freundliche Interesse an unseren Untersuchungen bestens danken.

### Beschreibung der Versuche

2.2.3-Trichlor-cyclopentanon-(1) (III): In das unter Rückfluß siedende Gemisch von 58.3 g (0.5 Mol) frisch dest. Chlor-cyclopentenon (I) und 60 ccm Kohlenstofftetrachlorid wurde unter gutem Rühren ein halbes Mol Chlor eingeleitet. Gegen Ende der Reaktion wurde das Chlor nicht mehr restlos aufgenommen. Es wurde sofort fraktioniert. Ausb. 51.4 g (54.9% d. Th.) III, Sdp.<sub>15</sub> 109–111°,  $n_D^{20}$  1.5158,  $d_4^{20}$  1.479.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{OCl}_3$  (187.5) Ber. C 32.03 H 2.60 Cl 56.74 Gef. C 32.62 H 2.70 Cl 56.41

2.2.3-Trichlor-5-benzal-cyclopentanon-(1) (IV): 1.5 g frisch dest. 2.2.3-Trichlor-cyclopentanon-(1) (III) wurden mit 2.5 ccm frisch dest. Benzaldehyd gemischt und unter Kühlung (Eis-Kochsalz) trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach dreitägigem Aufbewahren bei Zimmertemp. wurden die entstandenen Kristalle abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 0.5 g (16% d. Th.) IV, glänzende Nadeln, Schmp. 123° (Alkohol).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{OCl}_3$  (275.6) Ber. C 52.30 H 3.29 Cl 38.60 Gef. C 52.45 H 3.43 Cl 38.37

3-Chlor-cyclopentandion-(1,2) (V) aus III: 5 g 2.2.3-Trichlor-cyclopentanon-(1) (III) wurden mit 20 ccm Wasser unter gutem Rühren auf dem siedenden Wasserbad 4 Stdn. erhitzt. Man dekantierte heiß von dunklen, öligen Nebenprodukten

<sup>4)</sup> H. J. Pistor, Dtsch. Bundes-Pat. 835594; C. 1954, 5172.

und stellte in den Eisschrank. Das abgeschiedene Chlordiketon V wurde aus Chloroform, dann aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.93 g (54.7% d.Th.) V, Schmp. und Misch-Schmp. 138°.

Selendioxyd-Oxydation des 2-Chlor-cyclopentanons-(1): Zu einer Lösung von 27.7 g Chlorcyclopentanon in 100 ccm Methanol wurden unter Rühren innerhalb von 70 Min. 26 g Selendioxyd, gelöst in 55 ccm Wasser, zugetropft und 7 Stdn. bei Zimmertemp. gerührt. Das rote Reaktionsgemisch wurde nach 4 Tagen ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurden 6.1 g (19.7% d.Th.) 3-Chlor-cyclopentandion-(1.2) (V) erhalten. Schmp. und Misch-Schmp. des gereinigten Produktes 138°.

3-Chlor-5-benzal-cyclopentandion-(1.2) (VII): 0.45 g V wurden in 3 ccm Benzaldehyd gelöst und unter Kühlung (Eis-Kochsalz) trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach eintägigem Stehenlassen bei Zimmertemp. wurden die entstandenen Kristalle abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und auf Ton abgepreßt. Ausb. 0.63 g (84.1% d.Th.) VII, fast farblose Kristalle, Schmp. ca. 205° (Zers.) (Alkohol), rote Eisen-(III)-chlorid-Reaktion.

$C_{12}H_9O_2Cl$  (220.7) Ber. C 65.31 H 4.11 Cl 16.07 Gef. C 65.84 H 4.21 Cl 16.02

Reduktinsäure (VI): Ein Gemisch von 5 g 2.2.3-Trichlor-cyclopentanon-(1) (III), 24 ccm Wasser und 2 ccm konz. Schwefelsäure wurde 6 Stdn. rückfließend unter Kohlendioxyd gekocht. Nach dem Abkühlen sättigte man mit Ammoniumsulfat und extrahierte 12 Stdn. mit Äther. Ausb. 0.98 g (36.6% d.Th.) Reduktinsäure (VI), Schmp. (nach üblicher Reinigung) und Misch-Schmp. ca. 209° (Zers.).

2.4-Dichlor-cyclopenten-(1)-on-(3) (VIII): Das bei einer in Gegenwart von Wasser durchgeführten Chlorierung von Cyclopentanon angefallene Rohprodukt wurde mit Calciumchlorid getrocknet. Bei dem Versuch, das Öl i. Vak. zu destillieren, wurde zunächst viel Chlorwasserstoff abgespalten. Nach Beendigung der Gasentwicklung konnte destilliert werden. Sdp.<sub>10</sub> 117.5–118.5°, Sdp.<sub>14</sub> 123–124°, Schmp. 13°,  $n_D^{18}$  1.5382,  $d_4^{18}$  1.430.

$C_5H_4OCl_2$  (151.0) Ber. C 39.77 H 2.67 Cl 46.96 Gef. C 40.28 H 2.69 Cl 47.05

Dichlorketol IX: In ein mit Eis-Kochsalz gekühltes Gemisch von 1.5 g Dichlor-cyclopentenon VIII und 3 ccm Benzaldehyd wurde trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach zweitägigem Aufbewahren bei Zimmertemp. wurden die entstandenen Kristalle abgesaugt und mit eiskaltem 50-proz. Alkohol gewaschen. Ausb. 0.95 g (40% d.Th.) IX, farblose glänzende Blättchen, Schmp. 153° (70-proz. Alkohol), keine Eisen-(III)-chlorid-Reaktion.

$C_{12}H_{10}O_2Cl_2$  (257.1) Ber. C 56.05 H 3.92 Cl 27.58 Gef. C 55.98 H 3.91 Cl 27.41

Sulfon XI: Eine Lösung von 3.5 g Natrium-*p*-toluolsulfonat in 8 ccm Wasser wurde mit 4 ccm Eisessig und 1.25 g Chlorcyclopentenon (I) versetzt und 5 Min. kräftig geschüttelt. Ausb. 2.1 g (71.9% d.Th.) XI, farblose Nadeln, Schmp. 143° (Alkohol).

$C_{12}H_{13}O_3ClS$  (272.7) Ber. C 52.84 H 4.81 Cl 13.00 S 11.75  
Gef. C 53.08 H 4.84 Cl 13.21 S 11.18

Sulfon XII: 3.5 g Natrium-*p*-toluolsulfonat in 12 ccm Wasser und 3 ccm Eisessig gaben mit 1.5 g Dichlorcyclopentenon VIII 1.33 g (43.6% d.Th.) XII, farblose Nadeln, Schmp. ca. 150° (Zers.) (Benzol-Petroläther).

$C_{12}H_{14}O_3Cl_2S$  (307.2) Ber. Cl 23.08 Gef. Cl 23.29

Hydrolyse des Dichlorcyclopentenons VIII: 25 g VIII wurden mit 125 ccm Wasser unter gutem Rühren 3 Stdn. auf 80° erhitzt. Aus der klaren Lösung schieden sich über Nacht Kristalle aus. Die Mutterlauge wurde i. Vak. eingengt und lieferte eine zweite Kristallfraktion. Ausb. 17.4 g (79.3% d.Th.) V, Schmp. und Misch-Schmp. 138°.

$C_5H_5O_2Cl$  (132.6) Ber. C 45.30 H 3.80 Cl 26.75 Gef. C 45.18 H 3.77 Cl 27.05