

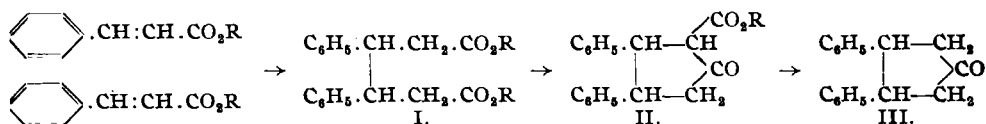
268. Hans A. Weidlich: Über die stereoisomeren Formen des 1.2-Diphenyl-cyclopentans.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 6. Juli 1938.)

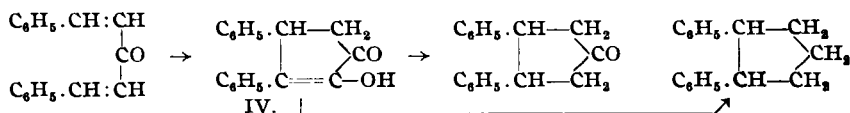
Bei dem Versuch, die Bouveaultsche Acyloinsynthese auf die Zimtsäure bzw. ihre Ester zu übertragen, erhielten Bernhauer und Hoffmann¹⁾ aus allen untersuchten Estern stets zwei Ketone vom Schmp. 108–110° bzw. 176°, denen sie auf Grund von Analysen die Zusammensetzung $C_{16}H_{16}O$ zuwiesen. Bei der Reduktion des hochschmelzenden Ketons nach Clemmensen erhielten die Forscher einen Kohlenwasserstoff, Schmp. 64–65°, dem analog die Formel $C_{16}H_{18}$ erteilt wurde. Von einer Konstitutionsermittlung wurde abgesehen, da diese Substanzen außerhalb des eigentlichen Arbeitszieles lagen.

Betrachtet man die Entstehungsweise dieser Ketone, so ergibt sich die Möglichkeit, in ihnen 3.4-Diphenyl-cyclopentanone zu sehen, die auf folgendem Wege entstanden sein könnten:

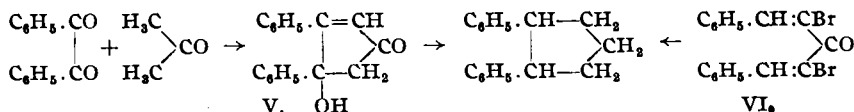


Es könnten also die *cis*- und *trans*-Formen dieses Ketons (III) $C_{17}H_{16}O$ vorliegen, der Kohlenwasserstoff müßte dann das 1.2-Diphenyl-cyclopentan sein. Es konnte gezeigt werden, daß diese Vermutung richtig ist.

In der Literatur ist ein Diphenyl-cyclopentanon beschrieben, Schmp. 175°; es wurde von H. J. v. Liebig²⁾ aus einem Keto-enol (IV) dargestellt, das aus Dibenzalaceton unter Einwirkung von Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure entsteht. Bei der Reduktion des Keto-enols mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wurde ein 1.2-Diphenyl-cyclopentan vom Schmp. 47° gewonnen:



Den gleichen Kohlenwasserstoff, Schmp. 47°, hatte auch Japp³⁾ bei der Reduktion von „Anhydro-acetonbenzil“ (V) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhalten. Die zweite zu erwartende stereoisomere Form konnte unter den Reaktionsprodukten nicht aufgefunden werden.



Des weiteren isolierte Hellthaler⁴⁾ das gleiche 1.2-Diphenyl-cyclopentan, Schmp. 46°, bei der Reduktion von Dibrom-dibenzalaceton (VI).

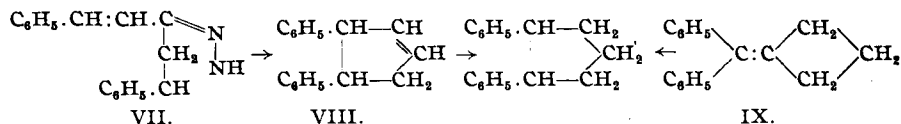
¹⁾ Journ. prakt. Chem. **149**, 318 [1937].

²⁾ A. **405**, 188 [1914].

³⁾ Journ. chem. Soc. London **71**, 123 [1897].

⁴⁾ A. **406**, 167 [1914].

Aber auch ein 1.2-Diphenyl-cyclopentan vom Schmp. 65.5° findet sich im Schrifttum. Kishner⁵⁾ erhielt es durch katalytische Hydrierung eines 1.2-Diphenyl-cyclopentens-(3) (VIII), das bei der thermischen Zersetzung der Pyrazolinbase aus Dibenzalaceton und Hydrazin (VII) entsteht.



Noch auf einem anderen Wege wurde dieser Kohlenwasserstoff, Schmp. 65°, von Kishner⁶⁾ erhalten; beim Kochen eines Cyclobutanderivates (IX) mit Jodwasserstoffsäure lagerte sich dieses in 1.2-Diphenyl-cyclopentan um.

Um die Annahme bezüglich der Substanzen von Bernhauer und Hoffmann¹⁾ zu beweisen, zugleich auch um die Zusammenhänge zwischen den einzelnen beschriebenen Substanzen und ihre sterische Zuordnung aufzuklären, wurde nunmehr ihre Synthese in übersichtlicher Weise durchgeführt. Beim Behandeln von *meso*-β,γ-Diphenyl-adipinsäure-ester (I)⁷⁾ mit feinverteiltem Natrium in Benzollösung entstand ein Ketonester-Gemisch (II), das direkt durch Erhitzen mit Salzsäure verseift und decarboxyliert wurde. Man erhielt so das *cis*-3.4-Diphenyl-cyclopentanon (III), Schmp. 107°, das bei der Reduktion nach Clemmensen das *cis*-Diphenyl-cyclopentan, Schmp. 47°, lieferte.

In gleicher Weise wurde aus *racem.*-β,γ-Diphenyl-adipinsäure-ester (I) das *trans*-3.4-Diphenyl-cyclopentanon (III), Schmp. 177°, gewonnen, aus dem bei der Reduktion nach Clemmensen das *trans*-Diphenyl-cyclopentan, Schmp. 65°, entstand. Diese Substanzen wurden mit den nach der Vorschrift von Bernhauer und Hoffmann¹⁾ erhaltenen verglichen und identisch gefunden; ihnen kommt also die berichtigte Formel C₁₇H₁₈O bzw. C₁₇H₁₈ zu.

Eine Erklärung für die irrtümliche Ansicht der beiden Autoren über die Summenformel der von ihnen erhaltenen Substanzen brachte die Beobachtung, daß beide Ketone und Kohlenwasserstoffe, auch nach mehrfachem Umkrystallisieren und sorgfältigem Trocknen, Analysenwerte gaben, bei denen der Kohlenstoff stets um etwa 1% zu niedrig gefunden wurde. Erst nach dem Umlösen aus wasserfreien Lösungsmitteln gelang es, richtige Analysenwerte zu erhalten.

Mit der Einordnung der verschiedenen Reaktionsprodukte war jedoch eine Angabe des Schrifttums unwahrscheinlich geworden, die deshalb einer Nachprüfung unterzogen wurde. Aus den Angaben v. Liebig's²⁾ ergibt sich, daß das der *trans*-Reihe zugehörige Keton, Schmp. 177°, durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in den Kohlenwasserstoff vom Schmp. 47° übergehen soll, von dem ja nunmehr die *cis*-Konfiguration bewiesen ist. Da bei der Reduktion der Ketogruppe kein C-Atom berührt wird, an dem eines der beiden Phenyle haftet, ist ein „Umklappen“, noch dazu in die labile *cis*-Form, nicht zu verstehen. Der Versuch wurde mehrfach wiederholt,

⁵⁾ C. 1916 II, 318.

⁶⁾ C. 1911 I, 545.

⁷⁾ Oomen u. Vogel, Journ., chem. Soc. London 1930, 2150.

doch konnte dabei der Kohlenwasserstoff vom Schmp. 47° auch nicht spurenweise gefaßt werden. Die Angabe v. Liebig's dürfte wohl auf einem Irrtum beruhen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Schering A.-G. habe ich für ihre Unterstützung sehr zu danken.

Beschreibung der Versuche.

cis-3.4-Diphenyl-cyclopentanon.

4 g *meso*-Diphenyladipinsäure-methylester⁷⁾ (Schmp. 170°) wurden mit 0.5 g molekularem Natrium in 80 ccm Benzol 2½ Stdn. gekocht. Danach wurde mit Äther verdünnt, das überschüss. Natrium mit Eis und verd. Salzsäure zersetzt und die Ätherlösung eingedampft. Der ölige Rückstand wurde mit 80 ccm Salzsäure (1:1) 2 Stdn. am Steigrohr erhitzt, danach mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde das braune Öl im Vak. destilliert. Bei 115°/0.02 mm ging das *cis*-3.4-Diphenyl-cyclopentanon farblos über und erstarrte sofort krystallin. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol 1.6 g. Schmp. 107°.

11.240 mg Sbst.: 35.58 mg CO₂, 6.88 mg H₂O.

C₁₇H₁₆O. Ber. C 86.44, H 6.78. Gef. C 86.33, H 6.85.

cis-1.2-Diphenyl-cyclopentan.

1 g des Ketons wurde mit amalgamiertem Zink in 4 ccm Salzsäure und 1.5 ccm Toluol 40 Stdn. unter gelegentlicher Erneuerung der Salzsäure gekocht. Die erkaltete Lösung wurde ausgeäthert und zur Trockne gebracht. Der Rückstand ging mit Wasserdämpfen über und wurde so rein erhalten. Ausb. 520 mg. Schmp. 45–46°. Aus Alkohol krystallisiert der Kohlenwasserstoff in prächtigen, langen Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt. Zur Analyse wurde aus Petroläther umkrystallisiert; Schmp. 47°.

7.462 mg Sbst.: 25.09 mg CO₂, 5.31 mg H₂O.

C₁₇H₁₈. Ber. C 91.87, H 8.13. Gef. C 91.69, H 7.97.

trans-3.4-Diphenyl-cyclopentanon.

Die Synthese wurde analog der der *cis*-Verbindung aus 7.5 g *racem.*-Diphenyladipinsäure-methylester⁷⁾ mit 0.9 g Natrium durchgeführt. Nach dem Verseifen und Decarboxylieren mit Salzsäure wurde das Keton in fester Form isoliert und im Vak. destilliert. Es ging bei 180°/0.02 mm farblos über und krystallisierte aus Methanol in dicken Säulen. Zur Analyse wurde aus Petroläther umkrystallisiert. Ausb. 4.1 g, Schmp. 177°.

8.111 mg Sbst.: 25.71 mg CO₂, 5.02 mg H₂O.

C₁₇H₁₆O. Ber. C 86.44, H 6.78. Gef. C 86.45, H 6.92.

trans-1.2-Diphenyl-cyclopentan.

Bei der Clemmensen-Reduktion, die wie oben mit 1 g des *trans*-Ketons durchgeführt wurde, wurden 650 mg *trans*-1.2-Diphenyl-cyclopentan, Schmp. 65°, erhalten. Zur Analyse wurde aus Petroläther umkrystallisiert.

5.987 mg Sbst.: 20.15 mg CO₂, 4.38 mg H₂O.

C₁₇H₁₈. Ber. C 91.87, H 8.13. Gef. C 91.79, H 8.18.