

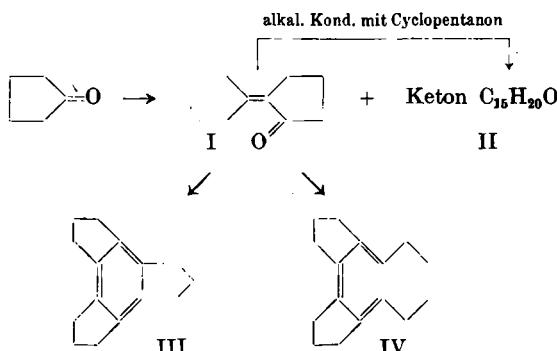
**205. Roland Mayer: Synthesen mit Dicarbonsäuren, XX. Mitteil.¹⁾:
Zur Selbstkondensation des Cyclopentanons**

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Leipzig]

(Eingegangen am 29. Februar 1956)

Cyclopentyliden-cyclopentanon ist das Zwischenprodukt der Selbstkondensation des Cyclopentanons. Die 1954 von J. Mleziva²⁾ für das bei alkalischer Kondensation entstehende tricyclische Keton $C_{15}H_{20}O$ aufgestellte Konstitution wurde als unrichtig erkannt und die schon von O. Wallach³⁾ angenommene Formel eines 1,3-Dicyclopentyliden-cyclopentanons-(2) bewiesen. Die Ketone fanden Verwendung zur Synthese von Multicyclopentylen. Das Hexachlor-derivat des bei saurer Kondensation anfallenden Tris-trimethylen-benzols besitzt eine geringere kontaktinsektizide Wirksamkeit als techn. Hexachlor-cyclohexan.

Bei der Selbstkondensation des Cyclopentanons reagieren zwei oder drei Moleküle unter Wasserabspaltung, wobei nach Untersuchungen von O. Wallach^{3,4)} in alkalischer Lösung das charakteristisch minzig riechende flüssige 1-Cyclopentyliden-cyclopentanon-(2) (I) neben einem gelben, kristallinen, geruchlosen tricyclischen Keton $C_{15}H_{20}O$ (II) und in saurem Milieu vor allem 1,2;3,4;5,6-Tris-trimethylen-benzol (III) entsteht. Bei niedrigen Temperaturen verschiebt sich die Ausbeute stark zugunsten des diecyclischen Ketons I.



Das durch seinen Geruch auffallende und leicht aus Gemischen herauszuarbeitende Keton I bildet sich sehr häufig bei Reaktionen, die vom Cyclopentanone ausgehen oder bei denen Cyclopentanone entsteht.

So wurde es nachgewiesen beim Erhitzen des Cyclopentanons und bei dessen Darstellung aus Adipinsäure⁵⁾. Besonders gute Ausbeuten konnten bei Anwesenheit ge-

¹⁾ XIX. Mitteil.: W. Treibs u. S. Hauptmann, Chem. Ber. 89, 117 [1956].

²⁾ J. Mleziva, Chem. Listy 48, 569 [1954]; Collect. czechoslov. chem. Commun. 19, 517 [1954]; C. A. 49, 4538. ³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 2963 [1896].

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 389, 178–184 [1912].

⁵⁾ W. Hentschel u. J. Wislicenus, Liebigs Ann. Chem. 275, 313 [1893]; vergl. O. Wallach, Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 2964 [1896].

eigneter Kondensationsmittel wie Aluminiumchlorid⁶⁾, Calciumhydrid⁷⁾, Calciumcarbid⁸⁾, Aluminium- und Magnesiumamalgam⁹⁾, Isopropylmagnesiumhalogenid¹⁰⁾ und Alkalimetall-alkoholaten¹¹⁾ erzielt werden. Bereits beim Lösen von Cyclopentanon in wäßrig-alkoholischer Natronlauge entstand Cyclopentyliden-cyclopentanon (I)¹²⁾. Darüber hinaus wurde I festgestellt bei zahlreichen Spaltversuchen der Cyclopentanon-o-carbonsäure-ester¹³⁾, bei deren Umsetzung mit Grignard-Lösungen¹³⁾ und beim alkalischen Spalten der Cyclopentanon-dioxalylsäureester¹⁴⁾.

Größere Mengen des Ketons I sind durch Überleiten von Cyclopentanon-Dampf über Aluminiumoxyd bei 200° zu erhalten¹⁵⁾.

Bei überschüssigem Cyclopentanon kondensiert in alkalischer Lösung an das dicyclische Keton I ein weiteres Molekül Cyclopentanon zum tricyclischen Keton II. Setzt man dagegen Cyclopentyliden-cyclopentanon (I) in saurem Milieu abermals mit Cyclopentanon um, so bildet sich vorrangig das schon von O. Wallach¹⁶⁾ durch saure Direktkondensation dargestellte Tris-trimethylen-benzol (III). Cyclopentyliden-cyclopentanon (I) ist somit nicht nur Zwischenprodukt der Bildung des tricyclischen Ketons II, sondern auch des Kohlenwasserstoffs III.

In Erweiterung dieser Reaktion war aus I mit Cyclohexanon entsprechend 1,2,3,4-Bis-trimethylen-5,6-tetramethylen-benzol (IV) zu erhalten, während uns die Aufarbeitung der Indanon- und Cycloheptanon-Umsetzung nicht gelang.

Da wir bei Kondensationsversuchen von 8 Mol Cyclopentanon mittels Äthylats keine Spur des Kohlenwasserstoffs III feststellten, dürfte sich dieser nur in saurem Milieu bilden. Die Vermutung, Kohlenwasserstoff III sei aus dem tricyclischen Keton II durch Wasserabspaltung entstanden, könnten wir leicht dadurch widerlegen, daß auch bei keincm der von uns zahlreich durchgeführten Wasserabspaltungsversuche aus II der Kohlenwasserstoff III entstand. Dieser bildet sich vielmehr direkt aus Keton I. Dadurch unterscheidet sich die Selbstkondensation des Cyclopentanons schon grundlegend von der des Cyclohexanons¹⁷⁾, so daß eine Übertragung der beim 6-Ring gefundenen Ergebnisse auf den 5-Ring nicht ohne weiteres möglich ist.

- ⁶⁾ Ch. Courtot u. V. Oupéroff, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **191**, 416 [1930].
- ⁷⁾ F. Taboury u. M. Godchot, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **169**, 63 [1919].
- ⁸⁾ J. K. Jurjew, R. J. Lewina u. M. I. Spektor, Chem. J. Ser. A., J. allg. Chem. **7**, (69), 1581 [1937]; ref. C. **1938** I, 3908.
- ⁹⁾ M. Qudrat-Khuda u. A. K. Ray, J. Indian chem. Soc. **16**, 525 [1939].
- ¹⁰⁾ H. Meerwein, Liebigs Ann. Chem. **405**, 155 [1914]; vergl. A. Tschitschibabin, J. russ. physik.-chem. Ges. **45**, 184; ref. C. **1918** I, 2028. E. D. Venus-Danilowa, Chem. J. Ser. A., J. allg. Chem. **6** (68), 917 [1936]; ref. C. **1936** II, 3298.
- ¹¹⁾ G. A. R. Kon u. J. H. Nutland, J. chem. Soc. [London] **1926**, 3106.
- ¹²⁾ M. Godchot u. F. Taboury, Bull. Soc. chim. France [4] **13**, 16 [1913].
- ¹³⁾ R. Mayer, Habilitationsarbeit, Leipzig 1954.
- ¹⁴⁾ R. Mayer, Chem. Ber. **88**, 1861 [1955].
- ¹⁵⁾ N. D. Zelinsky u. N. I. Schuikin, J. russ. physik.-chem. Ges. **62**, 1343 [1930]; ref. C. **1931** I, 1098.
- ¹⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 1094 [1897]; vergl. W. H. Perkin, jun. u. S. G. P. Plant, J. chem. Soc. [London] **127**, 1140 [1925]; A. Favorsky, Bull. Soc. chim. France [5] **3**, 1727 [1936]; R. B. Randall, M. Benger u. C. M. Grocock, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A. **165**, 432 [1938].
- ¹⁷⁾ Vergl. K. Kunze, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2086 [1926]; O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. **381**, 95 [1911].

Reduktion des Cyclopentyliden-cyclopentanons (I)

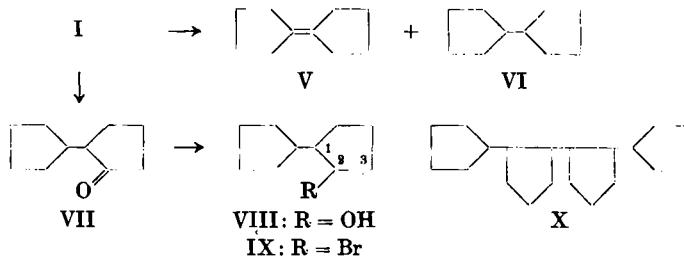
Das Verhalten des dicyclischen Ketons I bei der Hydrierung wurde bereits mehrfach untersucht^{4, 8, 12, 15}). Wir fanden, daß eine Totalhydrierung von I schon mittels Zinkamalgams und Salzsäure erfolgt, wobei neben Bis-cyclopentyliden (V) noch Bicyclopentyl (VI) entstand.

Die Bildung des gesättigten Kohlenwasserstoffs VI bei der Clemmensen-Reduktion hat eine Parallele in der Butylbenzol-Bildung aus Benzalaceton¹⁸), dürfte aber auch in der bisher spärlich untersuchten Reihe α,β -ungesättigter Ketone als Ausnahme anzusehen sein.

Bis-cyclopentyliden (V) hatten R. Criegee und Mitarbb.¹⁹⁾ in besserer Ausbeute bereits aus dem Pinakon des Cyclopentanons über 1.1'-Dibrom-bicyclopentyl erhalten und eindeutig charakterisieren können, so daß wir die Lage der Doppelbindung in unserem Kohlenwasserstoff V leicht als intercyclisch¹⁹⁾ ansprechen konnten. Vorsichtshalber überführten wir unser Bis-cyclopentyliden V in das Dibromid¹⁹⁾ und gelangten unter Entbronzen mit Zinkstaub wieder zum Bis-cyclopentyliden, das mit den von R. Criegee, E. Vogel und H. Höger¹⁹⁾ angegebenen Daten übereinstimmte.

Der Übergang von I in V ist ein weiterer Beweis dafür, daß im Gegensatz zu dem entsprechenden 6-Ring-Derivat in I eine intercyclische und keine endocyclische Doppelbindung vorhanden ist.

Das aus V erhaltene Bis-cyclopenten-(1)-yl diente uns für eine weitere Synthese des Tris-trimethylen-benzols (III), die aber unabhängig von uns im Prinzip bereits S. C. Sen Gupta und A. Bhattacharyya²⁰) anwandten, so daß nur im Versuchsteil darauf eingegangen sei. Die Veröffentlichung unserer Arbeit verzögerte sich durch unsere Bemühungen zur Aufklärung der Struktur des Ketons II.



Wie schon O. Wallach⁴⁾ fand, ist Cyclopentyliden-cyclopentanon (I) bereits unter normalen Bedingungen sehr leicht zum gesättigten Keton VII hydrierbar⁸⁾, das wir zur Synthese des bisher unbekannten Kohlenwasserstoffs X mit 4 verketteten Cyclopentanringen verwandten²¹⁾. Zu diesem Zwecke reduzierten wir Cyclopentyl-cyclopentanon (VII) zur Hydroxyverbindung VIII, tauschten das Hydroxyl mittels Phosphortribromids gegen Brom aus und kondensierten das Bromid IX in bekannter Weise zu 2.2'-Dieclopentyl-bicyclopentyl (X).

¹⁸) Vergl. E. L. Martin, Org. Reactions 1, 161 [1942, 47].

¹⁹) R. Criegee, E. Vogel u. H. Höger, Chem. Ber. 85, 144 [1952]; vergl. auch R. Criegee u. H. Zinke, Liebigs Ann. Chem. 588, 11 [1953].

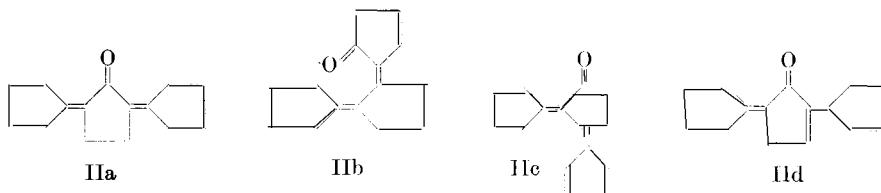
²⁰) J. Indian chem. Soc. **31**, 897 [Dec. 1954].

²¹⁾ J. v. Braun u. J. Reitz-Kopp, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1105 [1941]; vergl. J. v. Braun, E. Kamppu, J. Kopp, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1750 [1937].

Das zu IX isomere 3-Brom-bicyclopantan hatte G. E. Goheen²²⁾ aus Cyclopentadien über Cyclopentyl-cyclopenten erhalten und zur Synthese des mit X isomeren tetracyclischen 3,3'-Dicyclopentyl-bicyclopentyls verwandt. Gleichzeitig beschrieben auch J. v. Braun und J. Reitz-Kopp²¹⁾ die Synthese des zu X isomeren Kohlenwasserstoffes. Die synthetischen Multicyclopente interessieren u. a. als Testsubstanzen in der Erdölindustrie.

Zur Konstitution des tricyclischen Ketons $C_{15}H_{20}O$ (II)

Dem bei der Selbstkondensation des Cyclopentanons anfallenden gelben, kristallinen Keton $C_{15}H_{20}O$ (II) gab O. Wallach³⁾ die Formel IIa.



Es wäre denkbar, daß Cyclopentyliden-cyclopantan (I) als Zwischenprodukt der Keton-II-Bildung rascher an Cyclopantanon kondensiert, als dieses an Keton I, so daß ein tricyclisches Keton der Struktur II b resultieren müßte, zumal K. Kunze¹⁷⁾ beim 6-Ring eine entsprechende Struktur b fand. Tatsächlich erschien 1954 eine Veröffentlichung von J. Mleziva²⁾, in der die bisher angenommene Formel IIa als unrichtig erklärt und dafür II b angegeben wurde. Als Konsequenz müßten demnach viele Abwandlungen des Ketons II und zahlreiche seiner Folgeprodukte falsch formuliert sein. Da uns dies aus besonderen Gründen unwahrscheinlich erschien, war eine nochmalige Untersuchung erforderlich.

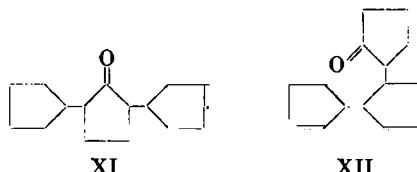
Zu diesem Zwecke überprüften wir zunächst, ob unter reproduzierbaren Bedingungen bei der Selbstkondensation des Cyclopentanons evtl. ein Gemisch verschiedener tricyclischer Ketone entstand. Das war bei Kondensationstemperaturen unterhalb von 120° nicht der Fall. Die chromatographische Aufarbeitung, die Wasserdampfdestillation oder die Umkristallisation führten stets zu einem einheitlichen Keton der Bruttozusammensetzung $C_{15}H_{20}O$. Nach den Daten zu urteilen, haben alle bisherigen Bearbeiter dieses als Hauptprodukt anfallende Keton verarbeitet. Dessen von Wallach angenommene Konstitution wurde durch die folgenden Befunde bewiesen:

1. Eine Verbindung der Formel II b sollte unter Wasserabspaltung zum energieärmeren Tris-trimethylen-benzol (III) cyclisierbar sein. Ein derartiger Ringschluß hätte präparatives Interesse. Wir haben diese Versuche in 200-g-Ansätzen sowohl mit Schwefelsäure, Salzsäure, Polyphosphorsäure wie mit Äthylat, Alkalimetallauge bei wechselnden Temperaturen durchgeführt und in keinem Falle den Kohlenwasserstoff III beobachten können. Zur Aufarbeitung bedienten wir uns der chromatographischen Trennung über Aluminiumoxyd, da nach dieser Methode, wie aus Parallelversuchen hervor-

²²⁾ J. Amer. chem. Soc. **63**, 744 [1941].

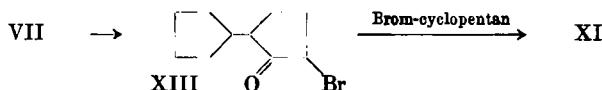
ging, noch 0.5 % des Kohlenwasserstoffes III im Umsetzungsgemisch sicher erkennbar waren. Bei dem analogen Cyclohexanderivat¹⁷⁾ war der Übergang in das aromatische System Beweis für das Vorliegen der Struktur b.

2. Im Keton II vermag man die Doppelbindungen unter Erhalt des Carbonyls zu reduzieren³⁾. Das von uns nach verschiedenen Reduktionsmethoden in größerer Menge erhaltene gesättigte Keton war mit dem bereits von Wallach hergestellten identisch. Da Wallach dem ungesättigten Ausgangsketon II die Formel IIa zusprach, legte er für das gesättigte Keton die Formel XI fest^{3,4)}. Nach Mleziva²⁾ müßte es sich dabei um das Keton XII handeln, das mit Benzaldehyd zur Monobenzalverbindung reagieren sollte, zumal das



ähnliche Cyclopentyl-cyclopentanon (VII) außerordentlich leicht kondensierte. Es stellte sich aber heraus, daß mit Benzaldehyd keine Kondensation zu erzielen war, so daß die nach Mleziva anzunehmende Formel XII unwahrscheinlich wurde.

Zur Synthese des Ketons XI nutzten wir das uns zur Verfügung stehende und oben beschriebene Cyclopentyl-cyclopantan (VII) und überführten es durch Bromieren in das relativ unbeständige Bromketon XIII, das wir dann in bekannter Weise mit Brom-cyclopantan²³⁾ nach Wurtz kondensierten. Neben Kohlenwasserstoffen²³⁾ ließ sich ein Keton isolieren, das mit unserem aus II erhaltenen identisch war und der Synthese nach nur XI sein konnte.



Damit war gesichert, daß bei der Hydrierung des tricyclischen Ketons II das gesättigte Keton XI entstand. Danach mußte aber dem ungesättigten Ausgangsketon II die Formel IIa oder IIc zukommen und die bereits von Wallach angenommene Stellung der Carbonylgruppe in II richtig sein.

Versuche, in ähnlicher Weise, ausgehend vom Bromderivat IX, mittels 1-Brom-cyclopentanons-(2) das Keton XII zu synthetisieren, scheiterten an der Unbeständigkeit des Brom-cyclopentanons, das unter den Bedingungen einer Wurtzschen Reaktion explosionsartig kondensierte.

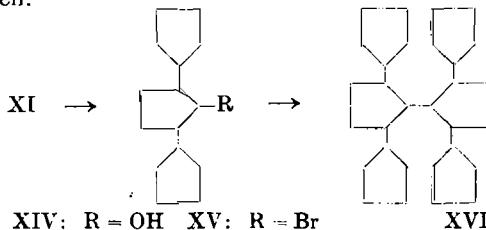
3. Die Selbstkondensation des Cyclopentanons bleibt auf der Stufe des tricyclischen Ketons II stehen, das in den krist. Anteilen mit mindestens 90 % vorhanden ist. Da das tricyclische Keton II bei erneuter Umsetzung mit Cyclopentanon nicht zu einem tetracyclischen Keton reagiert, liegt es auf der Hand, daß die geringen Anteile höhermolekularer „Harze“ nur einen

²³) N. D. Zelinsky, I. Titz u. L. Fatejew, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2580 [1926].

Nebenreaktion entstammen können. Verbindungen der Formel IIb und IIc müßten höhermolekulare Produkte erwarten lassen und, könnten, falls sie sich überhaupt bilden, Ausgangsprodukte für diese geringe Harzbildung sein.

In Analogie zu Isomeren des 1,3-Dibenzal-cyclopentanons-(2), die H.-W. Wanzlick und W. Menz²⁴⁾ untersuchten, wäre noch die Struktur II d des tricyclischen Ketons II denkbar. Da jedoch bei allen unseren Hydrierversuchen von II keine der beiden Doppelbindungen vorrangig angegriffen wurde, was beim Vorliegen des Ketons II d der Fall sein müßte, schied auch diese Struktur aus. Somit besitzt das ungesättigte tricyclische Keton II die Formel II a.

Das Keton XI war leicht zum Alkohol XIV hydrierbar⁴⁾, der zu einer weiteren Multicyclopentyl-Synthese²¹⁾ Verwendung fand, indem wir das Hydroxyl gegen Broin austauschten und das Bromid XV zum Kohlenwasserstoff XVI kondensierten.



Die Umsetzung des Bromids XV mit Natrium verlief in trockenem Äther oder Benzol außerordentlich träge, so daß wir in Xylool-Lösung arbeiten mußten, was die Reindarstellung von XVI sehr erschwerte. Einen zu XVI isomeren, geradkettigen Kohlenwasserstoff hatten bereits J. v. Braun und J. Reitz-Kopp²¹⁾ darstellen können.

Der hexacyclische Kohlenwasserstoff XVI interessierte als Ausgangssubstanz für Cyclohexdehydrierungen, doch wird darüber und über Azulensynthesen in einer späteren Mitteilung berichtet werden. Seine Struktur dürfte nach der endgültigen Festlegung der Formel des Ausgangsketons gesichert sein. 1,3-Dicyclopentyl-cyclopentanol-(2) (XIV) konnten wir auch direkt aus dem ungesättigten Ausgangsketon II in guter Ausbeute mittels Natriums in äthanolischer Lösung erhalten. Diese leichte Reduktion hat eine Parallelie bei den Benzalverbindungen des Cyclopentanons.

Tris-trimethylen-benzol (III)

Wie erwähnt, entsteht Tris-trimethylen-benzol (III) vor allem bei saurer Kondensation des Cyclopentanons¹⁵⁾, wobei als Zwischenprodukt Cyclopentyliden-cyclopentanon (I) anzunehmen ist.

An anderer Stelle²⁵⁾ haben wir die Ringerweiterung des persubstituierten Benzols (III) und Azulensynthesen beschrieben. Hier sei auf seine Halogenierung eingegangen:

Obwohl nach dem bisher vorliegenden Erfahrungsmaterial das γ -Isomere des Hexachlor-cyclohexans in seiner insektiziden Wirksamkeit von ähnlich gebauten Verbindungen kaum übertroffen werden dürfte, schien es uns doch lohnend, entsprechende Hexachlorerivate des Kohlenwasserstoffs III herzustellen und zu testen. Die Rohprodukte waren leicht zu reinigen und vor

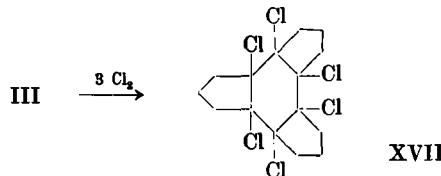
²⁴⁾ Chem. Ber. 87, 475 [1954]. Wir möchten auch an dieser Stelle Hrn. H.-W. Wanzlick für den Hinweis auf obige Parallele vielmals danken.

²⁵⁾ W. Treibs, H. Piffko u. R. Mayer, Liebigs Ann. Chem. 598, 41 [1956].

allem nahezu geruch- und geschmacklos. Aus Modellbetrachtungen erwarteten wir zudem ein günstiges Isomerenverhältnis.

Die Chlorierung des Tris-trimethylen-benzols (III) wurde einmal nach der von R. Riemschneider²⁶⁾ angegebenen Labormethode in Bombenrohren mit einer dosierten Menge flüssigen Chlors durchgeführt, zum anderen unter UV-Bestrahlung mit Chlorgas in Tetrachlorkohlenstofflösung erreicht.

Die Chlorierung erfolgte im ganzen langsamer als beim Benzol und mußte frühzeitig unterbrochen werden, um ein Mitchlorieren der Cyclopantanringe möglichst einzuschränken. Schon O. Bastianen und O. Hassel²⁷⁾ hatten unter ähnlichen Bedingungen Cyclohexan chlorieren können.



Das aus der chromatographischen Aufarbeitung resultierende Isomeren-gemisch des 1.2.3.4.5.6.-Hexachlor-[1.2;3.4;5.6-tris-trimethylen]-cyclohexans (XVII) ist farblos, nahezu geruch- und geschmacklos und zersetzt sich oberhalb von 180°. Nach den in Tafel 1 aufgeführten Testwerten ist XVII bei der Hausfliege von geringerer Wirksamkeit als das entsprechende Isomeren-gemisch des Hexachlor-cyclohexans. Das Bromderivat ist völlig unwirksam.

Eine Isomerentrennung ist chromatographisch wohl möglich, doch erschien uns nur eine Rohtrennung lohnend (XVIIa, XVIIb, XVIIc). Nach Tafel 1 kommt vor allem den niedrigschmelzenden Anteilen eine kontaktinsektizide Wirkung zu. Bemerkenswert ist, daß Cyclohexanderivate mit derart hohen Molekulargewichten überhaupt wirksam sind.

Tafel 1. Schalentest mit der Hausfliege, *Musca domestica*
(ca. 70 Fliegen pro Versuch; ca. 5 mg Substanz/cm²)

Testsubstanz	Schmp. (Kein reines Isomeres)	Wirksamkeit	
		Rückenlage 50% in Stdn.	Rückenlage 100% in Stdn.
XVII Rohprodukt	Beginnende Zer-setzung etwa bei 180°	11	>19
XVIIa	225° (Zers.)	>48	
XVIIb	110° (Zers.)	4–8	7–15
XVIIc	126°	6–9	12–18
Zum Vergleich: techn. Hexachlor-cyclohexan	—	3	—

²⁶⁾ Die Pharmazie, 9. Beiheft, 1. Ergänzungsband [1950], „Zur Kenntnis der Kontakt-Insektizide II“, S. 735.

²⁷⁾ Acta chem. scand. 1, 683 [1947]; vergl. R. Riemschneider²⁸⁾, S. 751.

Testversuche mit Fleischfliegen, Taufliegen, Preßhefen und verschiedenen Bakterien (Bouillontest) zeigten gegenüber γ -Hexachlor-cyclohexan keine neuartigen Ergebnisse.

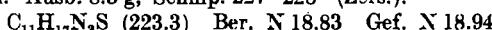
Der Werksleitung der Leuna-Werke, Merseburg, insbesondere den Herren Dr. Bemmann und Dr. Sundhoff, sei für materielle Unterstützung vielmals gedankt. Danken möchten wir auch unserer Laborantin, Frl. Ingrid Irsig, Leipzig, für ihre verlässliche Mithilfe bei der vorliegenden Arbeit.

Beschreibung der Versuche

1-Cyclopentyliden-cyclopentanon-(2) (I): Eine Lösung von 300 g Natrium in 4500 ccm absol. Äthanol ließ man unter Röhren und Eiskühlung langsam in 4 kg Cyclopentanon eintropfen, bewahrte die rotbraune Lösung 2 Tage bei -1° auf, dekantierte von festen Anteilen, trieb mit Wasserdampf fast allen Alkohol über und trennte nach Verdünnen mit Wasser die flüssigen Anteile ab. Nach fraktionierter Vakuumdestillation konnten bei $88.5\text{--}90.0^\circ/2$ Torr (Sdp.₁₂ 117–119°, Sdp.₇₅₂ 251–253°) 1780–1850 g (50–52% d.Th.) des zunächst farblosen, aber nach einigen Tagen sich blaßgelb verfärbenden stark minzig riechenden 1-Cyclopentyliden-cyclopentanons-(2) (I) isoliert werden. d_4^{20} 1.0175; n_D^{20} 1.5178.

Oxim: Aus Äthanol Nadeln, Schmp. 125.5 (korrig.).

Thiosemicarbazon: Die alkohol. Lösung von 10 g des Ketons I wurde mit einer wäßrigen Thiosemicarbazid-Lösung einige Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Thiosemicarbazon kristallisierte aus der eingegangenen Lösung und war aus viel Äthanol umzukristallisieren. Ausb. 8.5 g, Schmp. 227–228° (Zers.).



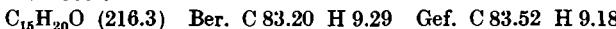
1.3-Dicyclopentyliden-cyclopentanon-(2) (II)

a) Aus den festen Anteilen der Keton-I-Darstellung: Aufarbeitung wie unter b) angegeben.

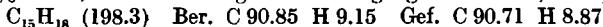
b) Präparative Methode: Mengenverhältnisse wie beim Cyclopentyliden-cyclopentanon (I), doch diesmal ohne Außenkühlung (Vorsicht!). Das sich sofort tief rotbraun färbende und stark erwärmende Gemisch blieb noch 3 Tage bei 20–25° stehen, wurde mit Wasserdampf vom Alkohol befreit und schließlich mit 2000 ccm Wasser versetzt, wobei das rotbraune Öl erstarrte. Es wurde durch Umkristallisieren aus Methanol bzw. chromatographisch über Aluminiumoxyd (Petroläther-Cyclohexan) gereinigt. Wegen relativ geringer Löslichkeit des Ketons II in Kohlenwasserstoffen eignet sich die chromatographische Trennung nur für kleinere Mengen und ist vorteilhaft in einer vollautomatischen Apparatur durchzuführen. Ausb. 1950–2060 g (57–60% d.Th.).

Das Keton II ließ sich auch destillativ i. Vak. (!) ohne Zersetzung oder Isomerisierung reinigen, wobei mittels Heizbades ein Überhitzen des Kolbens vermieden wurde (Sdp.₁₂ 198–200°).

Blaßgelbe Nadeln oder Blättchen, die bei Licht- und Sauerstoff-Einwirkung nachdunkeln. Roh-Schmp. 76–78°. Durch mehrfaches Umkristallisieren (Benzol oder Äthanol) und öfteres Chromatographieren über Al_2O_3 , Schmp. 81.5–82.0°. Schwach wasser dampfflüchtig. Bei 200° ist das Keton völlig beständig (Spektren), doch verändert es sich oberhalb von 300°.



1.2;3.4;5.6-Tris-trimethylen-benzol (III): a) 150 g 1-Cyclopentyliden-cyclopentanon-(2) (I) wurden mit 84 g Cyclopentanon in 100 ccm absol. Äthanol gelöst und während 48 Stdn. mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt. Die Aufarbeitung ergab neben Äthanol 110 g Ausgangsketon I und 50 g Cyclopentanon, entspr. einer Umsetzung von ca. 25% d.Theorie. Der am höchsten siedende Kohlenwasserstoff III kristallisierte nach längerem Stehenlassen. Aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 97.5–98.0° (korrig.). Der Schmp. veränderte sich nicht durch mehrfaches Chromatographieren über Aluminiumoxyd (Cyclohexan)¹⁵. Der von J. Mleziva²⁾ angegebene Schmp. von 106.5° konnte auch bei anderer Darstellung nicht erreicht werden. Ausb. 27 g (ca. 55% d.Th., bez. auf reagierende Ausgangsmaterialien). Sdp.₇₅₂ 238–239°.



Pikrat: Trotz wochenlangen Stehenlassens keine Kristallisation.

Trinitrobenzolat: Aus äquimolaren Mengen in Alkohol nach kurzem Erwärmen. Leuchtend gelbe Nadeln vom Schmp. 112.5–113.0° (Äthanol).

Salpetersäure oxydiert den Kohlenwasserstoff III zu Mellitsäure.

b) ¹⁵⁾ In 500 g Cyclopentanon wurde unter anfänglicher Außenkühlung mit zeitweiliger Unterbrechung solange trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, bis der Kolbeninhalt erstarrte (etwa 2 Tage). Nach anschließender Wasserdampfdestillation ging zunächst Cyclopentyliden-cyclopentanon (I) und erst dann Kohlenwasserstoff III über, der im Kühler farblos auskristallisierte und gegebenenfalls mit heißem Dampf herausgeschmolzen werden mußte. Rohausb. 70–80 g (18–20% d.Th.).

Diphosphorpanoxyd oder Polyphosphorsäure als Kondensationsmittel ergaben vorrangig Keton I, während überschüss. rauchende Salzsäure trotz tagelanger Einwirkung den Kohlenwasserstoff III nur in geringer Menge lieferte.

c) Umsetzung von Bis-cyclopenten-(1)-yl mit Cyclopenten-(1)-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid²⁰⁾: In eine Lösung von 100 g Bis-cyclopenten-(1)-yl in 200 cm³ absol. Toluol wurden portionsweise 100 g Cyclopenten-(1)-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid eingetragen und das sich erwärmende Gemisch noch 1 Stde. im Sieden gehalten. Nach Abziehen des Toluols hinterblieb ein krist. Rückstand, der mit überschüss. 30-proz. Kalilauge versetzt, bis zur Trockne eingedampft und schließlich in einem Muffelofen langsam gerackt wurde, wobei ein widerlich riechendes Öl-Wassergemisch überdestillierte. Das Destillat wurde schließlich von den bis 180° übergehenden Anteilen befreit und das im Rückstand auskristallisierende Tris-trimethylen-benzol (III) durch mehrfaches Umkristallisieren aus Methanol und Chromatographieren der Cyclohexanlösung über Aluminiumoxyd gereinigt. Ausb. 18 g (12% d.Th.). Identifizierung durch Misch-Schmelzpunkt. Die Ausbeute ließ sich durch Zugabe von Selen als Dehydrierungsmittel verbessern, doch wurde dadurch die Reinigung erschwert.

1.2;3.4-Bis-trimethylen-5.6-tetramethylen-benzol (IV): In eine Lösung von 300 g Cyclopentyliden-cyclopentanon (I) und 100 g Cyclohexanon in 200 ccm absol. Äthanol wurde während 30 Stdn. trockner Chlorwasserstoff im kräftigen Strom eingeleitet und anschließend das Reaktionsgemisch 60 Stdn. mit Wasserdampf fraktioniert destilliert. Im flüssigen Vorlauf fanden sich nicht umgesetztes Ausgangsketon I und in einer Parallelreaktion entstandenes 1-Cyclohexyliden-cyclohexanon-(2), während der Kohlenwasserstoff IV im Nachlauf der Wasserdampfdestillation überging und durch mehrfache Destillation gereinigt wurde. Trotz Chromatographierens über Aluminiumoxyd (Cyclohexan) keine Kristallisation. Ausb. 29% d.Th.; Sdp.₁₂ 149.5 bis 150.5°; d_{4}^{25} 0.9721; n_{D}^{20} 1.5332.

$C_{16}H_{20}$ (212.3) Ber. C 90.50 H 9.50 Gef. C 90.22 H 9.27

Clemmensen-Reduktion des 1-Cyclopentyliden-cyclopentanons-(2) (I): In Ansätzen von 25 g wurde Cyclopentyliden-cyclopentanon (I) mit 100 g Zinkamalgam (portionsweise) und 300 ccm Salzsäure (1:1) unter zeitweiliger Zugabe von wenigen ccm konz. Salzsäure 8 Stdn. unter Rückfluß und Röhren erhitzt und aus der erkaltenen und mit Wasser verdünnten Lösung nach Ausäthern und anschließender fraktionierter Vak.-Destillation eine Fraktion von 70–90°/12 Torr abgefangen.

Aufarbeitung: a) durch Feinfractionierung i. Vak.,

b) durch Bromieren des Kohlenwasserstoff-Gemisches. In den vom Bromid abgetrennten Anteilen fand sich Bicyclopentyl (VI). Reinigung wie nachstehend angegeben. Entbromierung des Bromides entspr. der Vorschrift von Criegee, Vogel und Höger¹⁹⁾.

Bis-cyclopentyliden (V): Eigenartiger, schwach dekalinähnlicher Geruch. Ausb. 30–35% d.Th.; Sdp.₁₂ 75.5–76.0°, Schmp. unterhalb –20°; d_{4}^{20} 0.8972; n_{D}^{20} 1.4912.

$C_{16}H_{16}$ (136.2) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 87.92 H 11.56

Dibromid: Schmp. 102.5–103.0° (korrig.).

Bicyclopentyl (VI) aus Bis-cyclopentyliden (V): 18 g Bis-cyclopentyliden (V) wurden mit der doppelten Menge Äthanol und ca. 1 g frisch bereitetem Raney-

Nickel in einem kleinen Schüttelautoklaven bei 120–130° und 150 at 5 Stdn. hydriert und wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 12 g. Das Rohprodukt wurde vorher einige Zeit über Natrium erhitzt, danach bei Atmosphärendruck fraktioniert. Sdp.₇₆₃ 189–190°. Der ölige Kohlenwasserstoff besitzt einen eigenartigen Geruch und ist beständig gegen konz. Schwefelsäure, Permanganat und Brom in der Kälte. d_4^{20} 0.8617; n_D^{20} 1.4633.

$C_{10}H_{18}$ (138.2) Ber. C 86.88 H 13.12 Gef. C 86.67 H 12.96

1-Cyclopentyl-cyclopentanon-(2) (VII): 50 g Cyclopentyliden-cyclopentanon (I) in 300 ccm absol. Äthanol wurden mit Raney-Nickel versetzt und in einer Schüttelente bis fast zur theoret. Wasserstoff-Aufnahme (etwa 8 Stdn.) hydriert. Aufarbeitung wie üblich. Sdp.₂ 82–83°; d_4^{20} 0.9780; n_D^{20} 1.4773. Ausb. 94% d.Theorie. Besitzt intensiven Minzgeruch, schmeckt zunächst erfrischend, dann brennend.

Benzalverbindung: Bei Zugabe von Benzaldehyd in eine wäßrig-alkoholische KOH-Lösung des Ketons VII sofort nach kurzem Schütteln. Fast farblose Nadeln vom Schmp. 100.2° (Äthanol).

1-Cyclopentyl-cyclopentanol-(2) (VIII): Cyclopentyl-cyclopentanon (VII) wurde in 100-g-Ansätzen wie üblich⁴⁾ mit überschüss. Natrium in äthanol. Lösung reduziert. Ausb. 90–95% d.Theorie. Sdp.₁₋₂ 81.5–82.0°; d_4^{19} 0.9764; n_D^{20} 1.4909.

2-Brom-1-cyclopentyl-cyclopentan (IX): Aus 75 g 1-Cyclopentyl-cyclopentanol-(2) (VIII) wie üblich mit Phosphortribromid. Ausb. 91 g (86% d.Th.). Farbloses, sich an der Luft langsam blaßgelb verfärbendes Öl vom Sdp.₁₋₂ 92–93°; d_4^{20} 1.2582; n_D^{20} 1.5114.

$C_{10}H_{17}Br$ (217.2) Ber. Br 36.82 Gef. Br 36.68

2.2'-Dicyclopentyl-[bicyclopentyl-(1.1')] (X): 75 g 2-Brom-1-cyclopentyl-cyclopentan (IX) wurden in absol. ätherischer Lösung mit frisch bereiteten und mit Jod angeätzten Magnesiumspänen in die Grignard-Verbindung übergeführt und das Reaktionsgemisch langsam unter Röhren in eine Aufschlämzung von trockenem Silberbromid²⁸⁾ in absol. Äther eingetropft. Nach 1/2 stdg. Röhren und weiterem 2stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad wurde der Äther abgezogen, der Rückstand analog in der von J. H. Gardner^{28,29)} angegebenen Weise mit 1-proz. Salzsäure behandelt, aufgearbeitet und sorgfältig gereinigt, wie bei entsprechenden Verbindungen von G. E. Goheen²²⁾ angegeben. Der reine viscose Kohlenwasserstoff X siedet bei 180.5–181.0°/1 Torr; d_4^{20} 0.9560; n_D^{20} 1.5093. Ausb. 16.5 g (35% d.Th.). MR ber. 85.76, gef. 85.71.

$C_{20}H_{34}$ (274.5) Ber. C 87.51 H 12.49 Gef. C 87.27 H 12.38

1,3-Dicyclopentyl-cyclopentanon-(2) (XI)⁴⁾: a) 216 g Dicyclopentyliden-cyclopentanon (II) wurden in 320 ccm Äthanol gelöst, dazu das aus 15 g Legierung erhaltenen Raney-Nickel gegeben und in einem Schüttelautoklaven 5 Stdn. hydriert. Anfangsdruck 100 at, Endtemperatur 100°. Am nächsten Morgen wurde die alkoholische Lösung filtriert, der Alkohol abgezogen und der gelbbraune flüssige Rückstand i. Vak. destilliert. Nur geringer Vor- und Nachlauf. Das Keton XI ging als wasserklares, farbloses Öl bei 159–160°/4 Torr über und kristallisierte im Eisschrank. Völlig farblose, zerfließliche Spieße oder Blättchen vom Schmp. 1–2°, die beim Verreiben schwach krokantähnlich riechen und fenchelähnlich schmecken. d_4^{20} 0.9896; n_D^{20} 1.4957.

$C_{15}H_{24}O$ (220.3) Ber. C 81.76 H 10.98

Gef. C 81.50 H 10.87 Mol.-Gew. (Oximtitration) 228

Die Reduktion der Carbonyl- zur Hydroxygruppe, die Goheen²²⁾ unter diesen Bedingungen beschrieben hatte, konnte von uns nicht festgestellt werden. Mit einem Kupfer-Chromoxyd-Katalysator war sie aber sofort zu erreichen.

b) Wie unter a), doch diesmal durch nahezu drucklose 12–14 stdg. Hydrierung in einer Schüttelente; alle 4 Stdn. wurde frisches Raney-Nickel zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgte durch Destillation. Ausb. 94–96% d.Th.; Sdp.₁₃ 173–175°.

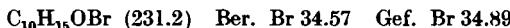
c) In mehreren Ansätzen aus molaren Mengen Brom-cyclopentan²³⁾ und 3-Brom-1-cyclopentyl-cyclopentanon-(2) (XIII) mit Natriumscheiben in absol. ätheri-

²⁸⁾ J. H. Gardner u. P. Borgstrom, J. Amer. chem. Soc. 51, 3375 [1929].

²⁹⁾ L. Joseph u. J. H. Gardner, J. org. Chemistry 5, 61 [1940].

scher Lösung. Es wurde wie üblich aufgearbeitet und zunächst destillativ durch Abtrennen einer Fraktion vom Sdp.₄ 148–175° gereinigt. Das reine Keton XI, das in allen Eigenschaften dem Keton der Vorschrift a) entsprach, wurde über das Semicarbazone isoliert. Ausb. etwa 15–17% d.Theorie.

3-Brom-1-cyclopentyl-cyclopentanon-(2) (XIII): Eine frische Lösung von 115 g 1-Cyclopentyl-cyclopentanon-(2) (VII) in 300 ccm Chloroform wurde während 20 Min. unter Röhren (evtl. kurzes Anwärmen) mit 80 g Brom versetzt. Aus der anschließenden Vak.-Destillation resultierte neben anderen – vor allem bromfreien – Produkten das Bromketon XIII bei 134–136°/12–14 Torr als wasserklares, aber nach einiger Zeit rotbraun werdendes Öl. Ausb. 17–20% d.Th.; Reizwirkung auf Schleimhäute nur minimal.



Bromfreies Nebenprodukt: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$, Sdp.₁₂ 114°, leichtbewegliche, blaßgelbe Flüssigkeit, die in Verdünnung angenehm carvonähnlich riecht. $n_{D}^{18.5}$ 1.4950; d_{40}^{18} 1.0375.

1-Brom-cyclopentanon-(2): 145 g Cyclopentanone wurden in 150 ccm Chloroform gelöst und in die sich erwärmende Mischung sofort während 15 Min. 95 ccm Brom unter dauerndem Schütteln eingetropft. Bei der nachfolgenden Vak.-Destillation (Wasserbad) ging zunächst Chloroform und schließlich bei 77–80°/12–14 Torr wasserklares, farbloses Brom-cyclopentanon über. Die Destillation wurde frühzeitig unterbrochen, um eine explosionsartige Zersetzung des Kolbeninhaltes (u. a. HBr-Abspaltung) zu vermeiden. Ausb. etwa 40% d.Theorie. Alle Operationen wurden in der Dunkelkammer bei Rotlicht ausgeführt. Wie bei der Chlorierung des Cyclopentanons bildeten sich auch hier (nicht näher untersuchte) Nebenprodukte³⁰⁾.

Brom-cyclopentanon ist nicht auf Vorrat zu halten, da es sich rasch zersetzt³¹⁾. Die Reizwirkung auf Schleimhäute ist wesentlich geringer als beim Brom-aceton.

1.3-Dicyclopentyl-cyclopentanol-(2) (XIV)

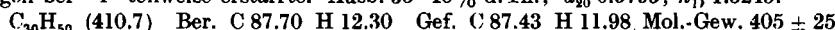
a) Aus Keton II durch Druckhydrierung mittels Kupfer-Chromoxyds als Katalysator entsprechend der Vorschrift für Keton XI.

b) 90 g gesättigtes Keton XI wurden in 1000 ccm Äthanol gelöst und portionsweise mit 80 g Natrium versetzt. Aus dem Reaktionsgemisch kristallisierte nach Verdünnen mit der 5fachen Menge Wasser der Alkohol XIV. Ausb. 70 g (77% d.Th.). Leichtlöslich im Alkohol und Äther. Schmp. 65.5° (Äthanol-Wasser). Farblose Nadeln.



2-Brom-1,3-dicyclopentyl-cyclopentan (XV): Aus Dicyclopentyl-cyclopentanol (XIV) mit überschüss. Phosphortribromid. Die Aufarbeitung erfolgte wie üblich durch Versetzen mit Eis. Da das Bromid XV bei 2 Torr nicht destillierbar war und auch eine chromatographische Trennung versagte, wurde das mit dem Alkohol XIV (etwa 5%) verunreinigte Rohprodukt für die folgende Synthese verwendet.

1.1'.3.3'-Tetracyclopentyl-[bicyclopentyl-(2.2')]- (XVI): 50 g des Rohproduktes XV wurden in der Wärme mit 300 ccm absol. Xylol versetzt und anschließend bei Siedetemperatur unter dauerndem Röhren kleine Natriumscheiben im starken Überschuß eingetragen. Nach etwa 16 Stdn. wurde überschüss. Natrium durch Zugabe von 100 ccm Methanol gelöst und das Gemisch mit Wasserdampf destilliert. Aus dem mehrfach mit Methanol-Wasser gereinigten und anschließend getrockneten Rückstand war das Hexa-cyclopentyl (XVI) i. Hochvak. nach einem größeren Vorlauf bei 228–229°/0.1 Torr als blaßgelbes, zähflüssiges Öl überzudestillieren, das nach einigen Tagen bei –1° teilweise erstarnte. Ausb. 35–40% d.Th.; d_{40}^{20} 0.9793; n_{D}^{20} 1.5245.



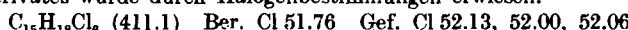
Chlorierung des Tris-trimethylen-benzols (III) zum Isomergemisch des 1.2.3.4.5.6-Hexachlor-[1.2; 3.4; 5.6-tris-trimethylen]-cyclohexans (XVII)

³⁰⁾ Vergl. H.-W. Wanzlick u. G. Gollmer, Chem. Ber. 88, 281 [1955].

³¹⁾ Vergl. A. Kötz u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 400, 50 [1913].

a) Mit stöchiometrischen Mengen flüssigen Chlors und Tris-trimethylen-benzols (III) nach der in ähnlichen Fällen von R. Riemschneider²⁶⁾ angegebenen Vorschrift. Eine Hemmungstrennschicht war nicht erforderlich.

b) Die Lösung von Tris-trimethylen-benzol (III) in reinem Tetrachlorkohlenstoff wurde zunächst einige Min. ohne Bestrahlung einem intensiven Chlorstrom ausgesetzt. Dabei mußte bei einigen Versuchen die entstehende Wärme durch Außenkühlung abgeleitet werden. Lief die Chlorierung normal an, so wurde kräftig mit einer ultravioletten Lichtquelle bestrahlt, wobei sich zeitweilige Unterbrechen des Chloreanleitens und der Bestrahlung als vorteilhaft erwiesen. Der Chlorverbrauch wurde gewichtsanalytisch unter Berücksichtigung des mitgerissenen Tetrachlorkohlenstoffs (nachfolgende Intensivkühlung) kontrolliert. Der braune Kolbeninhalt wurde dann mit Cyclohexan versetzt und das sich abscheidende feste Rohprodukt abgesaugt. Unumgesetzter Kohlenwasserstoff III und niederchlorierte Produkte sind cyclohexan-löslich. Eine Extraktion mit absol. Äthanol in der Kälte reicherte das Hexachlorlderivat XVII an, das über wenig Aluminiumoxyd (CCl_4) weiter zu trennen war (Tafel 1). Das Vorliegen eines Hexachlorlderivates wurde durch Halogenbestimmungen erwiesen.



206. Rudolf Pummerer und Günther Marondel: Über 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon und 2.5-Diphenyl-3.4-chinofuran, IV. Mitteil.¹⁾ über Diaroylhydrochinone

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Erlangen]
(Eingegangen am 27. Februar 1956)

2.5-Diphenyl-3.4-chinofuran wird von Acetanhydrid bzw. Benzoesäure-anhydrid und etwas konz. Schwefelsäure schon kalt bzw. bei mittlerer Temperatur zum Diacylderivat des 2.3-Dibenzoyl-hydrochinons aufgespalten. Der Dimethyläther der letzteren Verbindung zeigt in konz. Schwefelsäure dieselbe tiefblaue Farbaktion und analoges Spektrum wie Chinofuran, ohne verändert zu werden. Der Bau der blauen Salze wird diskutiert.

A. Darstellung von 2.5-Diphenyl-3.4-chinofuran

O. Dischendorfer²⁾ hat die Gewinnung von 2.5- und 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon (I bzw. II) durch Kondensation von Benzoin mit Hydrochinon mittels 73-proz. Schwefelsäure beschrieben, wobei zunächst lineares (III) und angulares (IV) Benzo-difuran entstehen, das lineare Derivat als Hauptprodukt. Durch oxidative Spaltung der beiden Furanringe mit Chromsäure entstehen dann die Dibenzoate des 2.5- und 2.3-Dibenzoyl-hydrochinons. Das 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon geht, wie R. Pummerer und E. Singer fanden, mit konz. Schwefelsäure in 2.5-Diphenyl-3.4-chinofuran (V) über (II. Mitteil.¹⁾). Die Ausbeute an 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon ist bei dem obigen Verfahren sehr bescheiden, die des daraus gewinnbaren reinen Chinofurans nach unserem

¹⁾ I. Mitteil.: R. Pummerer u. E. Buchta, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 101 [1936]; II. Mitteil.: R. Pummerer, E. Buchta, E. Deimler u. E. Singer, ebenda **75**, 1976 [1942]; III. Mitteil.: R. Pummerer, E. Buchta, E. Deimler, Chem. Ber. **84**, 583 [1947]. Die in der IV. Mitteil. geschilderten Versuche schließen sich an die von R. Pummerer u. E. Singer in der II. Mitteil., S. 1986, beschriebenen an. Diplomarbeit G. Marondel, Erlangen 1955. ²⁾ Mh. Chem. **66**, 201 [1935].