

cis-Tetramethylen-1,2-dicarbonsäure, Schmp. 137<sup>0</sup>, entsteht aus der Tetracarbonsäure. Anhydrid Schmp. 77<sup>0</sup>, Sdep. 271<sup>0</sup> (B. 26, 2243). Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 190<sup>0</sup> entsteht die trans-Säure vom Schmp. 131<sup>0</sup> (B. 27, R. 734).

Tetramethylen-1,3-dicarbonsäure s. A. 256, 198.

Diacetyltetramethyleadcarbonylsäureester entsteht nach Methode 5) S. 5 (B. 19, 2048).

Tetramethylen-1,2-tetracarbonsäure schmilzt bei 145–150<sup>0</sup>, wobei sie in die cis-1,2-Dicarbonsäure übergeht. Ihr Ester entsteht nach Methode 5) S. 5.

### C. Pentacarboeyclische Verbindungen.

Die Zahl der bekannten pentacarboeyclischen Verbindungen ist weit grösser als die der tri- und tetracarboeyclischen Verbindungen, sie leiten sich theils vom Cyclopentan oder Pentamethylen, theils vom Cyclopenten ab. Cyclopentan und Abkömmlinge desselben hat man nicht nur nach den ringsynthetischen Methoden 1), 3), 4), 5) und 6) S. 4 u. 5 erhalten, sondern auch aus hexacarboeyclischen Ringorthodiketonen durch intramolekulare Atomverschiebung, wie Benzilsäure aus Benzil (I, 46), s. u. Chlordiketopentamethylen. Wir werden der letzteren Reaction bei dem Abbau aromatischer Substanzen (S. 28, 29) wieder begegnen. Ferner sind aus dem Hexaoxybenzol merkwürdige Pentamethylenabkömmlinge erhalten worden: die Krokonsäure und die Leukonsäure, die später bei dem Hexaoxybenzol abgehandelt werden.

Der Campher, der sich leicht in aromatische Substanzen umwandeln lässt und wahrscheinlich als Abkömmling des noch un-

bekanntem Kohlenwasserstoffs  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad | \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad | \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$  zu betrachten ist, liefert

bei verschiedenen Reactionen Pentamethylenderivate, z. B. das Campherphoron und die Camphersäure. Der Campher und seine cyclischen Umwandlungsproducte werden erst im Anschluss an die Terpene bei den hydroaromatischen Verbindungen nach den Benzolderivaten abgehandelt.

1. Kohlenwasserstoffe. Pentamethylen, *R-Penten*, [*Cyclo-Pentan*]  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad | \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad | \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$ , Sdep. 50<sup>0</sup>, aus Pentamethylenjodür durch Reduction. Methylpentamethylen, Sdep. 70<sup>0</sup>, aus 1,5-Dibrom-n-hexan. [1,2-Methylethylcyclopentan], Sdep. 124<sup>0</sup>.

[Cyclopenten]  $\begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad | \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad | \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$ , Sdep. 45<sup>0</sup>, aus Pentamethylenjodür mit Kali (A. 275, 331), [Perchlorcyclopenten] C<sub>5</sub>Cl<sub>8</sub>, Schmp. 41<sup>0</sup>, Sdep. 283<sup>0</sup>, aus [Perchlor-ketocyclopentenon] mit PCl<sub>5</sub> (B. 23, 2214). [Methylcyclopenten]  $\begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad | \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad | \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$ , Sdep. 70<sup>0</sup>, aus [3-Methylcyclopentanol] mit ZnCl<sub>2</sub> (B. 26, 775), liefert bei der Oxydation α-Methylglutarsäure (I, 444).

2. **Alkohole.** [Cyclopentanol]  $C_5H_9.OH$ , Sdep. 139°. Bromür Sdep. 137°; Jodür Sdep. 164°; Amin Sdep. 107° (A. 275, 322). [3-Methylecyclopentanol]  $HO.CH < \begin{matrix} CH_2-CHCH_3 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$ , Sdep. 49° (12 mm). Amin Sdep. 42° (12 mm) (B. 25, 3519; 26, 775). Beide Alkohole wurden durch Reduction der entsprechenden Ketone erhalten. [2-Methylecyclopentanol]  $HO.CH < \begin{matrix} CH(CH_3).CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$ , Sdep. 148°, aus [Methylecyclopentenon] (s. u.).

3. **Ketone.** Die aus adipinsäurem und  $\beta$ -methyladipinsäurem Calcium (I, 445) nach Methode 6) S. 5 erhaltenen cyclischen Ketone bildeten das Ausgangsmaterial für die Bereitung der entsprechenden Alkohole, aus denen alsdann die gesättigten und ungesättigten pentacarbo-cyclischen Kohlenwasserstoffe erhalten wurden. Adipinketon [Cyclopentanon], Ketopentamethylen  $CO < \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$ , Sdep. 130°, findet sich in den Holzölen und entsteht auch aus 2-Ketopentamethylen-carbonsäureester (S. 10) beim Verseifen. Es riecht pfeffermünzähnlich und liefert bei der Oxydation n-Glutarinsäure (I, 443). Oxim Schmp. 120° (A. 275, 312). [3-Methylecyclopentanon]  $CO < \begin{matrix} CH_2-CHCH_3 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$ , Sdep. 142° (B. 25, 3517), riecht wie Campherphoron (s. d.), das ebenso wie das Tanacetophoron zu den [Cyclopentanonen] gehört. Die beiden zuletzt genannten Phorone werden im Anschluss an den Campher abgehandelt.

1,2-Acetylmethyl-pentamethylen  $CH_3.CO.CH < \begin{matrix} CH(CH_3)-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$ , Sdep. 170°, aus der entsprechenden Carbonsäure (s. u.).

[Methylecyclopentenon]  $CH_3.C < \begin{matrix} CO.CH_2 \\ CH.CH_2 \end{matrix}$ , Sdep. 157°, findet sich im Holzöl. Oxim Schmp. 128° (B. 27, 1538). Hexachlorketo-R-penten  $\begin{matrix} CCl_2.CCl_2 \\ CCl=CCl \end{matrix} > CO$ , Schmp. 31°, Sdep. 156° (80 mm) und  $\begin{matrix} CCl.CCl_2 \\ CCl.CCl_2 \end{matrix} > CO$ , Schmp. 92°, Sdep. 148° (75 mm), entstehen durch Oxydation mit  $CrO_3$  aus den entsprechenden  $\alpha$ -Oxysäuren, die aus o-Amidophenol und Brenzcatechin erhalten werden (S. 28) (B. 24, 926; 25, 2697).

Auf ähnliche Weise wie die gechlorten Keto-R-pentenone wurde Mono-, Di-, Trichlor-o-diketopentamethylen von dem Phenol und der Chloranilsäure ausgehend erhalten. Mit  $H_2S$  geht das Monochlordiketon in  $\alpha$ -Thiophenolaldehyd (s. d.), mit Ammoniak in Chlorpyridin über (B. 22, 2827). Aus chloranilsäurem Kalium mit Chlor oder Brom und Wasser entsteht

Trichlortriketo-pentamethylen  $\begin{matrix} CO.CCl_2 \\ CO.CHCl \end{matrix} > CO$ , Schmp. 125° (B. 25, 848). Vom Resorcin ausgehend wurde das Tetrachlordiketo-R-penten  $\begin{matrix} CCl-CO \\ CCl-CO \end{matrix} > CCl_2$ , Schmp. 75°, Sdep. 148° (27 mm), gewonnen (S. 28) (B. 24, 916; 25, 2225).

Pentaketopentamethylen ist die Leukonsäure (S. 8), die durch Oxydation aus Krokonsäure entsteht.

4. **Carbonsäuren.** [Cyclopentancarbonsäure]  $\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} > CHCO_2H$ , Sdep. 214°, riecht unangenehm schweissartig, sie wurde aus der  $\alpha$ -Oxysäure erhalten (A. 275, 337). [2-Methylecyclopentancarbonsäure]  $\begin{matrix} CH_2.CH(CH_3) \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} > CHCO_2H$ , Sdep. 219°, entsteht aus der  $\alpha$ -Acetylverbindung (S. 10) mit Alkalilauge. Beide Monocarbonsäuren bilden sich auch aus den entsprechenden 1-Dicarbonsäuren: [Cyclopentan-1-dicarbonsäure]  $\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} > C(CO_2H)_2$ , Schmp. 177° und [2-Methylecyclopentan-1-dicarbonsäure], Schmp. 174°, deren Ester nach Methode 4)

S. 4 dargestellt wurden (B. 26, 2246; 27, 1228). Die [Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure] ist in 2 Modificationen bekannt, von denen die cis-Form ein Anhydrid bildet, sie entsteht aus der nach Methode 5) S. 5 erhaltenen [Cyclopentan-1,2-tetracarbonsäure] beim Erhitzen (B. 18, 3246).

Camphersäure, wahrscheinlich 2-Dimethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäure, wird bei dem Campher (s. d.) abgehandelt.

#### 5. Alkoholcarbonsäuren.

[ $\alpha$ -Oxy-cyclopentancarbonsäure]  $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} > \begin{matrix} \text{C} \\ \text{OH} \end{matrix} \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$ , Schmp. 103°, aus [Cyclopentanon], CNH und Salzsäure (A. 275, 333), liefert durch Reduction die Pentamethylencarbonsäure. [Hexachlor- $\alpha$ -oxy-cyclopentencarbonsäure]

$\begin{matrix} \text{CCl}_2-\text{CCl}_2 \\ \text{CCl}=\text{CCl} \end{matrix} > \begin{matrix} \text{C} \\ \text{OH} \end{matrix} \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$  entsteht aus dem gechlorten Cyclohexen-o-diketon mit Natriumcarbonat oder Natriumacetat. Durch Erhitzen wandelt sie sich in eine isomere Säure um (B. 23, 824). Beide Säuren liefern mit Wasser gekocht *Perchlorindon*  $\begin{matrix} \text{CCl}=\text{CCl}-\text{C}-\text{CO} \\ \text{CCl}=\text{CCl}-\text{C}-\text{CCl} \end{matrix}$  (A. 272, 243). Trichlor-R-pentendioxy-carbonsäure  $\begin{matrix} \text{C}(\text{OH})-\text{CCl}_2 \\ \text{CCl}-\text{CH}_2 \end{matrix} > \begin{matrix} \text{C} \\ \text{OH} \end{matrix} \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$  entsteht durch Einwirkung von Chlor auf eine alkalische Phenollösung (B. 22, 2827).

#### 6. Ketoncarbonsäuren.

2-Ketopentamethylen-carbonsäureester  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{.CH} \\ \text{CH}_2\text{.CH}_2 \end{matrix} > \text{CO} \begin{matrix} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \end{matrix}$ , aus Adipinsäureester nach Methode 5) S. 5, beim Verseifen giebt er Ketopentamethylen. 1,2-Methylacetyl-pentamethylencarbonsäureester  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{.CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2\text{.CH}_2 \end{matrix} > \text{C} \begin{matrix} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}\text{.CH}_3 \end{matrix}$ , nach Methode 4)

S. 4 aus 1,2-Dibrom-n-pentan erhalten (B. 21, 742). Sym. Ketopentamethylencarbonsäure  $\text{CO} < \begin{matrix} \text{CH}_2\text{.CHCO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2\text{.CHCO}_2\text{H} \end{matrix}$ , Schmp. 189°, aus Aconitsäureester und Natriummalonsäureester (B. 26, 373). [Cyclopentan-2,3-dion-1,4-dicarbonsäureester]  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}\text{.CO} \\ \text{CH}\text{.CO} \end{matrix} > \begin{matrix} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  entsteht nach Methode 3) S. 4 aus n-Glutarsäureester und Oxalester (B. 27, 1353).

### D. Heptacarbo-cyclische Verbindungen.

Die wichtigsten heptacarbo-cyclischen Verbindungen sind vom Suberon ausgehend erhalten worden. Der leichte Uebergang des Siebener- in den Sechserring spricht dafür, dass bei dem Siebenering die Grenze der Ringbildung für Kohlenstoffatome erreicht ist; vgl. übrigens A. 275, 363.

**Suberan, Heptamethylen [Cycloheptan]**  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2 \end{matrix} > \text{CH}_2$ , Sdep. 117°, entsteht durch Reduction von Suberyljodid. Durch Brom und Aluminiumbromid wird das Suberan in Pentabromtoluol (s. d.), durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in [Methylcyclohexan] oder Hexahydro-toluol übergeführt (B. 27, R. 47). Suberylen [Cyclohepten], Sdep. 114°, aus Suberyljodid mit Kalilauge.

Suberylalkohol  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{.CHOH}$ , Sdep. 184°, entsteht aus Suberon durch Reduction. Chlorid Sdep. 174°; Amin Sdep. 169° (B. 26, R. 813).

**Suberon [Cycloheptanon]**  $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CO}$ , Sdep. 180°, riecht