

10. *Carbobenzoxy-decakis-ε-aminocapronsäure-benzylester (IVb, n = 10)*: 14.7 g *II* wurden über das gemischte Anhydrid mit einer 70° warmen Lösung von 9.3 g *VI*, n = 7, in 200 ccm feuchtem Dimethylformamid umgesetzt und wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 7 g (51 % d. Th.) vom Schmp. 206°. Zur Analyse wurde aus 600 ccm etwas Eisessig enthaltendem Alkohol umkristallisiert.

$C_{75}H_{124}N_{10}O_{13}$ (1373.7) Ber. C 65.56 H 9.10 N 10.20 Gef. C 65.32 H 9.37 N 10.27

HANS-WERNER WANZLICK und OSWALD WOLF

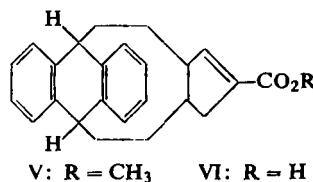
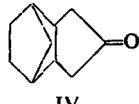
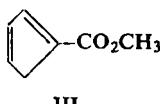
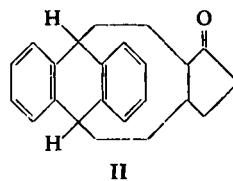
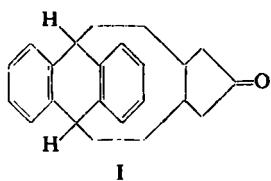
Anthracen-Addukte der Cyclopentenone

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 20. April 1959)

Die Darstellung der Cyclopentenon-Anthracen-Addukte I und II wird beschrieben.

Das Keton I, mit dessen Hilfe wir das inzwischen von K. ALDER und F. H. FLOCK¹⁾ erhaltene Cyclopenten-(1)-on-(4) zugänglich machen wollten, wurde — ausgehend vom Cyclopentadiencarbonsäure-methylester²⁾ — dargestellt. Nach K. ALDER und Mitarbeiter³⁾ kommt diesem die Konstitution III zu. Der Beweis gründet sich auf die Tatsache, daß die Umwandlung des Dienadduktes aus III und Cyclopentadien in das Keton IV gelingt.



Zur Darstellung von I konnten wir im wesentlichen analog vorgehen. Diensynthese von III mit Anthracen und Verseifung des nicht isolierten Esters V ergab die Säure VI, die sich nach CURTIUS-OESTERLIN zum Keton I abbauen ließ.

¹⁾ Chem. Ber. 89, 1732 [1956].

²⁾ J. THIELE, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 68 [1901].

³⁾ K. ALDER, F. H. FLOCK, A. HAUSWEILER und R. REEBER, Chem. Ber. 87, 1752 [1954].

Während IV leicht eine Dibenzalverbindung³⁾ gab, hatten Kondensationsversuche von I mit Benzaldehyd bislang keinen Erfolg; es kam lediglich zur Bildung aldolartiger, uneinheitlicher Produkte. Modellbetrachtungen machen diese Komplikation verständlich. Der Nachweis der Gruppierung —CH₂—CO—CH₂— nach K. TÄUFEL, H. THALER und O. BAUER⁴⁾ gelingt dagegen. Auch konnte durch Wägung des Kondensationsproduktes mit Salicylaldehyd gezeigt werden, daß beide Methylengruppen reagiert haben.

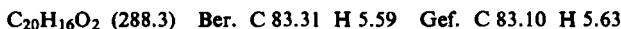
Der im ganzen etwas unbefriedigende Konstitutionsbeweis ließ es wünschenswert erscheinen, das isomere Keton II auf eindeutigem Wege darzustellen. Das gelang — wie zu erwarten — durch Diensynthese von Anthracen mit Cyclopenten-(1)-on-(3). Das Keton II, von I eindeutig verschieden, gibt leicht die zu erwartende Monobenzalverbindung.

Orientierende Versuche, durch thermische Spaltung von I zum Cyclopenten-(1)-on-(4)¹⁾ zu gelangen, verliefen insofern negativ, als dabei Isomerisierung zum „gewöhnlichen“ Cyclopenten-(1)-on-(3) eintrat. — Das Keton II soll zur Synthese schwer zugänglicher Cyclopentanderivate benutzt werden.

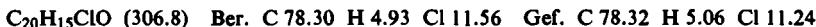
Den Herren Professoren F. NERDEL, H. SCHEIBLER und F. WEYGAND sowie der SCHERING AG. danken wir auch an dieser Stelle für freundliches Interesse und erfahrene Hilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Säure VI: Ein Gemisch von 10 g (dimerem) *Ester III*, 65 g *Anthracen*, 60 ccm Diphenyläther und 0.5 g Hydrochinon wurde 8 Stdn. unter Stickstoff auf 165–175° erhitzt. Man löste die Reaktionsmischung in 200 ccm siedendem Benzol, kühlte ab, filtrierte vom auskristallisierten Anthracen, verdampfte das Benzol und kochte den zähen Rückstand mehrere Stdn. mit überschüss. methanolischer Kalilauge (400 ccm Methanol). Durch Zusatz von 2 l Wasser, Filtration und Ansäuern des Filtrats mit verd. Salzsäure erhielt man ca. 22 g Rohsäure. Reinausbeute an VI nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig 10.5 g (44.5 % d. Th.) Nadeln vom Schmp. ca. 250° (Zers.).



Das *Säurechlorid* wurde aus VI durch 1 stdg. Erhitzen mit überschüss. *Thionylchlorid* in über 90-proz. Ausbeute erhalten. Farblose Kristalle (aus Ligroin), Schmp. 166°.



Keton I: Einer Lösung von 7 g des *Säurechlorids* von VI in 130 ccm Aceton ließ man bei –10° unter starkem Rühren eine Lösung von 1.95 g Natriumazid in 7.8 ccm Wasser zu tropfen. Bei –5° wurde noch 45 Min. gerührt und dann das *Säureazid* durch Zugabe von Eiswasser ausgefällt. Nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen im Exsikkator (6.73 g) wurde es in 60 ccm trockenem Xylool unter Stickstoff bei 80–100° zersetzt (3 Stdn.). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. blieben 6.33 g rohes *Isocyanat* zurück, das durch 1 stdg. Kochen unter Rückfluß in einer Mischung von 30 ccm Eisessig, 15 ccm konz. Salzsäure und 15 ccm Wasser verseift wurde. Die heiß filtrierte Lösung schied schnell das *Keton I* aus. Reinausbeute 2 g (34 % d. Th.). Feine Nadeln (aus Methanol), Schmp. 185°.



⁴⁾ Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 2, S. 440, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1953.

2.4-Dinitrophenylhydrazon von I: Orangefarbene Kristalle (aus Methanol), Schmp. ca. 242° (Zers.).



Kondensation von I mit Salicylaldehyd: In eine Lösung von 100 mg Keton I und 500 mg Salicylaldehyd in 5 ccm Eisessig wurde bei 0° trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Die sich schnell rot färbende Lösung blieb über Nacht stehen und wurde dann in Wasser gegossen, wobei das Kondensationsprodukt ausfiel. Nach gründlichem Waschen mit Wasser und Trocknen wurden 170 mg eines gelbbraunen Pulvers erhalten. Theoret. Ausbeute bei Bildung a) der Disalicylalverbindung: 180 mg, b) des „Spiroketals“⁵⁾: 173 mg.

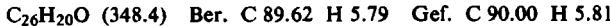
Keton II: Eine Mischung aus 14 g frisch dest. Cyclopenten-(1)-on-(3)⁶⁾, 60 g Anthracen und 0.5 g Hydrochinon wurde unter Stickstoff 6 Stdn. auf 170–180° erhitzt. Durch Auflösen in heißem Benzol und Abkühlen wurden 39 g Anthracen zurückgewonnen. Das Filtrat wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand in 300 ccm Methanol und 25 ccm Eisessig gelöst. Nach Zugabe von 24 g Girard-Reagenz P kochte man 1 Stde. unter Rückfluß. Eingießen in 1.5 l Eiswasser, teilweise Neutralisierung der Essigsäure mit Natriumcarbonat, Ausschütteln mit Äther und Zersetzung der in der währ. Phase gelösten II-Girard-Verbindung mit verd. Schwefelsäure ergab das Keton II. Reinausbeute 25 g (56 % d. Th.). Feine Nadeln (aus Methanol), Schmp. 194°, Misch-Schmp. mit Keton I (Schmp. 185°) ca. 150 bis 155°.



2.4-Dinitrophenylhydrazon von II: Gelbe Kristalle (aus Eisessig), Schmp. 245–248° (Zers.).



Die Monobenzalverbindung wurde durch Kondensation von II mit Benzaldehyd in Methanol mittels Kalilauge bei Raumtemperatur erhalten. Blaßgelbe Kristalle (aus Methanol), Schmp. 184°.



⁵⁾ Vgl. S. RUHEMANN und S. I. LEVY, J. chem. Soc. [London] 103, 562 [1913].

⁶⁾ H.-W. WANZLICK, G. GOLLMER und H. MILZ, Chem. Ber. 88, 69 [1955].