

Längeres und höheres Erhitzen steigert die Säureausbeute. So ergaben 50 g IV bei  $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen mit Phosphortribromid auf  $130^\circ$  15 g X neben 31.6 g rohem Bromid.

Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid auf das Bromid Vb bzw. VIIIb: Zu 136 g rohem, nicht destilliertem Bromid in 1000 ccm absol. Äther wurde unter Rühren und Eiskühlung eine Suspension von 14.6 g Lithiumaluminiumhydrid in 300 ccm absol. Äther langsam zuge tropft. Anschließend wurde die milchig trübe Lösung 2 Stdn. unter Eiskühlung und 3 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und dann wie üblich aufgearbeitet. Aus dem flüssigen Reaktionsgemisch ließen sich durch Fraktionierung über eine Vigreux-Kolonne nach geringem Vorlauf 50.2 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0.35</sub>  $67-85^\circ$  isolieren. Nach weiterer viermaliger Fraktionierung siedete das Öl konstant bei  $65^\circ/0.3$  Torr.  $n_D^{20}$  1.5538.

$C_5H_2Cl_6$  (274.8) Ber. C 21.85 H 0.73 Cl 77.41 Gef. C 22.16 H 0.95 Cl 76.84

Aus dem höher siedenden Rückstand (Sdp.<sub>0.35</sub>  $> 87^\circ$ ) wurden nach dem Abdestillieren der flüssigen Anteile 11.5 g des zuvor beschriebenen  $C_{10}H_2Cl_{12}$  vom Schmp.  $162^\circ$  gewonnen.

Einwirkung von Zink-Eisessig auf 3-H-Heptachlor-pentadien-(1.3) (VIIIa): Eine Lösung von 15.5 g VIIIa in 80 ccm Eisessig wurde unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser innerhalb 45 Min. mit 8.0 g Zinkstaub in kleinen Portionen versetzt, so daß die Temperatur nicht über  $10^\circ$  stieg. Nach 20 Min. Rühren bei  $8^\circ$  wurde mit Wasser verdünnt, der restliche Zinkstaub abfiltriert und ausgeäthert. Die Destillation ergab: 1.5 g Vorlauf vom Sdp.<sub>12</sub>  $64-99^\circ$ , 0.3 g vom Sdp.<sub>12</sub>  $112-122^\circ$  ( $n_D^{20}$  1.5558) (vermutlich  $C_5H_2Cl_6$  VI bzw. IX) und 7.9 g Hexachlor-pentadien-(1.4)-ol-(3) (IV) vom Sdp.<sub>12</sub>  $142-146^\circ$ . Schmp.  $53.5^\circ$ .

Ein ähnlicher Ansatz in ca. 90-proz. Ameisensäure bei  $-10^\circ$  ergab: neben unscharf siedenden Vorläufen 4.2 g Hexachlor-pentadien-(1.4)-ol-(3) (IV) vom Sdp.<sub>12</sub>  $142-147^\circ$ .

Absorptionsspektren: Die UV-Spektren wurden mit dem Beckman-Quarz-Spektrophotometer DU in  $4.5 \cdot 10^{-5}$  m n-Heptanlösung gemessen.

## 248. Kurt Alder und Franz Heinz Flock: Über die präparative Darstellung der isomeren Cyclopentenone und einiger vom Cyclopenten abgeleiteter Verbindungen aus Cyclopentadien

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rh.]

(Eingegangen am 3. April 1956)

Es werden Methoden zur Darstellung von  $\Delta^{2,2}$ -Dicyclopentenyl-äther, Cyclopenten-(1)-on-(3), Cyclopenten-(1)-ol-(3) und dessen Acetat beschrieben. Ferner wird eine Bildungsweise des bisher unbekannten Cyclopenten-(1)-ons-(4) aufgezeigt.

Zur Darstellung von Cyclopenten-(1)-on-(3) (III) wurden bisher Wege, die vom Cyclopentanon ausgingen, bevorzugt<sup>1-3)</sup>. Den einzig präparativ brauchbaren unter ihnen haben kürzlich H.-W. Wanzlick und Mitarbb.<sup>7)</sup> angegeben.

<sup>1)</sup> M. Godchot u. F. Taboury, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **156**, 332 [1913].

<sup>2)</sup> E. Dane u. K. Eder, Liebigs Ann. Chem. **539**, 207 [1939].

<sup>3)</sup> E. J. Carey u. K. Osugi, Pharmac. Bull. **1**, 99 [1953].

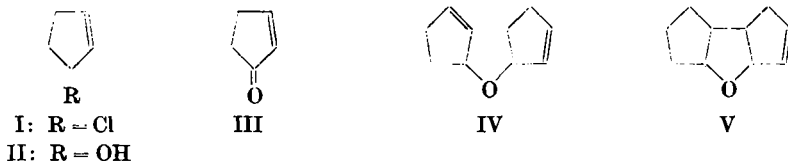
<sup>4)</sup> M. Mousseron, R. Jacquier u. A. Fontaine, Bull. Soc. chim. France **1952**, 767.

<sup>5)</sup> W. Treibs, G. Franke, G. Leichsenring u. H. Röder, Chem. Ber. **86**, 616 [1953]. <sup>6)</sup> E. R. Johnson u. W. D. Walters, J. Amer. chem. Soc. **76**, 6266 [1954].

<sup>7)</sup> H.-W. Wanzlick, G. Gollmer u. H. Miltz, Chem. Ber. **88**, 69 [1955].

<sup>8)</sup> H. Adkins u. S. H. Watkins, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2184 [1951].

Wir haben versucht, das Cyclopenten-(1)-on-(3) vom Cyclopentadien aus über das leicht erhältliche 3-Chlor-cyclopenten-(1) (I) zugänglich zu machen und sind dabei zu zwei Verfahren gelangt, die das erwähnte Keton III in großen Mengen liefern. Bei diesen Versuchen konnten wir überdies einige bisher schwer zu erhaltende Cyclopenten-Derivate in guten Ausbeuten darstellen:



Das 3-Chlor-cyclopenten-(1) wurde erstmalig von G. Kraemer und A. Spilker<sup>9)</sup> aus Cyclopentadien und gasförmigem Chlorwasserstoff dargestellt und hat in der Folgezeit namentlich durch Reaktion mit Organo-Metall-Verbindungen des öfteren zur Einführung des Cyclopentenyl-Restes in andere Systeme gedient. S. David, G. Dupont und C. Paquet<sup>10)</sup> erhielten bei einem Versuch, I zu hydrolysieren, neben wenig Cyclopenten-(1)-ol-(3) (II) und  $\Delta^{2,2'}$ -Dicyclopentyl-äther (IV) viel hochsiedendes Material unbestimmter Art.

Wir haben gefunden, daß die Hydrolyse des Cyclopentenylchlorids den Alkohol II in sehr guten Ausbeuten liefert, wenn die Verseifung des durch Destillation i. Vak. von der überschüssigen Salzsäure befreiten Chlorids mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung durchgeführt wird. Der Äther IV wird dagegen zum Hauptprodukt, wenn rohes HCl-haltiges Cyclopentenylchlorid mit wenig Natriumcarbonat-Lösung verrührt wird. Er entsteht auch aus dem Alkohol II in fast quantitativer Ausbeute durch Vermischen mit wenig konz. Salzsäure. Die Konstitution des Äthers IV wird durch seine Hydrierung zum Dicyclopentyl-äther festgelegt, der sich mit konz. Bromwasserstoffsäure in guter Ausbeute zum Cyclopentylbromid aufspaltet. Durch Pyrolyse (bei 520°) zerfällt der Dicyclopentyl-äther (IV) in der für Allyl-äther typischen Weise<sup>11)</sup> zu Cyclopenten und Cyclopenten-(1)-on-(3). Als Nebenprodukt dieser Pyrolyse tritt ein mit dem Äther IV isomerer Stoff V auf, der ebenfalls die Eigenschaften eines Äthers zeigt und der schon nach der Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff gesättigt ist. Er unterscheidet sich durch seine größere Dichte und seinen pfefferminzartigen Geruch von dem Ausgangsäther IV. Wir schreiben ihm die Konstitution V zu.

In diesem Zusammenhang ist noch eine dritte, mit den beiden Äthern IV und V isomere Verbindung zu erwähnen, die beim Verrühren von monomerem Cyclopentadien mit kalter halbkonz. Salzsäure in guter Ausbeute entsteht. Sie wird wie jene von ätherischer Methyl-magnesiumbromid-Lösung nicht verändert; der Sauerstoff ist also offenbar auch in diesem Falle ätherartig gebunden. Durch Wasserstoff in Gegenwart von Platin werden zwei Doppelbindungen hydriert. Der um 15° höhere Siedepunkt und eine

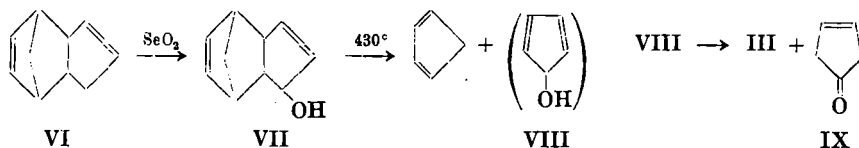
<sup>9)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 552 [1896]. <sup>10)</sup> Bull. Soc. chim. France [5] **11**, 561 [1944].

<sup>11)</sup> Amer. Pat. 2309576 [1941], Shell Develop., Erf.: W. B. Converse; C. A. **37**, 3767 [1943]; Methoden der organ. Chemie (Houben Weyl), 4. Aufl., Bd. VII, Teil 1, S. 192; Thieme Verlag, Stuttgart 1954.

deutlich geringere Dichte unterscheiden den im Geruch an Citrus-Früchte erinnernden Äther von den Isomeren IV und V. Seine Konstitution ist z. Zt. noch Gegenstand der Untersuchung.

Die Oxydation des 3-Chlor-cyclopentens-(1) (I) zum Cyclopenten-(1)-on-(3) (III) ist in einer Stufe durchzuführen, wenn man das reine Cyclopentenylchlorid in eine Lösung von Natriumdichromat in Wasser einfließen läßt. Man erhält so nach dem Zersetzen des Chrom-Komplexes mit Säuren durch Ausäthern Cyclopenten-(1)-on-(3) in Ausbeuten zwischen 60 und 70 %. Das ungesättigte Keton III nimmt bei der katalytischen Hydrierung die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff auf und geht dabei quantitativ in Cyclopentanon über, das durch sein Semicarbazon und die gelbe Dibenzal-Verbindung identifiziert wird. Die für eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyl-Verbindung zu erwartende starke Absorption im ultravioletten Bereich zeigt bei  $\lambda_{\max} = 361, 348, 333$  und  $319 \text{ m}\mu$  vier ausgeprägte Maxima ( $\log \epsilon = 1.85; 2.28; 2.43; 2.39$ ). Auch der relativ hohe Siedepunkt und der stechende Geruch des Ketons III sind auf die Konjugation der Oxogruppe mit der Doppelbindung zurückzuführen.

Ein weiterer Weg vom Cyclopentadien zum Cyclopenten-(1)-on-(3) (III) führt über den Alkohol VII, der, wie vor kurzem von uns gefunden wurde<sup>12</sup>), durch Oxydation des Dicyclopentadiens (VI) mit Selendioxyd zugänglich ist. Bei seinem durch Erhitzen herbeizuführenden „Retro-Dien-Zerfall“ entsteht neben Cyclopentadien das Cyclopenten-(1)-on-(3) (III), letzteres zweifellos als Umlagerungsprodukt des primär gebildeten Cyclopentadienols (VIII).



Erfolgt die Cracking des Alkohols VII in Gegenwart von Pd-Kohle, so erhält man neben dem Cyclopenten-(1)-on-(3) (III) in etwa 20-proz. Ausbeute das diesem isomere, bisher unbekannte Cyclopenten-(1)-on-(4) (IX), das sich durch seinen wesentlich tieferen Siedepunkt von dem zuerst genannten leicht trennen läßt. Wie dieses nimmt es bei der katalytischen Hydrierung 1 Mol. Wasserstoff auf und bildet dabei Cyclopentanon, das, wie oben, durch sein Semicarbazon und die Dibenzal-Verbindung charakterisiert wurde. Die Ultraviolett-Absorption des neuen Ketons ist verhältnismäßig schwach und liegt in dem für cyclische Ketone charakteristischen Bereich ( $\lambda_{\max} = 299, 288, 278 \text{ m}\mu$ ;  $\log \epsilon = 1.02; 1.05; 1.00$ ). Die beiden Ketone III und IX unterscheiden sich auch durch ihr IR-Spektrum.  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$   $1608 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$   $1755 \text{ cm}^{-1}$  für III;  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$   $1586 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$   $1702 \text{ cm}^{-1}$  für IX.

Im Gegensatz zu Cyclopenten-(1)-on-(3) reagiert Cyclopenten-(1)-on-(4) sehr leicht mit Semicarbazid-acetat-Lösung, während beim Versuch einer alkalischen Kondensation mit Benzaldehyd Verharzung eintritt. Die saure Kon-

<sup>12)</sup> K. Alder u. F. H. Flock, Chem. Ber. 87, 1916 [1954].

densation führt dagegen zur gelben Dibenzal-Verbindung, die von H.-W. Wanzlick durch Selenioxyd-Dehydrierung<sup>13)</sup> von Dibenzal-cyclopentanon und bezeichnenderweise auch bei der sauren Kondensation des Cyclopenten-(1)-ons-(3) mit Benzaldehyd<sup>7)</sup> erhalten wurde.

Die Bildung des Ketons IX erfolgt offenbar im Augenblick des Retro-Dien-Zerfalles; denn Cyclopenten-(1)-on-(3) (III) läßt sich unter den gleichen Bedingungen weder allein noch im Gemisch mit Cyclopentadien isomerisieren.

Die leichte Zugänglichkeit der in dieser Mitteilung beschriebenen Verbindungen regt dazu an, sie mehr als bisher zu Synthesen heranzuziehen. Einige besonders naheliegende Aufgaben dieser Art, u. a. ihre Überführung in bislang schwer zugängliche Homologe und Abkömmlinge des Cyclopentadiens, haben wir bereits durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Arbeiten werden in Kürze publiziert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Förderung dieser Untersuchung zu großem Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche

3-Chlor-cyclopenten-(1) (I)<sup>14)</sup>: In 560 ccm (7 Mol) frisch destilliertes Cyclopentadien wird unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung bis zu einer Volumenzunahme um 90–95 ccm ein lebhafter Strom trockenen Chlorwasserstoffs eingeleitet (Meßzylinder als Reaktionsgefäß). Das so dargestellte rohe Cyclopentenylchlorid enthält noch freie Salzsäure, die durch Vak.-Destillation entfernt wird. Bei einem Druck von 20 Torr, der durch die Salzsäure-Entbindung erst nach einiger Zeit erreicht wird, destilliert das Chlorid I bei etwa 30° (Eis-Kochsalzkühlung der Vorlage). Ausb. 80–90% d. Theorie.

Cyclopenten-(1)-ol-(3) (II): Zur Verseifung läßt man 510 g I im Verlaufe von 1–2 Stdn. unter intensivem Rühren in eine eiskalte Aufschwemmung von 450 g Natriumhydrogencarbonat in 2 l Wasser eintropfen. Das Reaktionsgemisch wird noch 1 Stde. turbinert, dann sättigt man die wäßr. Phase mit Kochsalz, trennt die obere ölige Schicht ab und zieht die Salzlösung mehrmals mit Äther aus. Die fraktionierte Destillation der mit dem zuerst abgetrennten Cyclopentenol vereinigten Ätherextrakte ergibt 370 g an reinem Alkohol II, d. i. 88% d. Theorie. Der Siedepunkt liegt, wie auch S. David und Mitarbb.<sup>10)</sup> fanden, bei 52°/12 Torr;  $d_4^{20}$  0.9815,  $n_D^{20}$  1.4717.

$C_5H_8O$  (84.1) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.20, 71.18 H 9.56, 9.87

Cyclopenten-(1)-on-(3) (III): 510 g (5 Mol) des destillierten Chlorids I läßt man langsam am Rührerschaft entlang in eine Auflösung von 600 g  $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$  in 2 l Wasser einlaufen, wobei die Innentemperatur durch Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung unter 0° gehalten wird. Sehr intensives Turbinieren ist wichtig, um die Bildung von Dicyclopentenyl-äther zu unterdrücken. Nach der Zugabe des Chlorids zersetzt man den teilweise kristallin abgeschiedenen Chrom-Komplex des Ketons ebenfalls unter Kühlung durch vorsichtiges Zufügen von 1 l 50-proz. Schwefelsäure. Die Reaktionsmischung wird anschließend mit Kochsalz gesättigt, zunächst dreimal mit je 500 ccm Äther ausgezogen und nach etwa 5–8 Stdn. erschöpfend extrahiert. (Bei Verwendung eines Flüssigkeits-extraktors legt man zur Entsäuerung im Destillationskolben etwas Natriumhydrogencarbonat und einige ccm Wasser vor.) Die entsäuerten und mit Calciumchlorid getrockneten Ätherauszüge ergeben nach fraktionierter Destillation über eine Kolonne 250 bis 280 g an reinem Cyclopenten-(1)-on-(3) vom Sdp.<sub>11</sub> 42°, d. i. 60–68% d. Th. auf Cyclopentenylchlorid bezogen.  $d_4^{20}$  1.009,  $n_D^{20}$  1.4814 (Lit.<sup>7)</sup>  $d_4^{20}$  1.004,  $n_D^{20}$  1.4805).

$C_5H_6O$  (82.1) Ber. C 73.15 H 7.37 Gef. C 72.82, 73.09 H 7.37, 7.28

3-Acetoxy-cyclopenten-(1): Rohes, wie oben bereitetes, Cyclopentenylchlorid I wird in eine Aufschwemmung von feingepulvertem wasserfreiem Natriumacetat in Eisessig unter Eiskühlung eingerührt. Man turbinert noch weitere 3 Stdn. und saugt

<sup>13)</sup> H.-W. Wanzlick, Chem. Ber. 86, 41 [1953]. <sup>14)</sup> Siehe auch Org. Syntheses 32, 41.

dann vom ausgeschiedenen Kochsalz scharf ab. Das Filtrat wird über eine gut wirkende Kolonne i. Vak. fraktioniert. Das reine Acetat von II siedet bei 48°/11 Torr;  $d_4^{20}$  1.007,  $n_D^{20}$  1.4488. Ausb. etwa 80% d. Theorie.

[Cyclopenten-(1)-yl-(3)]-methyl-äther: Das rohe Cyclopentenylchlorid läßt man unter Rühren in eine gekühlte Aufschwemmung von Natriumhydrogencarbonat in Methanol eintropfen, saugt nach einiger Zeit das Kochsalz ab und destilliert das Lösungsmittel über eine Kolonne ab. Sdp.<sub>760</sub> 108°.  $d_4^{20}$  0.899,  $n_D^{20}$  1.4393.

$\Delta^{2,2'}$ -Dicyclopentenyl-äther (IV): 10 ccm konz. Salzsäure werden in 420 g Cyclopenten-(1)-ol-(3) gelöst. Nach einigen Stunden hat sich eine wäßrige Schicht abgesetzt. Diese wird abgetrennt und das ölige Reaktionsprodukt i. Vak. über etwas Natriumhydrogencarbonat destilliert. Ein geringer Vorlauf besteht aus Wasser und nicht umgesetztem Cyclopentenol (II) (Sdp.<sub>11</sub> 48°). Die Hauptfraktion geht bei 81°/11 Torr als farblose Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch über (Ausbeute fast quantitativ). Sie wird bei Zimmertemperatur von Grignard-Reagenzien nicht verändert. Der Äther IV entsteht auch als Hauptprodukt, wenn rohes Cyclopentenylchlorid I in wenig konz. Natriumcarbonat-Lösung verseift wird. Zur Analyse wird die Verbindung über eine Drehbandkolonne destilliert.  $d_4^{20}$  0.972,  $n_D^{20}$  1.4898, Sdp.<sub>12</sub> 85° (Lit.<sup>10</sup>)  $d_4^{14.5}$  0.977,  $n_D^{15.5}$  1.4954, Sdp.<sub>12</sub> 86–88°).

$C_{10}H_{14}O$  (150.2) Ber. C 79.95 H 9.39 Gef. C 80.30, 80.06 H 9.47, 9.38

Dicyclopentyl-äther: 30 g des Äthers IV werden in 150 ccm Essigester mit Platindioxyd in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Nach Aufnahme der für zwei Doppelbindungen berechneten Menge kommt die Gasabsorption zum Stillstand. Der hydrierte Äther siedet bei 80°/13 Torr.  $d_4^{20}$  0.927,  $n_D^{20}$  1.4619.

$C_{10}H_{16}O$  (154.2) Ber. C 77.86 H 11.76 Gef. C 78.20, 78.11 H 11.71, 11.88

Spaltung des Dicyclopentyl-äthers: 15 g Dicyclopentyl-äther in 15 ccm Eisessig werden mit 50 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure versetzt. Die homogene Mischung wird 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dabei scheidet sich eine zweite spezifisch leichtere und tiefgefärbte flüssige Phase ab. Nach Abkühlen wird mit Wasser verdünnt und ausgeäthert, der Ätherextrakt entsäuert, getrocknet und fraktioniert. Er enthält 17 g Cyclopentylbromid (etwa 60% d. Th.); Sdp.<sub>11</sub> 28°.  $d_4^{20}$  1.384,  $n_D^{20}$  1.4890 (Lit.<sup>15</sup>)  $d_4^{20}$  1.390,  $n_D^{20}$  1.4882).

Pyrolyse des  $\Delta^{2,2'}$ -Dicyclopentenyl-äthers (IV): 300 g IV läßt man in einer unter 11 Torr gehaltene, mit Asbestkordel gefüllte und auf 500–520° geheizte Pyrexglas-Röhre eintropfen, fängt das Pyrolysat in einer mit Aceton-Trockeneis-Mischung gekühlten Vorlage auf und fraktioniert anschließend. Der Vorlauf (40–45°/760 Torr, rd. 100 g) besteht hauptsächlich aus Cyclopenten und wenig Cyclopentadien. Zur Dimerisation des letzteren wird die Fraktion 48 Stdn. unter Rückfluß gekocht und dann nach Zugabe von etwas Maleinsäure-anhydrid destilliert. Sdp.<sub>770</sub> 44.5°.  $d_4^{20}$  0.772,  $n_D^{20}$  1.4228.

Die Mittelfraktion (125 g) siedet bei 42°/11 Torr und stellt fast einheitliches Cyclopenten-(1)-on-(3) (III) vor.  $d_4^{20}$  1.012,  $n_D^{20}$  1.4820.

Hydrierung des Cyclopenten-(1)-ons-(3) (III): In Gegenwart von fein vertheiltem Platin nimmt das Keton III die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff auf und ergibt dann mit Semicarbazid-acetat-Lösung unter Erwärmung ein Semicarbazon vom Schmp. 210°, das mit Cyclopentanon-semicarbazon keine Schmelzpunktsdepression ergibt. Ebenso erweist sich die aus dem hydrierten Keton mit der doppelt-molaren Menge Benzaldehyd in methanolischer KOH leicht erhaltliche gelbe Dibenzal-Verbindung vom Schmp. 189° durch die Mischprobe identisch mit Dibenzal-cyclopentanon.

Isomerer Äther (V): Der Nachlauf des Pyrolysates von IV (Sdp.<sub>11</sub> 80–85°, etwa 70 g) enthält neben unverändertem Ausgangsmaterial (Sdp.<sub>11</sub> 81°) eine diesem isomere Substanz V, die ebenfalls gegen Grignard-Reagenzien bei Zimmertemperatur beständig ist und einen dem Ausgangsäther ähnlichen aber intensiveren pfefferminzartigen Geruch

<sup>15</sup>) C. R. Noller u. R. Adams, J. Amer. chem. Soc. 48, 1094 [1926].

hat (Sdp.<sub>11</sub> 84°). Die Trennung der beiden Isomeren gelingt auch durch Destillation über eine Drehbandkolonne nicht vollständig.  $d_4^{20}$  1.011,  $n_D^{20}$  1.4976.

$C_{10}H_{14}O$  (150.2) Ber. C 79.95 H 9.39 Gef. C 79.99, 80.11 H 9.30, 9.31

Hydrierung des Äthers V: V nimmt, in der dreifachen Menge Essigester gelöst, in Gegenwart von feinverteiltem Platin etwas mehr als die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff auf. Die Fraktionierung über eine Drehbandkolonne ergibt einen Vorlauf (Sdp.<sub>13</sub> 80°) von Dicyclopentyl-äther und einen Hauptlauf (Sdp.<sub>13</sub> 90°) des hydrierten Isomeren, das nur 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen hat. Beide Fraktionen sind gegen Kaliumpermanganat in Aceton gesättigt.  $d_4^{20}$  1.014,  $n_D^{20}$  1.4904.

$C_{10}H_{16}O$  (152.2) Ber. C 78.89 H 10.59 Gef. C 78.80, 78.92 H 10.46, 10.50

Dritter isomerer Äther  $C_{10}H_{14}O$ : 400 ccm (5 Mol) frisch monomerisiertes Cyclopentadien läßt man im Verlaufe einer Stunde unter intensivem Rühren in 800 ccm gut mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlte 20–30-proz. Salzsäure eintropfen und turbinert das Reaktionsgemisch noch weitere 5–7 Stdn. lebhaft. Dann trennt man die obere ölige Schicht ab und entsäuert zunächst mit Natriumcarbonat-Lösung. Das so vorbehandelte Reaktionsprodukt hält auch nach dem Verdünnen mit Diäthyläther eine große Menge Salzsäure zurück. Man erhält es säurefrei, wenn man es einige Zeit mit einer methanolischen Aufschwemmung von feingepulvertem Natriumhydrogencarbonat verrührt. Nach dem Absaugen der anorganischen Salze und dem Abdestillieren des Lösungsmittels siedet die bei Zimmertemperatur gegen Grignard-Reagenzien beständige Hauptfraktion bei 97°/13 Torr. Ausb. 60–70% d. Th.;  $d_4^{20}$  0.959,  $n_D^{20}$  1.4884.

$C_{10}H_{14}O$  (150.2) Ber. C 79.95 H 9.39 Gef. C 80.29, 80.05 H 9.50, 9.41

Bei der Hydrierung nimmt der Äther in Gegenwart von Platin die für zwei Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff auf. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels siedet der gegenüber Kaliumpermanganat in Aceton beständige Äther bei 101°/13 Torr.  $d_4^{20}$  0.923,  $n_D^{20}$  1.4654.

$C_{10}H_{18}O$  (154.2) Ber. C 77.86 H 11.76 Gef. C 78.16 H 11.95, 11.84

Pyrolyse des Alkohols VII: Den Alkohol läßt man in eine unter dem Vakuum einer Wasserstrahlpumpe stehende Pyrexglas-Röhre eintropfen, die mit Asbestkordel gefüllt und auf 450–480° geheizt ist, fängt das Pyrolysats in einer mit Aceton-Trockeneis gekühlten Vorlage auf und fraktioniert nach Abschluß der Reaktion. Die erste Fraktion siedet bei 40–42°/760 Torr und stellt reines Cyclopentadien vor. Die zweite Fraktion destilliert bei 42°/11 Torr und besteht aus Cyclopenten-(1)-on-(3) (III). Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.  $d_4^{20}$  1.012,  $n_D^{20}$  1.4810.

Pyrolyse des Alkohols VII über Pd-Kohle; Cyclopenten-(1)-on-(4) (IX): Die Füllung des Pyrolyserohres besteht aus Asbestschnur, auf die vorher durch Schütteln mit pulverförmiger 10-proz. Pd-Kohle dieser Katalysator aufgebracht wurde. Bei der Pyrolyse wird wie oben verfahren. Auch in diesem Falle besteht die erste Fraktion des Pyrolysates aus Cyclopentadien. Die zweite Fraktion, deren Hauptmenge wieder Cyclopenten-(1)-on-(3) ist, hat bei etwa 25°/13 Torr einen Vorlauf von Cyclopenten-(1)-on-(4) (IX), der etwa 20% der Gesamtfraktion ausmacht. Das Keton IX wird durch Destillation über eine Drehbandkolonne rein erhalten (Sdp.<sub>40</sub> 41°).  $d_4^{20}$  0.991,  $n_D^{20}$  1.4536.

$C_7H_6O$  (84.1) Ber. C 73.15 H 7.37 Gef. C 73.05, 72.78 H 7.62, 7.56

Mit Semicarbazid-acetat-Lösung bildet das Cyclopenten-(1)-on-(4) augenblicklich ein Semicarbazon vom Schmp. 182°.

$C_7H_6ON_2$  (139.2) Ber. C 51.78 H 6.52 N 30.20

Gef. C 51.83, 51.59 H 6.75, 6.83 N 29.81

Bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin geht das Keton IX nach Aufnahme der für eine Doppelbindung berechneten Menge Wasserstoff in Cyclopentanon über, das wie oben als Semicarbazon und als Dibenzal-Verbindung identifiziert wurde. Cyclopenten-(1)-on-(4) verharzt beim Versuch einer alkalischen Kondensation mit Benzaldehyd. Mit Eisessig/Schwefelsäure bildet sich dagegen das von H.-W. Wanzlick<sup>7)</sup> auf diesem Wege auch aus Cyclopenten-(1)-on-(3) erhaltene Dibenzal-cyclopenten-(1)-on-(4) vom Schmp. 150°. Ausbeute etwa 30%.