

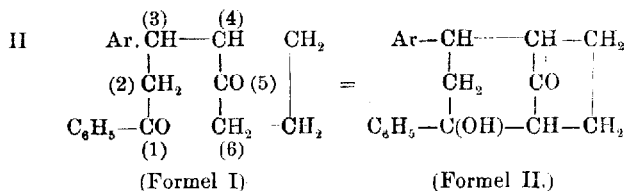
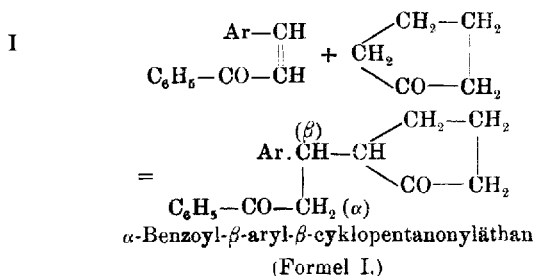
# Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

## I. Semicyklische 1,5-Diketone der Cyklopentanreihe;

von

Hans Stobbe.

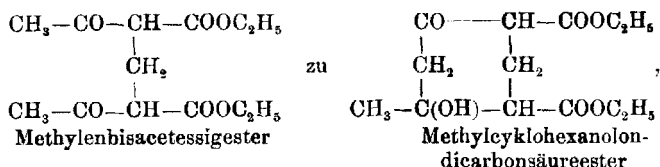
Unter dem Einflusse alkalischer Agentien vereinigt sich das Cyklopentanon mit ungesättigten Ketonen vom Typus des Benzalacetophenons,  $\text{Ar} \cdot \text{CH}=\text{CH}-\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , zu Verbindungen, die entweder auf direktem Wege nach der Gleichung I oder nach einem darauffolgenden Vorgange nach der Gleichung II aufgebaut sein können.



Nach Formel I wären sie 1,5-Diketone, deren eines Carbonyl in der Seitenkette, das andere im Ringe ist, und die demnach als „semicyklische 1,5-Diketone“ bezeichnet werden.<sup>1)</sup> Nach Formel II wären sie „bicyklische Ketonalkohole“, die aus den primär gebildeten Diketonen (I) durch intramolekulare Aldolbildung zwischen dem Carbonyl der Seitenkette und dem

<sup>1)</sup> Vgl. Ber. 35, 1445 (1902).

in 6-Stellung befindlichen Methylen des Ringes entstanden wären. Die zweite Deutung würde den vielen von P. Rabe<sup>1)</sup> studierten Reaktionen entsprechen, bei denen acyclische 1,5-Diketone zu monocyclischen Ketonalkoholen, z. B.

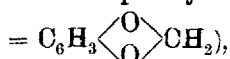


isomerisiert werden.

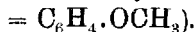
Die nachfolgende Untersuchung hatte also zu entscheiden, ob die „Additionsprodukte“ wahre Diketone oder Ketonalkohole seien, oder ob sie gar tautomere Substanzen seien, die einmal nach Formel I, das andere Mal nach Formel II reagieren. Zunächst wurden drei solche Additionsprodukte dargestellt:<sup>2)</sup>

1. aus Cyclopentanon und Benzalacetophenon (Ar in obigen Formeln =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),

2. aus Cyclopentanon und Piperonylidenacetophenon (Ar



3. aus Cyclopentanon und Anisylidenacetophenon (Ar

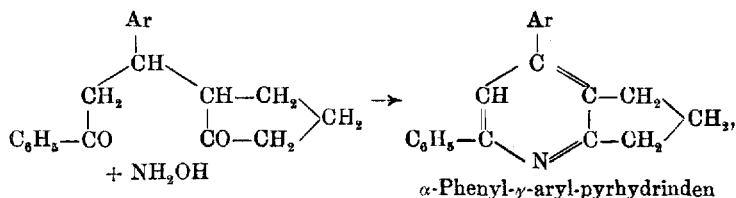


Alle drei „Additionsprodukte“ bilden mit großer Leichtigkeit Disemicarbazone, die bei der Hydrolyse mit starken Säuren unter Abspaltung von Semicarbazid wieder in die ursprünglichen Verbindungen verwandelt werden. Mit freiem Hydroxylamin entsteht in einem Falle (2) je nach den Bedingungen ein Monoxim oder ein Dioxim, in einem anderen Falle (1), auch bei großem Überschusse der Base, immer nur ein Monoxim. Durch Kochen ihrer alkoholischen Lösungen mit Hydroxylaminchlorhydrat, oder durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Oxim- bzw. Dioximlösungen, ja sogar in einem

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 323, 83 (1902); 332, 1 (1904); 360, 265 (1908).

<sup>2)</sup> Über die Additionsprodukte aus Cyclopentanon und Benzalacetone, Benzalacetessigester, Benzalbenzoylessigester und Benzaldiacetylacetone wird später berichtet werden.

Fälle (3) durch Einwirkung freien Hydroxylamins, resultieren in guter Ausbeute Pyrhyndinderivate<sup>1)</sup>,



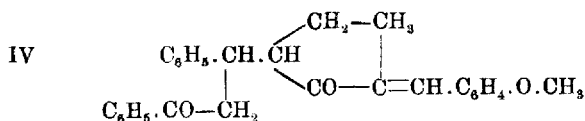
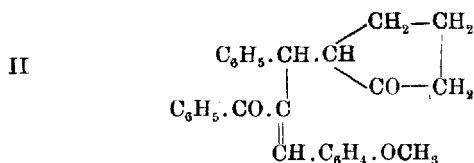
tertiäre Basen, die gut krystallisierende Jodmethyle und teilweise auch recht beständige Salze (Hydrochloride, Sulfate, Pikrate, Dichromate und Chloroplatinate) liefern. Nach allen diesen Reaktionen verhalten sich die drei Additionsprodukte wie die wahren acyclischen 1,5-Diketone,  $\text{Ar}.\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2.\text{CO}.\text{Ar}$ <sup>2)</sup>, so daß sie schon allein dieserhalb auch als wahre semicyklische 1,5-Diketone (Formel I) aufzufassen sind. Daß von dem Produkte aus Benzalacetophenon (I) nur ein Monoxim und kein Dioxim erhalten wurde, kann angesichts der anderen Tatsachen doch wohl kaum als ein Gegenbeweis gegen die Diketonformel angesehen werden.

Mit aromatischen Aldehyden — Benzaldehyd, Anisaldehyd und Piperonal — kondensieren sich die Additionsprodukte leicht unter Wasseraustritt zu ungesättigten Monobenzyliden-, Monoanisyliden- und Monopiperonylidenderivaten — wieder Reaktionen, die nur verständlich werden bei Zugrundelegung der Diketonformel I. Nur diese Formel, nicht aber die Ketonalkoholformel II, enthält Methylengruppen, die — einem Carbonyl benachbart — für solche Kondensationen befähigt sind. Häufig entstehen bei diesen Reaktionen gleichzeitig zwei isomere Verbindungen, so z. B. aus Anisaldehyd und  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -phenyl- $\beta$ -cyklopentanonyläthan zwei verschiedenfarbige Anisylidenderivate, die kurzerhand „Anisylidendiketone“ genannt seien.

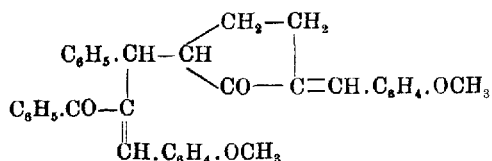
Sie sind entweder strukturverschieden im Sinne der beiden Formeln III und IV,

<sup>1)</sup> Vgl. Ber. 35, 3973 (1902).

<sup>2)</sup> E. Knövenagel, Ber. 26, 440 (1893); Ann. Chem. 281, 25 (1894); 288, 321 (1895); 303, 223 (1898) — J. Wislicenus, Ann. Chem. 302, 191 (1898). — P. Rabe, a. a. O.

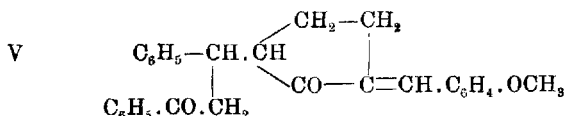


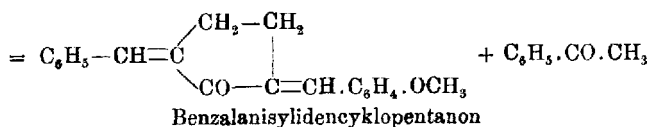
oder strukturidentisch d. h. stereoisomer, nach einer der beiden Formeln konstituiert. Eine zweimalige Kondensation der Aldehyde mit den beiden hierfür geeigneten Methylenen, d. h. also Bildung einer Verbindung von der Formel



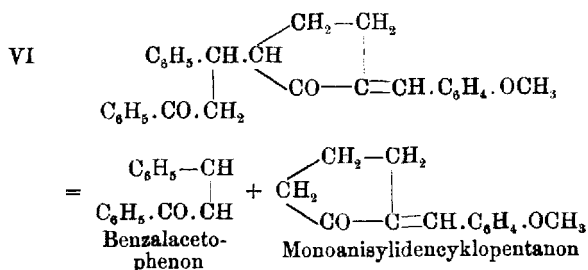
ist niemals beobachtet worden.

Die Entscheidung zwischen den beiden Formeln III und IV hat sich leicht auf mehreren Wegen herbeiführen lassen, in erster Linie durch das Verhalten der beiden „Anisylidendiketone“ bei der Destillation. Sie erleiden hierbei beide eine zweifache Zersetzung, das eine Mal (und zwar zum größten Teile) in Acetophenon und in zwei stereoisomere Benzalanisylidencyklopentanone (V), das andere Mal in Benzalacetophenon und in Monoanisylidencyklopentanon (VI), das jedoch bei der hohen Temperatur sich weiterhin umsetzt in Cyklopentanon und in Dianisylidencyklopentanon (VII). Das Auftreten aller dieser Spaltprodukte, insbesondere die Bildung des Acetophenons, ist nur vereinbar mit der Formel IV, so daß also auch nur die folgenden Gleichungen diese Vorgänge veranschaulichen können. Für den ersten Spaltprozeß

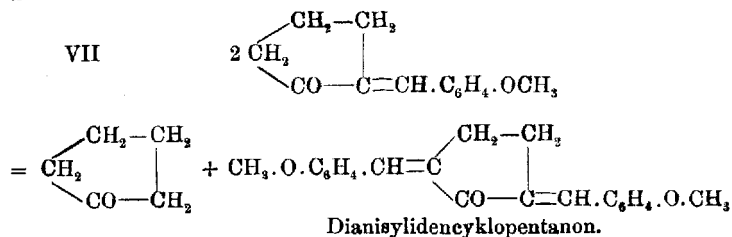




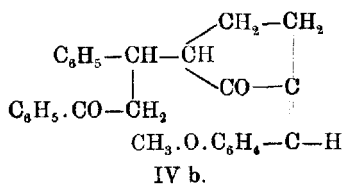
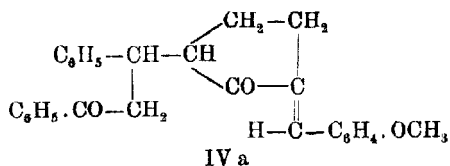
und für den zweiten Spaltprozeß



und



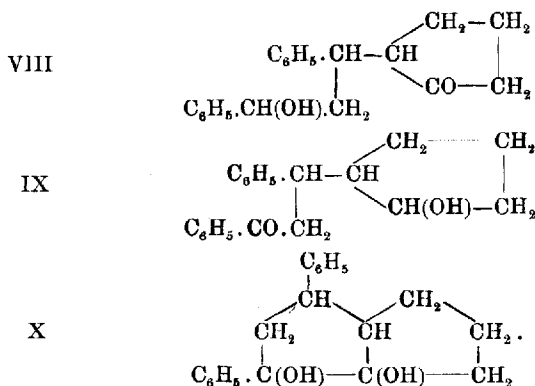
Da beide Anisaldiketone die gleichen Zerfallsprodukte liefern, sind sie stereoisomer im Sinne der Formeln IV a und IV b.



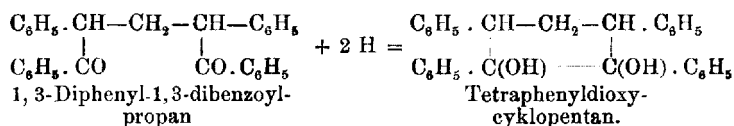
Weitere Beweise ihrer Stereoisomerie stützen sich auf ihre wechselseitigen Umlagerungen. So werden die beiden



Bei der Einwirkung von Natriumamalgam wird das Produkt aus Benzalacetophenon und Cyklopentanon zu einer um nur zwei Wasserstoffatome reicheren Verbindung reduziert, für die bei Zugrundelegung der Diketonformel I die folgenden drei Formeln VIII, IX und X zu diskutieren sind.



J. Wislicenus<sup>1)</sup> aufgefundenen intramolekularen Pinakonsynthesen bei der Reduktion acyclischer 1,5-Diketone; beispielsweise analog der Bildung des Tetraphenyldioxybicyklopentans aus dem 1,3-Diphenyl-1,3-dibenzoylpropan:



Es besteht also hiernach ein hoher Grad von Wahrscheinlichkeit, daß das Reduktionsprodukt des semicyklischen 1,5-Diketons auch ein Pinakon ist, ein Diphenyldioxybicyklooctan (Formel X), der Repräsentant eines bicyklischen Verbindungstyps, der in Anlehnung an den Namen des Zweisechsringsystems als das „octohydrierte Naphthalin“ der Zweifünfringsysteme betrachtet werden kann.

Die Analogie zwischen den Reduktionsprozessen acyclischer und semicyklischer 1,5-Diketone läßt sich noch weiter verfolgen. J. Wislicenus und Carpenter haben gezeigt, daß das oben genannte Diphenyldibenzoylpropan je nach dem Reduktionsverfahren zwei stereoisomere Pinakone liefert, in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam gleichzeitig beide, in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub nur das eine. Ganz ähnlich die Reduktion des semicyklischen Diketons; in alkalischer Lösung nur das oben genannte Pinakon, mit Jodwasserstoff und Phosphor in Eisessiglösung ein anderes, tiefer schmelzendes Isopinakon.

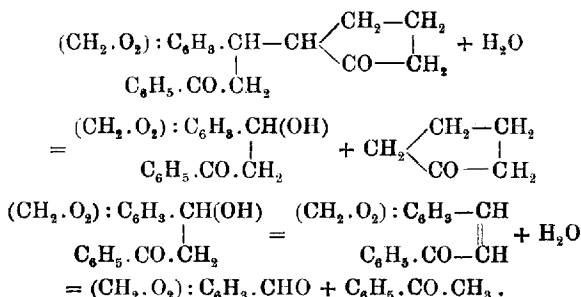
Da nun alle bisher angeführten Reaktionen immer nur Beweise für die Diketonformel der „Additionsprodukte“ erbracht haben, bleibt noch zu untersuchen übrig, ob diese Stoffe nicht teilweise oder vollständig zu bicyklischen Ketonalkoholen (Formel II) zu isomerisieren sind. Und so wurde denn ihr Verhalten gegen Basen und Säuren studiert. Alkoholisches Piperidin, das die Rabeschen Diketone<sup>2)</sup> leicht in Ketonalkohole überführt, blieb auf die semicyklischen Diketone bei den verschiedensten Temperaturen ohne jede Wirkung. Alko-

<sup>1)</sup> Mit Pusch, Ber. 28, 2102 (1895), mit Kuhn, Carpenter und Newman, Ann. Chem. 302, 215 ff. (1898).

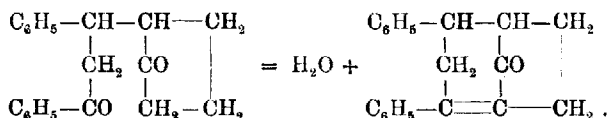
<sup>2)</sup> Ann. Chem. 323, 87 (1902); vgl. auch Ber. 36, 227 (1903).



holische Kalilauge spaltet die Diketone z. B. das  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -piperonyl- $\beta$ -cyklopentanonyläthan in Cyklopentanon, Piperonylidenacetophenon bzw. Piperonal und Acetophenon:



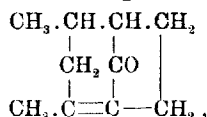
Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst die Diketone, Wasserzusatz fällt sie aus dieser Lösung unverändert aus. Chlorwasserstoff wirkt auf die warme alkoholische Lösung der Diketone heftig unter Wasserentziehung ein. Aus dem  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -phenyl- $\beta$ -cyklopentanonyläthan entsteht auf solche Weise ein ungesättigtes Keton  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}$ , das leicht Brom addiert, leicht ein Monosemicarbazon liefert und demnach auf folgendem Wege entstanden sein wird:



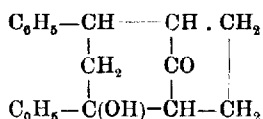
Diese Verbindung ist demnach ein Diphenylketobicykloocten.<sup>1)</sup>

Wenn auch gerade durch diese Interpretation der Anhydrierung die intermediäre Bildung des bicyklischen Ketonalkohols

<sup>1)</sup> Denkt man sich die beiden Phenyle durch zwei Methylene ersetzt, so erhält man eine Formel eines Ringketons  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$



das dem Carvon isomer wäre. Gelänge es daher, durch entsprechend abgeändertes Ausgangsmaterial ein solches Dimethylketobicykloocten herzustellen, so würde dieses die Synthese eines künstlichen Terpenketons bedeuten.



wahrscheinlich gemacht wird, so ist es doch bei allen Versuchen nicht gelungen, einen solchen dem Diketon isomeren Ketonalkohol zu erzeugen. Die semicyklischen 1,5-Diketone setzen daher der Isomerisierung einen großen Widerstand entgegen; sie sind daher auch nicht als tautomere Substanzen zu betrachten.

Einige Ingredienzien wirken schon bei niederer Temperatur stark zersetzend auf die Diketone ein; Brom unter starker Bromwasserstoffentwicklung und Bildung eines Harzes. Mit monosubstituierten Hydrazinen (Phenylhydrazin, p-Bromphenylhydrazin), ja sogar mit Diphenylhydrazin bilden die Diketone ebenfalls Harze. Die letzte Reaktion ist typisch für die Diketone; sie ist geeignet, diese Verbindungen von den später zu besprechenden bicyklischen Ketonalkoholen zu unterscheiden.

Die semicyklischen 1,5-Diketone der Cyklopentanreihe sind optisch inaktiv, da sie aus zwei inaktiven Monoketonen aufgebaut sind. Ihre Formel enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Es könnten daher zwei stereoisomere, spaltbare Diketone existieren, von denen jedoch immer nur ein einziges beobachtet worden ist.

Für die zu diesem Thema 1902—1905 ausgeführten experimentellen Arbeiten bin ich den Herren Robert Georgi, Curt Striegler und Hans Volland zu bestem Dank verpflichtet.

## II. Optisch aktive semicyklische 1,5-Diketone der Cyklohexanreihe;

von

Hans Stobbe.

Abweichend von den eben besprochenen Synthesen entstehen bei der Anlagerung von 3-Methylcyklohexanon an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone unter geeigneten Umständen gleichzeitig