

156. Hans A. Weidlich und Margot Meyer-Delius: Über die Darstellung von substituierten Cyclopentanonen, III. Mitteil.*): Über die katalytische Hydrierung α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen.

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

(Eingegangen am 21. April 1941.)

Die katalytische Hydrierung α,β -ungesättigter Ketone ist eine häufige präparative Aufgabe, die im allgemeinen ohne Schwierigkeit gelingt. Dennoch treten hierbei gelegentlich Abweichungen auf, die die Reaktion zu unerwünschten Nebenprodukten leiten können. Vor allem sind es drei verschiedene unerwünschte Nebenreaktionen, die in größerem, oder geringerem Umfang immer wieder auftreten.

Am häufigsten beobachtet man eine „Überhydrierung“, d. h. außer der gewünschten Absättigung der Doppelbindung wird gleichzeitig auch die Ketogruppe reduziert, ohne daß nach Aufnahme von einem Mol. Wasserstoff die Absorptiongeschwindigkeit sich verringerte. Wird nach Verbrauch von einem Mol. abgebrochen, so enthält das Reaktionsprodukt neben beträchtlichen Mengen des Ausgangsmaterials das gewünschte gesättigte Keton, aber auch schon den gesättigten Kohlenwasserstoff; in manchen Fällen gelang es überhaupt nicht, das gesättigte Keton zu isolieren^{1) 2)}.

Charakteristisch für den Verlauf derartiger Überhydrierungen ist die Tatsache, daß die Wasserstoffaufnahme praktisch zum Stillstand kommen kann, ohne daß alles Ausgangsmaterial zum Kohlenwasserstoff hydriert wäre. Das Reaktionsprodukt stellt dann ein Gemisch des Kohlenwasserstoffs mit dem gesättigten Keton dar, das unter den Bedingungen der Reaktion nicht weiter angegriffen wird.

In welchem Mengenverhältnis zueinander die beiden Komponenten entstehen, ist weitgehend von der Konstitution des Ausgangsmaterials und der Art des Katalysators abhängig. Einen Sonderfall, der hier nicht weiter betrachtet werden soll, bilden Verbindungen, die einen Benzolring neben einer Carbonylgruppe enthalten, wodurch diese leicht katalytisch reduzierbar wird; die Reduktion bleibt in diesem Falle u. U. also nicht beim gesättigten Keton stehen. Auch besonders aktive Katalysatoren können über die Stufe des gesättigten Ketons hinaus hydrieren, wobei über den Alkohol der gesättigte Kohlenwasserstoff gebildet wird. Derartige Nebenreaktionen können das Erkennen und die Beurteilung des Ablaufs der primären Vorgänge bei der Hydrierung ungesättigter Ketone weitgehend verdecken und erschweren.

Erheblich seltener ist die zweite Art von Nebenreaktionen, das Auftreten dimerer Produkte bei der Hydrierung ungesättigter Ketone. In einigen Fällen kann sie jedoch zur Hauptreaktion werden oder doch beträchtliche Ausmaße erreichen^{3) 4) 5)}.

*) Vorgetragen in d. Sitzung d. Deutschen Chemischen Gesellschaft am 14. Juni 1941. II. Mitteil.: B. **72**, 1941 [1939].

¹⁾ A. Kaufmann u. R. Radosevič, B. **49**, 680 [1916].

²⁾ K. Freudenberg, B. **53**, 1426 [1920]; B. **56**, 2130 [1923].

³⁾ A. Skita, B. **42**, 1627 [1909].

⁴⁾ W. Borsche, B. **45**, 45 [1912].

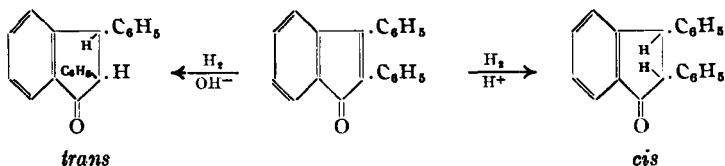
⁵⁾ W. Borsche u. J. Wollemann, B. **45**, 3713 [1912].

Unter Umständen führt die Schwerlöslichkeit solcher Produkte zu Niederschlägen auf dem Katalysator, wodurch dessen Wirksamkeit beeinträchtigt oder gar aufgehoben werden kann. Gleichartige Erscheinungen können auch bei α,β -ungesättigten Nitroverbindungen auftreten^{6) 7)}.

Und noch ein dritter Umstand kann den gewünschten Ablauf der katalytischen Hydrierung gewisser α,β -ungesättigter Ketone beeinträchtigen; das ist das Auftreten *cis-trans*-isomerer Reaktionsprodukte, die nicht immer leicht voneinander zu trennen sind. Ist beabsichtigt, nur eine bestimmte Form darzustellen, so wirkt sich gerade dies als besonders nachteilig aus. In der Literatur sind mehrfach solche Beispiele beschrieben, teilweise auch Wege zur Behebung dieser Schwierigkeit angegeben.

Hierbei ist in erster Linie auf die Arbeiten Skitas hinzuweisen, durch die ein lenkender Einfluß durch Hydrierung in alkalischer bzw. saurer Lösung erwiesen wurde; als ihr Ergebnis konnte festgestellt werden, „daß bei der Reduktion von Doppelbindungen in saurer Lösung, z. B. bei der katalytischen Platinreduktion, das Entstehen der *cis*-Form begünstigt ist, und daß bei den Reduktionen in alkalischem und neutralem Medium die Bildung der *trans*-Form leichter erfolgt“⁸⁾.

Ein geeignetes Beispiel aus der Reihe der α,β -ungesättigten Ketone stellt die von G. Banús⁹⁾ untersuchte Hydrierung des Diphenyl-indons dar: in saurer Lösung entsteht die *cis*-, in alkalischer Lösung die *trans*-Form des gesättigten Ketons.



Im Zuge synthetischer Arbeiten war es für uns wichtig, die bei der katalytischen Hydrierung α,β -ungesättigter Ketone auftretenden Probleme aufzugreifen und nach Möglichkeiten zu suchen, sie im gewünschten Sinne zu lösen, d. h. Überhydrierung und Dimerisation zu vermeiden und in Fällen, wo die Entstehung von *cis-trans*-Isomeren zu erwarten ist, jeweils nur eine Form zu gewinnen und ihre räumliche Anordnung im voraus bestimmen zu können. Wir haben deshalb versucht, uns ein Bild von den Vorgängen bei der Hydrierung zu machen¹⁰⁾ und daraus Verfahren für die Praxis zu entwickeln.

Grundsätzlich sind zwei Mechanismen für den Verlauf einer katalytischen Hydrierung α,β -ungesättigter Ketone denkbar, die wohl auch nebeneinander ablaufen, durch das Reaktionsmedium aber entscheidend in einem oder anderem

⁸⁾ A. Sonn u. A. Schellenberg, B. **50**, 1513 [1917].

⁷⁾ E. P. Kohler u. N. L. Drake, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 1281 [1923].

⁶⁾ A. Skita, B. **53**, 1799 [1920].

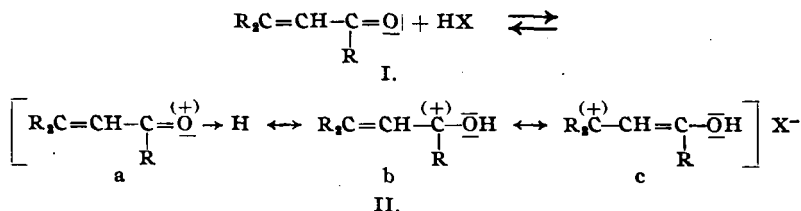
⁹⁾ C. **1935** II, 3770.

¹⁰⁾ Ganz besonderen Dank schulden wir Hrn. Dr. B. Eistert für zahlreiche Anregungen und wertvolle Ratschläge bei der Bearbeitung der theoretischen Grundlagen dieser Arbeit.

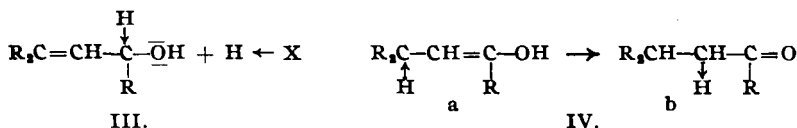
Sinne beeinflusst werden können. Wir denken dabei je nach der Reaktionsweise des Wasserstoffs an einen „atomaren“ (radikalischen) und einen „ionischen“ Chemismus.

Der ionische Mechanismus scheint in saurem Medium zu überwiegen.

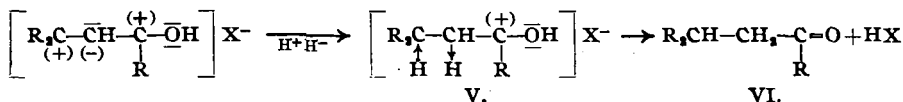
Man muß sich wohl vorstellen, daß sich die Säure-Protonen, wie stets bei Ketonen, an die Carbonylgruppe der Ketonmoleküle anlagern, so daß Kationen folgender Art entstehen:



Mit diesem mesomeren Kation reagiert der Wasserstoff als H^+H^- , d. h. in seiner polarisierten Form; das H^- -Anion kann entweder an das Carbenium-C-Atom der Grenzformel IIb zu III oder an das β -C-Atom der Grenzformel IIc zu IV treten, während das H^+ -Kation sich mit dem Anion X^- zu HX vereinigt:



Für den Ablauf der Hydrierung in saurem Medium scheint nur die Grenzformel IIb verantwortlich zu sein, während c nur in Ausnahmefällen¹¹⁾ reaktionsbestimmend ist. Für das Kation IIb ist aber noch eine zweite Reaktionsmöglichkeit gegeben durch die Polarisierung auch der C—C-Doppelbindung, induziert durch die Ladung am Carbenium-C-Atom:



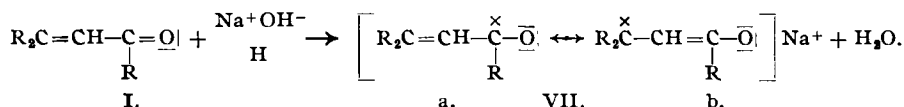
Es ist zu erwarten, daß beide Möglichkeiten während der Reaktion verwirklicht werden. Praktisch bedeutet das, daß im sauren Medium neben dem gesättigten Keton (VI) noch ein Carbinol (III) vom Typ eines Allylalkohols mit der Gruppierung >C:C-CH.OH auftreten müßte.

In alkalischem Medium ist der „atomare“ Mechanismus begünstigt, d. h. der Wasserstoff reagiert in Form einzelner H-Atome. Der Reaktionsverlauf entspricht ganz den Vorstellungen von E. Müller¹²⁾, der für Hydrierungen mit alkalisch-nascierendem Wasserstoff einen „atomaren“ Verlauf gefordert hat. Das Hydroxyl-Anion der alkalischen Flüssigkeit bemächtigt sich

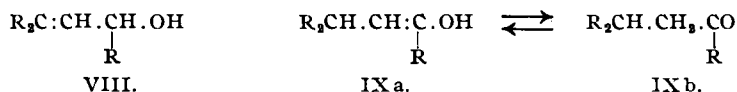
¹¹⁾ Siehe die folgende Mitteilung.

¹²⁾ Ztschr. Elektrochem. 45, 380 [1939]. Siehe auch „Neuere Anschauungen der Organ. Chemie“, S. 111, 138, 285.

dabei des Kerns eines Wasserstoffatoms unter Bildung von Wasser, während das Elektron des Wasserstoffatoms von dem elektronenaffinen Sauerstoff der Carbonylgruppe aufgenommen wird. Aus dem Keton wird damit ein radikalartiges Anion mit einem einsamen Elektron, dessen Lage wegen der Mesomerie innerhalb des Radikals nicht bestimmt ist:

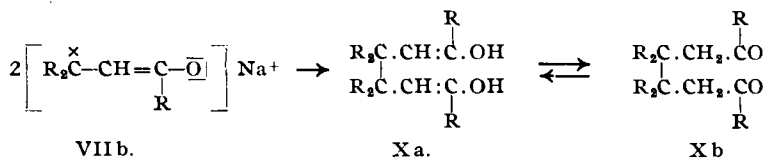


Ein zweites H-Atom vereinigt sich nunmehr mit dem radikalischen Anion (VII), wobei je nach der Lage der Mesomerie ein Carbinol (VIII) oder ein Enol (IXa) entsteht. Das letztgenannte kann sich dann in das gesättigte Keton (IXb) umlagern.



Erfahrungsgemäß liegt im alkalischen Medium die Mesomerie zugunsten einer 1.4-Addition¹³⁾, in unserem Falle also der Bildung des Enols bzw. des gesättigten Ketons.

Statt daß sich ein zweites H-Atom an das radikalische Anion addiert, können aber auch zwei derartige Radikale zusammentreten, so daß unter Bildung einer neuen C—C-Bindung ein dimeres Reaktionsprodukt (Xb) entsteht:



Die hier entwickelten theoretischen Vorstellungen sind nun imstande, alle bisherigen Beobachtungen der Praxis zu deuten. Sie machen nicht nur den weitgehenden Unterschied im Ablauf der katalytischen Hydrierung in saurem und alkalischen Medium verständlich, sie geben gleichzeitig eine Deutung für das Auftreten des gesättigten Kohlenwasserstoffs neben dem gesättigten Keton — das nur in saurem Medium erwartet werden kann — und für die Entstehung dimerer Reaktionsprodukte, die nur nach dem atomaren Chemismus, also bei alkalischen Medium, formuliert werden können. Die Prüfung durch Versuche hat dafür die volle Bestätigung gegeben.

Für den praktischen Gebrauch läßt sich das Gesagte in eine einfache Faustregel für den Ablauf der katalytischen Hydrierung von α,β -ungesättigten Ketonen in saurem bzw. alkalischen Medium zusammenfassen. Sie lautet:

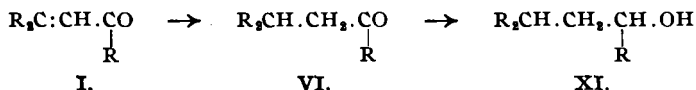
Die Reaktionsprodukte einer katalytischen Hydrierung α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen in saurem Medium lassen sich durch 1.2-Addition

¹³⁾ A. Bredt, Dissertat. Marburg 1939 (D 4).

an die C—O- oder an die C—C-Doppelbindung deuten; in alkalischem Medium dagegen durch eine 1.4-Addition über das konjugierte System.

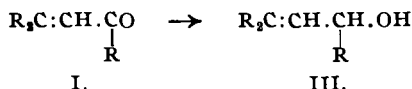
Aus dieser einfachen Regel lassen sich nicht nur alle Beobachtungen bei der Entstehung der verschiedenen Reaktionsprodukte ableiten, ihre Voraussetzungen stehen auch in Übereinstimmung mit unseren theoretischen Vorstellungen. Im folgenden wollen wir das durch Beispiele erläutern, wobei die einfache Formulierung der Faustregel angewandt werden soll.

Betrachten wir eine beliebige α,β -ungesättigte Carbonylverbindung, so müssen wir auf Grund der Faustregel in saurem Medium 2 Reaktionsmöglichkeiten erwarten. Der Wasserstoff tritt danach entweder an die C—C-Doppelbindung: es entsteht ein gesättigtes Keton, und nur unter energischen Bedingungen, z. B. mit Platinkatalysator, kann darüber hinaus noch eine weitere Reduktion auch der Carbonylgruppe erreicht werden. Wir haben stets mit Palladiumkatalysator in alkoholischer Lösung gearbeitet und dabei eine weitere Reduktion zum gesättigten Carbinol nur in Ausnahmefällen beobachtet; bei Verwendung von Platinkatalysator ist sie dagegen üblich¹⁴⁾.

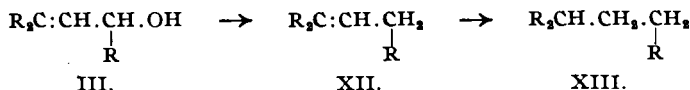


Dies entspricht den Ergebnissen von Adams¹⁵⁾, der auf Grund vergleichender Messungen bei der Hydrierung α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen mit Platinkatalysator zur Annahme ausschließlicher 1.2-Addition an die C—C-Doppelbindung als erster Reaktion kam.

Unsere Faustregel läßt aber noch eine zweite Reaktionsmöglichkeit in saurem Medium erwarten: die 1.2-Addition des Wasserstoffs an die C—O-Doppelbindung. Hierbei entsteht ein ungesättigtes Carbinol vom Typ eines Allylalkohols (III):



Derartige α,β -ungesättigte Carbinole sind nun erfahrungsgemäß besonders leicht weiterer Reduktion zugänglich, wobei zunächst die Hydroxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt wird unter Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs, der seinerseits zum gesättigten Kohlenwasserstoff weiter hydriert wird. Diese Reaktionsfolge verläuft so rasch, daß es nicht möglich ist, die Zwischenstufen zu isolieren:



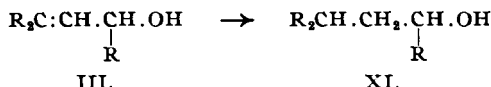
Als Ergebnis einer solchen im sauren Medium durchgeführten Hydrierung entstehen also nebeneinander als Produkte zweier verschiedener Reaktions-

¹⁴⁾ Siehe z. B. G. Vavon, Ann. Chim. [9] 1, 188 [1914].

¹⁵⁾ J. W. Kern, R. L. Shriner u. R. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 1147 [1925].

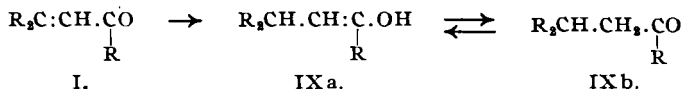
abläufe das gesättigte Keton (VI) (unter Verbrauch von einem Mol. Wasserstoff) und der gesättigte Kohlenwasserstoff (XIII) (unter Verbrauch von 3 Mol. Wasserstoff). Es ist vorauszusehen, daß die saure Hydrierung einer α,β -ungesättigten Carbonylverbindung nicht nach Aufnahme von einem Mol. Wasserstoff beendet ist, und daß nach Abbruch der Reaktion zu diesem Zeitpunkte neben unangegriffenem Ausgangsmaterial und gesättigtem Keton schon der gesättigte Kohlenwasserstoff vorhanden ist. Es wird auch verständlich, daß die rasch verlaufende Hydrierung nach einer Wasserstoffaufnahme, die zwischen einem und drei Mol. liegt, zum Stillstand kommt und daß dann, entsprechend dem Verhältnis der beiden Reaktionsmöglichkeiten, der gesättigte Kohlenwasserstoff neben dem gesättigten Keton vorliegt. Letzteres kann also wegen seiner Beständigkeit gegen weitere Hydrierung unter den angewandten Bedingungen nicht das Zwischenprodukt bei der Entstehung des Kohlenwasserstoffs sein.

Dieser Reaktionsverlauf steht weitgehend in Übereinstimmung mit den Ansichten von F. Straus¹⁶⁾, der aus seinen Versuchsergebnissen bei der Verwendung von Palladiumkatalysator ebenfalls eine primäre Addition des Wasserstoffs an die C—O-Doppelbindung forderte. Lediglich seiner Deutung der Entstehung gesättigter Carbinole aus dem Allylalkoholtyp (III—XI)



möchten wir uns nicht anschließen, da nach unseren Erfahrungen wie auch nach Angaben der Literatur die Geschwindigkeit der Reduktion der Carbinolgruppe die der Hydrierung der Doppelbindung übertreffen sollte. In Übereinstimmung mit dem Versuch steht dagegen unsere oben angeführte Ansicht, daß diese gesättigten Carbinole aus dem gesättigten Keton entstanden sind, wodurch ihr gelegentliches Auftreten zwanglos erklärt ist.

Von Straus¹⁶⁾ wird aber auch die Möglichkeit einer 1.4-Addition des Wasserstoffs an die ungesättigten Carbonylverbindungen diskutiert. Nach unserer Regel tritt sie tatsächlich auf, und zwar als die alleinige Reaktionsweise bei der Hydrierung in alkalischem Medium. Damit ist der Reaktionsverlauf unter alkalischen Bedingungen einheitlich folgendermaßen zu formulieren:



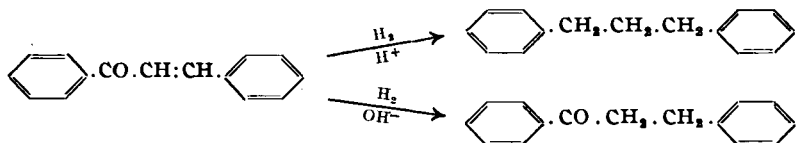
Unter 1.4-Addition des Wasserstoffs entsteht ein Enol, das seinerseits mit dem gesättigten Keton tautomer ist und unter den angewandten Bedingungen nicht weiter hydriert wird. Die Hydrierung kommt also nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff zum Stillstand.

Überhydrierung.

Es wurde schon erwähnt, daß die Hydrierung α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen häufig nicht bei den gewünschten gesättigten Ketonen stehen-

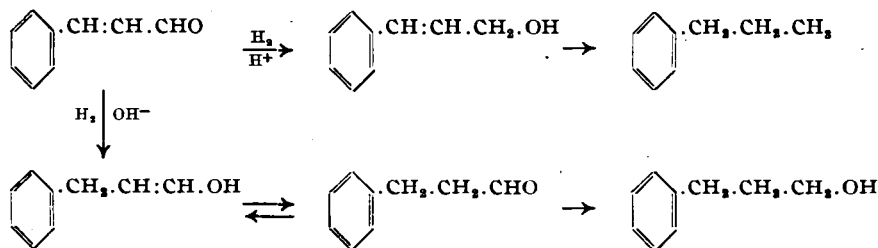
¹⁶⁾ F. Straus u. H. Grindel, A. **489**, 276 [1924].

bleibt, so daß diese in geringer Ausbeute, gelegentlich auch überhaupt nicht gefaßt werden. Beispiele dieser Art sind besonders häufig in der Reihe der Chalkone, z. B.¹²⁾. Wir prüften unsere Anschauungen am Chalkon selbst: In saurer Lösung wurden ohne Verlangsamung der Wasserstoffaufnahme 3 Mol. verbraucht; es entstand quantitativ 1.3-Diphenyl-butan, das wir durch sein Tetranitroderivat¹⁷⁾ charakterisierten. Wurde dagegen im alkalischen Medium hydriert, so kam die Wasserstoffaufnahme nach Verbrauch von 1 Mol. praktisch zum Stillstand. Das Hydrierungsprodukt stellte ausschließlich das gesättigte Keton dar.



Ein interessanter Fall von unterschiedlichen Reaktionsergebnissen liegt bei der Hydrierung des Zimtaldehyds vor. Skita¹⁸⁾ erhielt bei Verwendung von kolloidalem Palladium und Gummi in wäßrig-alkoholischer Lösung zu 90% Hydrozimtaldehyd neben etwa 10% Hydrozimtalkohol; dabei war die Reaktion nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff zum Stillstand gekommen. Straus¹⁶⁾ gelang es weder unter Verwendung gleicher noch abgewandelter Versuchsbedingungen dieses Ergebnis zu reproduzieren; vielmehr erhielt er dabei neben Hydrozimtalkohol den entsprechenden Kohlenwasserstoff, das Propylbenzol. Wurde die Reaktion nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff abgebrochen, so waren neben erheblichen Mengen Ausgangsmaterials nur die genannten Endprodukte nachzuweisen. Der Hydrozimtaldehyd hatte sich nicht gebildet.

Nach unserer Regel sollte das Propylbenzol ein Produkt der sauren Hydrierung sein, während es gelingen mußte, den Hydrozimtaldehyd besonders glatt in alkalischem Medium zu erhalten:



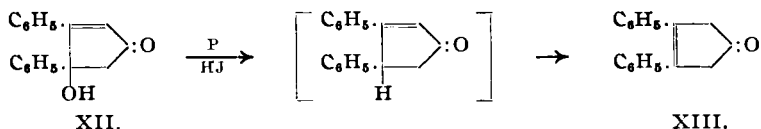
Der Versuch ergab, daß bei der alkalischen Hydrierung nach Aufnahme von einem Mol. die Reduktion sich sehr stark verlangsamte; im Reaktionsprodukt war danach kein Ausgangsmaterial mehr enthalten, dagegen ließ sich durch Schütteln mit Bisulfatlösung leicht die Additionsverbindung des Hydrozimtaldehyds erhalten.

Eine weitere Bestätigung unserer Ansichten bildet die Darstellung des 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-ons-(4). Dieses Keton (XIII) war schon früh

¹⁷⁾ A. Michaelis u. A. Flemming, B. 34, 1293 [1901].

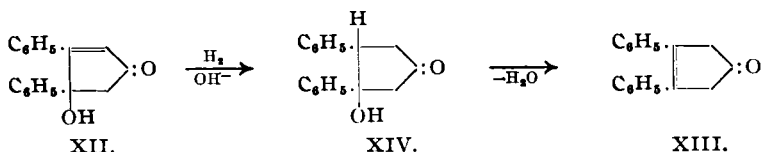
¹⁸⁾ A. Skita, B. 48, 1691 [1915].

von Japp¹⁹⁾ durch Reduktion von „Anhydroacetonbenzil“ (XII) mit Jodwasserstoff und Phosphor in schlechter Ausbeute erhalten worden:

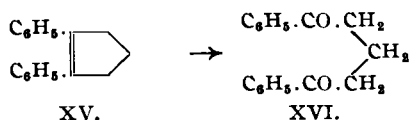


Dieser Weg blieb bisher der einzige und wurde bei allen späteren Bearbeitungen²⁰⁾ angewandt.

Wir wählten zu seiner Gewinnung die katalytische Hydrierung des „Anhydroacetonbenzils“ in alkalischer Lösung. Unter 1.4-Addition sollte dabei das gesättigte Oxyketon XIV entstehen, das unter Abspaltung von Wasser in das Keton XIII übergeht:



Erwartungsgemäß kommt unter diesen Bedingungen die Wasserstoffaufnahme nach Verbrauch von 1 Mol. zum Stillstand. Das Reaktionsprodukt wurde zur völligen Abspaltung von Wasser mit Eisessig aufgeköcht. Die Ausbeute an XIII war danach praktisch quantitativ. Wurde andererseits die Hydrierung in saurem Medium durchgeführt, so entstand neben dem gleichen Keton (XIII) der ungesättigte Kohlenwasserstoff (XV) als bewegliches Öl. Seine Konstitution wurde durch die Oxydation zum Dibenzoylpropan XVI bewiesen:



Diese Beispiele, die sich beliebig vermehren lassen, mögen genügen, um zu zeigen, daß sich die Nachteile einer Überhydrierung der ungesättigten Carbonylverbindung bei Verwendung eines alkalischen Reaktionsmediums weitgehend vermeiden lassen; die dabei auftretende etwas größere Reaktionsdauer läßt sich gegenüber der wesentlichen Verbesserung der Ausbeute an Keton leicht in Kauf nehmen. Soll aber die Hydrierung bis zum gesättigten Kohlenwasserstoff führen, so läßt sich dies in saurer Lösung, u. U. bei Verwendung besonders aktiver Katalysatoren, erreichen.

Hydro-dimerisation.

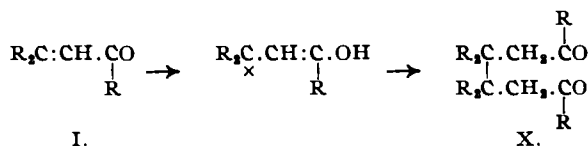
Die Fälle, in denen bei der katalytischen Hydrierung α,β -ungesättigter Ketone Dimerisierung auftritt, sind nicht zahlreich, jedoch verdienen sie in

¹⁹⁾ F. R. Japp u. G. D. Lander, Journ. chem. Soc. London **71**, 131 [1897].

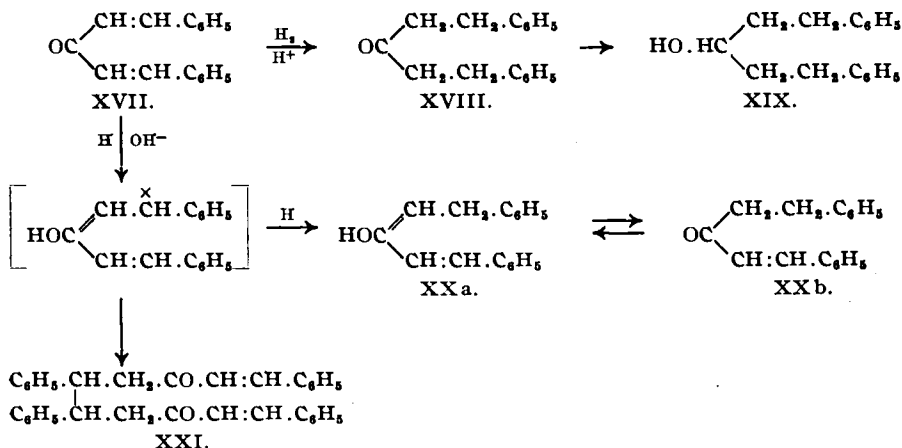
²⁰⁾ H. Burton u. C. W. Shoppee, Journ. chem. Soc. London **1934**, 200; **1939**, 569; C. F. H. Allen u. H. Rudoff, Canad. Journ. Res. [B] **15**, 321 [1937] (C. **1937** II, 3741).

unseren Überlegungen ebenfalls Interesse. Das Zusammentreten zweier Moleküle unter Bindung an den β -C-Atomen wurde sowohl bei ungesättigten Ketonen^{3) 4) 5)} als auch ungesättigten Nitroverbindungen^{6) 7)} beobachtet.

Ihre Bildung muß über ein Radikal erfolgen, das durch die Aufnahme von nur einem Atom Wasserstoff entstanden gedacht werden muß. Wie wir schon bei unseren theoretischen Überlegungen eingangs gezeigt haben, verläuft die Hydrierung nicht durch die gleichzeitige Einführung zweier Wasserstoffatome, sondern in einer Aufeinanderfolge der Addition des ersten und des zweiten Wasserstoffatoms. Die Geschwindigkeit, mit der die Reaktion abläuft, ist ebenso wie die Reaktionsfähigkeit der Zwischenprodukte für die Art der Endprodukte entscheidend. Sättigen sich die Radikale untereinander schneller und leichter ab, als die Absättigung durch ein zweites Wasserstoffatom erfolgt, so tritt die Hydro-dimerisation ein. Es läßt sich voraussehen, daß dies nur in alkalischem Medium der Fall sein wird, da hierbei die Reaktionsgeschwindigkeit geringer und die Entstehung eines entsprechenden Radikals zu erwarten ist:



Als Beispiel sei das Dibenzalacetone (XVII) angeführt, dessen katalytische Reduktion öfters mit unterschiedlichen Ergebnissen durchgeführt wurde; immer aber war die Entstehung verschiedener dimerer Produkte beobachtet worden²¹⁾. Wir führten nun die Hydrierung in saurer Lösung durch bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme. Es entstand dabei ein Gemisch von etwa gleichen Teilen des gesättigten Ketons (XVIII) und des gesättigten Alkohols (XIX); ein dimeres Produkt trat auch nicht spurenweise auf. In alkalischer Lösung dagegen schied sich rasch ein unlösliches Dimeres aus; die Reduktion kam schon bald zum Stillstand, da der Katalysator völlig davon eingehüllt wurde. Bei der Aufarbeitung wurde neben dem partiell hydrierten Keton (XXa) das partiell hydrierte Dimere (XXI) erhalten:



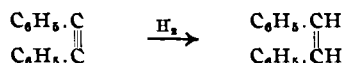
²¹⁾ Siehe Fußn. 3, 4, 5, 15 sowie C. Paal, B. 45, 2226 [1912].

Sterische Lenkung.

Das Auftreten von *cis-trans*-isomeren Reaktionsprodukten bei der katalytischen Hydrierung α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen ist beim Vorliegen cyclischer Verbindungen mit ditertiärer Doppelbindung möglich und für manche synthetischen Aufgaben ist eine sichere Lenkung von ausschlaggebender Bedeutung. In derartigen Fällen war man auf die mühsame Trennung der Isomeren nach der Hydrierung angewiesen, entstehen doch meist beide Formen in verschiedenen Verhältnissen nebeneinander. In anderen Fällen hat man sich bisher mit der Gewinnung der einen Form zufrieden gegeben, meist ohne eine Zuordnung zur *cis*- oder *trans*-Reihe treffen zu können.

Nach unseren Anschauungen sind es verschiedene Reaktionswege, die jeweils zu den beiden Isomeren führen, und auch hier sollte eine Lenkung der Reaktionsabläufe möglich sein.

Bei der katalytischen Hydrierung einer isolierten Mehrfachbindung kann, als Norm die Entstehung von *cis*-Verbindungen als den energie-reicheren Formen angenommen werden. Dafür sprechen die Ergebnisse zahlreicher Arbeitskreise²²⁾. Daß in den in der Literatur beschriebenen Fällen gelegentlich auch einige Prozente der *trans*-Form entstanden sind, findet seine Erklärung in zwei Tatsachen. Erstens befanden sich die zu hydrierenden Doppelbindungen gelegentlich in α,β -Stellung zu einer Carboxylgruppe, waren also dadurch beeinflussbar und nicht völlig isoliert; zum anderen aber kann die Entstehung der energieärmeren *trans*-Form auf eine sekundäre Umlagerung der zuerst entstandenen *cis*-Form zurückgeführt werden. In allen Fällen aber ist die ganz überwiegende Bildung der *cis*-Verbindung festgestellt. So entsteht z. B. aus Tolan bei der katalytischen Hydrierung Isostilben²³⁾:



Ebenso wird 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4) (XIII) ausschließlich zum *cis*-Diphenylcyclopentanon (XXII) hydriert²⁴⁾, und zwar wie wir zeigen konnten, in saurer wie in alkalischer Lösung.

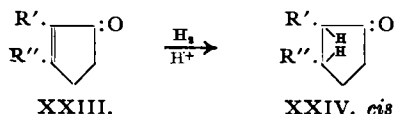


Im Zusammenhang mit unserer Faustregel betrachtet, ergibt sich daraus folgende Anschauung: In saurer Lösung verläuft die Hydrierung α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen unter 1.2-Addition, d. h. also in der gleichen Weise wie bei einer isolierten Doppelbindung: die beiden Wasserstoffatome stehen im Reaktionsprodukt zueinander in *cis*-Stellung; z. B. im Falle eines ungesättigten cyclischen Ketons vom Typ XXIII sollte das gesättigte *cis*-Keton XXIV entstehen:

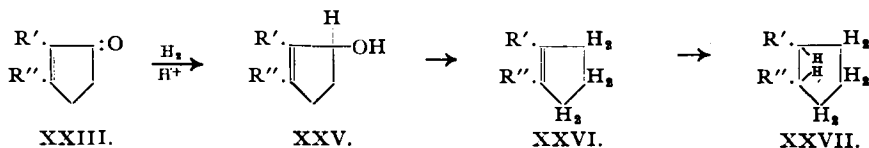
²²⁾ C. Paal u. W. Hartmann, B. **42**, 3930 [1909]; M. Bourguet, Compt. rend. Acad. Sciences **180**, 1753 [1925]; E. Ott u. R. Schröter, B. **60**, 624 [1927]; M. A. Sherrill u. E. H. Launspach, Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 2562 [1938]; M. Stoll u. A. Rouvé, Helv. chim. Acta **21**, 1542 [1938]; M. Bourguet u. Rambaud, Compt. rend. Acad. Sciences **187**, 383 [1928].

²³⁾ C. Kelber u. A. Schwarz, B. **45**, 1949 [1912].

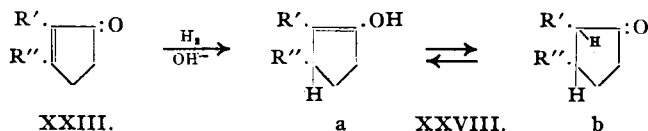
²⁴⁾ H. Burton u. C. W. Shoppee, Journ. chem. Soc. London **1939**, 569.



Daneben entsteht, wie wir schon früher gesehen haben, der gesättigte Kohlenwasserstoff, der ebenfalls der *cis*-Reihe angehören muß; seine Entstehung ist folgendermaßen zu formulieren: Bei der Hydrierung der Carbonylgruppe bildet sich ein „Allylalkohol“, der zum ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoff XXVII weiter hydriert wird. Jedesmal erfolgt die Wasserstoffaddition in 1.2-Stellung, es entsteht also der gesättigte Kohlenwasserstoff der *cis*-Reihe:



Bei der Hydrierung α,β -ungesättigter cyclischer Ketone in saurem Medium entstehen also ausschließlich *cis*-Derivate, und zwar nebeneinander das gesättigte *cis*-Keton und der *cis*-Kohlenwasserstoff. Anders liegen dagegen die Verhältnisse bei der Hydrierung im alkalischen Medium; der Wasserstoff tritt unter 1.4-Addition an das ungesättigte Keton, es entsteht ein Enol, das sich zur Ketoform tautomerisiert:

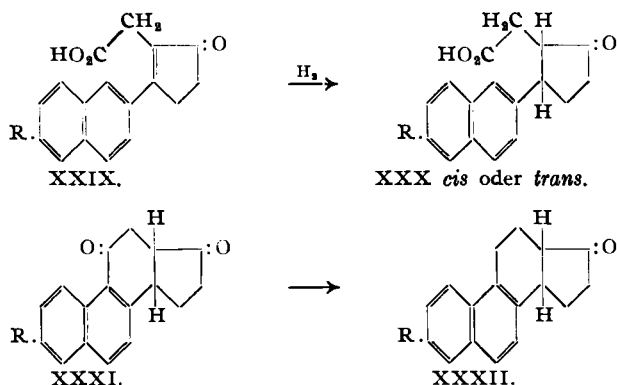


Die Ausbildung der *cis*- bzw. *trans*-Form erfolgt hier also erst bei der Tautomerisierung zum Keton, und es ist dabei ohne weiteres die Entstehung der energieärmeren *trans*-Form zu erwarten. Da die Hydrierung zum Stillstand kommt, erhält man unter diesen Bedingungen ausschließlich das *trans*-Keton.

Über ein Beispiel dieser Art haben wir in einer früheren Arbeit bereits berichtet*): Bei der Hydrierung des Methyl-methoxynaphthyl-cyclopentenons (XXIII, $\text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{R}'' = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_9$) in neutraler alkoholischer Lösung entstand ein Gemisch von *cis-trans*-Ketonen; in saurer Lösung das *cis*-Keton (XXIV) und der *cis*-Kohlenwasserstoff (XXVII), in alkalischer Lösung ausschließlich das *trans*-Keton XXVIII.

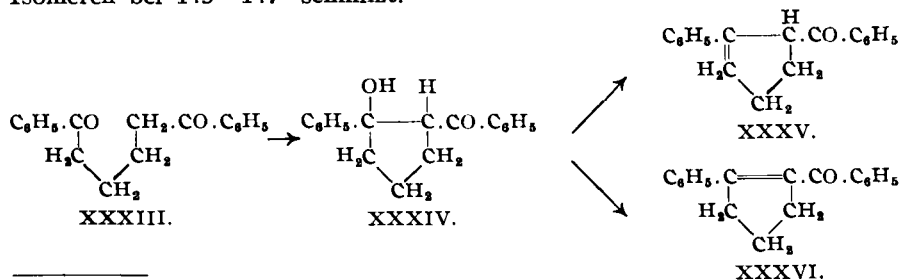
Wir haben unsere Ansichten in einer Reihe weiterer Fälle bestätigt gefunden. So hat Robinson²⁵⁾ eine Synthese beschrieben, die in glatter Reaktionsfolge zu einem „x-Nor-Equilenin“ (XXXII, $\text{R} = \text{OCH}_3$) unbekannter sterischer Zuordnung führt. Ein Zwischenprodukt war dabei die Methoxynaphthyl-cyclopentenon-essigsäure (XXIX, $\text{R} = \text{OCH}_3$), die katalytisch hydriert und zu einem Diketon XXXI ($\text{R} = \text{OCH}_3$) cyclisiert wurde, dessen partielle Reduktion dann den x-Nor-Equilenin-methyläther (XXXII, $\text{R} = \text{OCH}_3$) lieferte:

²⁵⁾ A. Koebner u. R. Robinson, Journ. chem. Soc. London 1938, 1994.



Es war von Interesse, die tatsächliche sterische Zuordnung dieses Produktes kennenzulernen. Auf Grund unserer Anschauungen war anzunehmen, daß die Hydrierung der Säure (XXIX), die mit Palladium auf Strontiumcarbonat durchgeführt worden war, zur stabilen *trans*-Form führen sollte, daß in dem α -Nor-Equilenin also die Ringverknüpfung des Fünfringes mit dem Sechsering in *trans* erfolgt ist. Die *cis*-Form sollte dagegen bei saurer Hydrierung zu erhalten sein. Wir führten den Versuch durch unter Verwendung der entsprechenden Säure ohne Methoxygruppe (XXIX, R = H), die ebenfalls von Robinson dargestellt und in analoger Weise zur Synthese des Steroids (XXXII, R = H) benutzt worden ist. Bei der Hydrierung in saurem Medium erhielten wir statt der von Robinson beschriebenen Säure vom Schmp. 132° glatt eine neue Säure, die nach allen Eigenschaften *cis*-Konfiguration besitzt. Sie schmilzt bei 106° und ist in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Damit ist gezeigt, daß dem α -Nor-Equilenin Robinsons tatsächlich die *trans*-Verknüpfung am Fünfring zukommt, wie sie auch beim natürlichen Equilenin vorliegt.

Unsere Regel prüften wir auch für den Fall, daß die CO-Gruppe nicht dem ungesättigten Ring angehört. Wir benutzten dazu das Phenyl-benzoylcyclopenten XXXVI, das schon von E. Bauer²⁶⁾ dargestellt wurde. Nach den Literaturangaben entsteht bei der Cyclisierung von Dibenzoylbutan (XXXIII) ein Gemisch der beiden Isomeren XXXV und XXXVI, von denen das erstgenannte, farblose den Schmp. 97°, das zweite, gelbe den Schmp. 52° besitzen soll. Während wir für den ersten Stoff die Angaben bestätigen konnten, isolierten wir an Stelle des letztgenannten jedoch farblose, derbe Prismen vom Schmp. 42°; das zinnoberfarbige Dinitrophenylhydrazon der Verbindung schmilzt bei 173—175°, während das Dinitrophenylhydrazon des erstgenannten Isomeren bei 145—147° schmilzt.

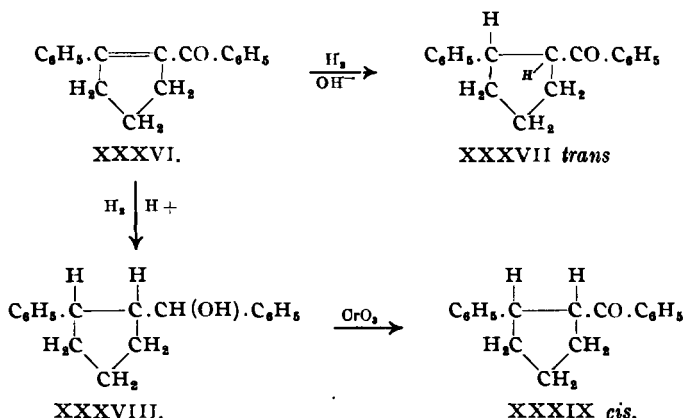


²⁶⁾ Ann. Chim. [9] 1, 348 [1914].

Es erscheint zunächst überraschend, daß bei der Wasserabspaltung ein Gemisch der beiden Isomeren entsteht, während man doch annehmen sollte, daß die konjugierte Lage der Doppelbindung in XXXVI besonders bevorzugt sein sollte. Der Grund scheint darin zu liegen, daß das als Zwischenprodukt auftretende Carbinol XXXIV ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Form ist. Nach Price²⁷⁾ tritt die Abspaltung der Hydroxylgruppe als Wasser nur mit dem *trans*-ständigen Wasserstoff ein, so daß die Anteile, in denen der tertiär gebundene Wasserstoff und die Hydroxylgruppe sich zueinander in *cis*-Stellung befinden, nicht oder nur schwer Wasser zu XXXVI, leicht dagegen zu XXXV abspalten können.

Bei der Darstellung der Ketone tritt noch ein dritter Stoff, Schmp. 157—158°, auf, der sich durch seine Schwerlöslichkeit auszeichnet, sich aber aus den Mutterlaugen der beiden Ketone besonders beim Durchleiten von Luft immer wieder neu bildet. Seiner Zusammensetzung nach enthält er ein Sauerstoff mehr, weshalb wir in ihm ein Oxyd vermuten. Von einer weiteren Untersuchung haben wir abgesehen.

Das α,β -ungesättigte Keton XXXVI, Schmp. 42°, benutzten wir zu unseren Versuchen. Die alkalische Hydrierung kam nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff scharf zum Stillstand; es war quantitativ das *trans*-Keton XXXVII, Schmp. 75—76°, entstanden, das durch ein gelbes Dinitrophenylhydrazon, Schmp. 129—130°, charakterisiert wurde.



In saurer Lösung verlief die Hydrierung schnell; nach Aufnahme von einem Mol. trat eine geringe Verlangsamung ein, nach 2 Mol. kam sie zum Stillstand. Es war quantitativ ein gesättigtes Carbinol (XXXVIII), Schmp. 104—106°, entstanden, dessen Zugehörigkeit zur *cis*-Reihe durch die Oxydation mit Chromsäure zu einem gesättigten Keton (XXXIX) vom Schmp. 42—43° bewiesen wurde. Dieses *cis*-Keton wurde durch ein Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 132—134° charakterisiert. Ein *cis*-Kohlenwasserstoff war in diesem Fall nicht entstanden.

Die Hydrierung α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen in saurem bzw. alkalischem Medium führt also zu verschiedenen Reaktionsprodukten, deren Vorhersagen und Deuten mit Hilfe unserer Faustregel möglich ist. Ott²⁸⁾ stellte den Satz auf, „daß die Gesetzmäßigkeit, die dem Verlauf der Wasserstoffadditionen an Acetylenbindungen zugrundeliegt, keine stereochemische

²⁷⁾ C. C. Price u. J. V. Karabinos, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 1159 [1940].

²⁸⁾ E. Ott u. R. Schröter, B. **60**, 624 [1927].

sein kann, sondern daß sie eine rein energetische ist.“ Das gilt auch in vollem Umfange für alle anderen Hydrierungen, die zu isomeren Produkten führen können. So gibt es zahlreiche Fälle, bei denen durch alkalische bzw. saure Hydrierung verschiedene Isomere entstehen, ohne daß α,β -ungesättigte Ketone vorliegen. Beispiele dieser Art sind u. a. in der Sterinchemie mehrfach bekannt; zu ihrer Deutung reicht unsere Faustregel nicht aus.

Einen Beitrag hierzu stellt auch die Hydrierung des β,γ -ungesättigten Ketons XXXV dar, wenngleich eine intermediäre Umlagerung in das α,β -ungesättigte Keton XXXVI und damit die Gültigkeit unserer Faustregel nicht ausgeschlossen ist. Denn auch in diesem Falle führte alkalische Hydrierung des Ketons XXXV ausschließlich zum *trans*-Keton XXXVII, die saure Hydrierung quantitativ zum *cis*-Carbinol XXXVIII. Bei einem β,γ -ungesättigten Keton dieser Art sollte bei *cis*-Additionen des Wasserstoffes an die Doppelbindung die Möglichkeit ebenso zur Entstehung einer *cis*- wie einer *trans*-Verbindung bestehen, je nachdem von welcher Seite der Ringebene der Wasserstoff herantritt. Geschieht dies von der Seite, auf der sich das tertiäre Wasserstoffatom befindet, sollte eine *cis*-, im andern Falle eine *trans*-Verbindung entstehen. Zum Verständnis des Reaktionsverlaufs gelangt man hier nur, wenn man sich von rein stereochemischen Bildern des Reaktionsablaufes frei macht und dafür eine energetische Betrachtungsweise wählt. Unsere Faustregel will nur als solche gewertet werden; die mit ihr durchgeführten Formulierungen sollen keine Deutung der Einzelheiten des Reaktionsgeschehens wiedergeben. Sie sollen lediglich zeigen, daß die Versuchs-Ergebnisse sich mit ihrer Hilfe ableiten bzw. vorhersagen lassen.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung der Firma Schering A.-G. durchgeführt, der wir dafür zu Dank verpflichtet sind.

Beschreibung der Versuche.

Allgemeines zur Durchführung der katalytischen Hydrierungen.

Alle katalytischen Hydrierungen dieser Arbeit wurden jeweils mit einem Katalysator aus Palladiumoxyd durchgeführt, um möglichst vergleichbare Bedingungen zu erhalten. Als Lösungsmittel diente stets reiner Äthylalkohol. Das alkalische Reaktionsmedium wurde durch Zusatz einer konz. alkohol. Lösung von Kaliumhydroxyd bis zur deutlich alkalischen Reaktion gegen Lackmus, das saure Reaktionsmedium durch einige Tropfen konz. Salzsäure erreicht.

Fast alle untersuchten Ketone zeigten, auch in analysenreinem Zustand, eine deutliche Gelbfärbung beim Zusatz von Alkali, die beim Ansäuern wieder verschwand.

Der Ansatz wurde mit Elektrolyt-Wasserstoff geschüttelt, bis die Reaktion zum Stillstand kam oder zumindest die Aufnahmegeschwindigkeit sich deutlich verringerte. Die Aufarbeitung geschah durch Neutralisation durch Essigsäure bzw. Natriumbicarbonat und Verdampfen des Lösungsmittels. Das Reaktionsprodukt wurde danach entweder umkrystallisiert oder nach Aufnehmen in Äther und Trennen von anorganischem Material im Vak. destilliert.

Zum Vergleich wurden einige Versuche mit gebrauchtem Palladiumkatalysator, mit Raney-Nickel und mit Platinmohr durchgeführt, die, abgesehen von der Reaktionsgeschwindigkeit, stets zu den gleichen Ergebnissen führten.

Hydrierung von Benzalacetophenon.

5 g Benzal-acetophenon wurden unter Zusatz von 500 mg Ätzkali hydriert. Nach 18 Min. war 1 Mol. Wasserstoff verbraucht, und die Reaktion kam zum Stillstand. Die Aufarbeitung ergab quantitativ Benzylacetophenon, Schmp. 71—72°.

5 g Benzalacetophenon wurden unter Zusatz von Salzsäure hydriert. Ohne Verlangsamung wurden 3 Mol. Wasserstoff verbraucht. Die Destillation des Hydrierungsproduktes ergab praktisch quantitativ Diphenylpropan, Sdp. 292°. Der Kohlenwasserstoff wurde charakterisiert durch Überführung in sein Tetranitro-Derivat¹⁶⁾, Schmp. 162°.

Hydrierung von Zimtaldehyd.

5 g Zimtaldehyd wurden in alkalischem Medium hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff verlangsamte sich der Verbrauch, es wurde abgebrochen und aufgearbeitet. Der Geruch des Zimtaldehyds war völlig verschwunden. Beim Schütteln mit Bisulfitlösung wurde die Bisulfitverbindung des Hydrozimtaldehyds erhalten. Der Aldehyd wurde auch durch sein Semicarbazon, Schmp. 127°, charakterisiert.

Hydrierung von Anhydroacetonbenzil.

Der Ketonalkohol XII wurde nach der Vorschrift von Japp²⁰⁾ dargestellt. Er läßt sich unzersetzt destillieren, Sdp._{0,4} 190°, und wird nach einmaligem Umkrystallisieren farblos erhalten. Schmp. 146—147°. Das schwer lösliche Dinitrophenylhydrazon krystallisiert aus Chloroform-Petroläther in ziegelroten Nadeln, Schmp. 262° (unter Zers.).

6.353 mg Sbst.: 14.82 mg CO₂, 2.44 mg H₂O.

C₂₂H₁₈O₄N₄. Ber. C 64.17, H 4.21. Gef. C 63.63, H 4.30.

3 g Anhydroacetonbenzil nahmen bei der Hydrierung in alkalischem Medium 300 ccm (1 Mol.) Wasserstoff auf. Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels krystallisierte der Rückstand durch. Aus Alkohol große Nadeln von unscharfem Schmp. 70—100°. Zur Abspaltung von Wasser wurde deshalb das gesamte Produkt mit Eisessig aufgeköcht und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels aus Methanol umkrystallisiert. Das 1.2-Diphenylcyclopenten-(1)-on-(4) (XIII) bildet derbe Prismen, Schmp. 108—109°.

7.425 mg Sbst.: 23.71 mg CO₂, 4.04 mg H₂O.

C₁₇H₁₄O. Ber. C 87.14, H 6.02. Gef. C 87.10, H 6.09.

Das Semicarbazon bildet farblose Prismen, die sich am Licht gelb färben, Schmp. 219° (unter Zers.).

8.449 mg Sbst.: 23.00 mg CO₂, 4.45 mg H₂O.

C₁₈H₁₇ON₃. Ber. C 74.20, H 5.87. Gef. C 74.25, H 5.89.

Das Dinitrophenylhydrazon krystallisiert aus Chloroform-Petroläther in carminroten Nadeln, Schmp. 252° (unter Zers.) (Burton u. Shoppee²⁴⁾: 259—260° unter Zers.).

Die Hydrierung von je 2 g 1.2-Diphenylcyclopenten-(1)-on-(4) (XIII) in saurem bzw. alkalischem Medium führte jeweils zum *cis*-1.2-Diphenylcyclopentanon-(4), Schmp. 106°³⁰⁾.

²⁰⁾ F. R. Japp u. J. Knox, Journ. chem. Soc. London 87, 679 [1905].

³⁰⁾ H. A. Weidlich, B. 71, 1601 [1938].

Beim Versuch, das ungesättigte Keton XIII nach Clemmensen zum 1.2-Diphenyl-cyclopenten (XV) zu reduzieren, wurden neben unverändertem Ausgangsmaterial nur wenig niedrigsiedende Anteile und eine Fraktion Sdp._{0,5} 180—210° erhalten. Diese krystallisierte aus Chloroform-Alkohol in Platten vom Schmp. 155—156° mit starker himmelblauer Fluoreszenz. Ihre Zusammensetzung spricht für eine Entstehung aus 2 Mol. des Ketons:

7.670 mg Stbst.: 26.30 mg CO₂, 4.45 mg H₂O.

C₃₄H₂₈. Ber. C 93.53, H 6.47. Gef. C 93.52, H 6.49.

3 g Anhydroacetonbenzil verbrauchten bei der sauren Hydrierung 700 ccm Wasserstoff (etwa 2.5 Mol.). Bei der Aufarbeitung wurde ein Öl erhalten. Von einer Probe (100 mg) wurde ein Dinitrophenylhydrazon dargestellt. Es wurden ziegelrote Krystalle, Schmp. 248—250° (unter Zers.), erhalten, identisch mit dem Dinitrophenylhydrazon des 1.2-Diphenyl-cyclopentenons (XIII). Der Rest wurde destilliert; bei 119°/0.4 mm ging das 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1) (XV) als bewegliches Öl über. Es entfärbte Bromlösung sofort. Die Analyse des über Natrium rektifizierten Kohlenwasserstoffs deutet auf einen Gehalt an 1.2-Diphenyl-cyclopentan:

7.111 mg Stbst.: 24.02 mg CO₂, 5.01 mg H₂O.

C₁₇H₁₆. Ber. C 92.69, H 7.31. C₁₇H₁₆. Ber. C 91.85, H 8.15. Gef. C 92.13, H 7.88.

Bei 150°/0.2 mm destillierte das Keton (XIII) als bald erstarrendes Öl. Aus Methanol lange Nadeln vom Schmp. 107—108°.

3.3 g des rohen 1.2-Diphenyl-cyclopentens-(1) wurden mit 2 g Chromsäure in 100 ccm Eisessig bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach 20 Stdn. wurde in Wasser gegossen, neutralisiert und ausgeäthert. Nach Vertreiben des Äthers hinterblieb ein gelbliches Öl, das im Vak. destilliert wurde. Nach einem Vorlauf von unverändertem Ausgangsmaterial ging bei 160—180°/0.4 mm das Dibenzoylpropan (XVI) über, das krystallin erstarrte. Aus Alkohol flache Nadeln, Schmp. 64.5—65°.

6.528 mg Stbst.: 19.36 mg CO₂, 3.76 mg H₂O.

C₁₇H₁₆O₂. Ber. C 80.92, H 6.39. Gef. C 80.89, H 6.44.

Hydrierung von Dibenzalaceton.

5 g Dibenzalaceton (XVII) verbrauchten in saurer Lösung 1410 ccm Wasserstoff (etwa 2.6 Mol.). Die Reaktionslösung blieb klar, ein schwerlösliches Dimeres entstand dabei nicht. Das farblose Destillat, 4.5 g vom Sdp._{0,4} 145—155°, erstarrte teilweise in Aceton-Kohlensäure; es ist ein Gemisch von Dibenzylaceton (XVIII) mit γ -Oxy- α - ϵ -diphenylpentan (XIX). Die Trennung wurde folgendermaßen durchgeführt: Nach der Vorschrift von v. Pechmann²¹⁾ wurde das Oxim dargestellt. Beim Kühlen krystallisierte das Oxim, während das Carbinol sich ölig abschied und durch Absaugen abgetrennt wurde. Es wurden 1.1 g Oxim, Schmp. 92°, erhalten. Der Rest des Ketons wurde als Dinitrophenylhydrazon abgeschieden; aus Äther-Petroläther rote Blättchen vom Schmp. 115—117°.

6.851 mg Stbst.: 16.57 mg CO₂, 3.26 mg H₂O. — 6.291 mg Stbst.: 0.741 ccm N₂ (22°, 750 mm).

C₂₃H₂₂O₄N₄. Ber. C 66.00, H 5.31, N 13.39. Gef. C 65.97, H 5.32, N 13.45.

²¹⁾ M. Dünschmann u. H. v. Pechmann, A. **261**, 187 [1891].

Nach Abtrennung des Ketons wurde der Rückstand im Vak. destilliert; das Destillat erstarrte krystallin. Aus Petroläther krystallisiert das Carbinol (XIX) in langen Nadeln vom Schmp. 46° (Lit.⁵): $47-48^{\circ}$.

Die Hydrierung von 5 g Dibenzalacetone in alkalischem Medium kam schon nach Aufnahme von etwa 1 Mol. Wasserstoff zum Stillstand. Aus der Lösung hatte sich das praktisch unlösliche Dimere abgeschieden und den Katalysator völlig eingeschlossen. Bei der Aufarbeitung wurden das Benzylbenzalacetone (XX), Schmp. 54° , und das 1.5.6.10-Tetra-phenyl- $\Delta^{1,9}$ -dekadien-dione-(3.8) (XXI)⁵, Schmp. 208° , erhalten.

Hydrierung der 3- β -Naphthyl-cyclopenten-(2)-on-(1)-essigsäure-(2).

2 g Methylester der Säure XXIX ($R = H$)²⁵ wurden in saurer Lösung hydriert. Nach 10 Min. war 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Danach verlangsamt sich die Reaktion rasch, und es wurde abgebrochen. Die Aufarbeitung ergab einen flüssigen Ester, der nicht zur Krystallisation zu bringen war. Nach der Verseifung mit methylalkohol. Kalilauge destillierte die Säure als farbloses Öl bei $192^{\circ}/0.3$ mm. Aus Äther-Petroläther krystallisiert die sehr leicht lösliche *cis*-3- β -Naphthyl-cyclopentanone-(3)-essigsäure-(2) (XXX, $R = H$), Schmp. 106° .

5.121 mg Subst.: 14.31 mg CO_2 , 2.84 mg H_2O .

$C_{17}H_{18}O_5$. Ber. C 76.11, H 6.00. Gef. C 76.26, H 6.20.

2-Phenyl-1-benzoyl- Δ^1 -cyclopenten und 2-Phenyl-1-benzoyl- Δ^2 -cyclopenten.

Aus dem nach der Vorschrift von Bauer²⁶ durch Cyclisierung von 1.4-Dibenzoyl-butan erhaltenen Gemisch vom Sdp._{0.4} $159-160^{\circ}$ setzen sich farblose Krystalle ab, die nach dem Verreiben mit kaltem Methanol abgesaugt werden. Sie schmelzen bei 97° und stellen das Δ^2 -Isomere (XXXV) dar (Lit.: Schmp. 98°). Das bräunlich-gelbe Dinitrophenylhydrazon schmilzt unscharf von $132-140^{\circ}$.

4.939 mg Subst.: 0.561 ccm N_2 (19° , 737 mm).

$C_{24}H_{20}O_4N_4$. Ber. N 13.08. Gef. N 12.87.

Der ölige Hauptteil erstarrt im Eisschrank. Nach dem Wiederschmelzen bei Raumtemperatur hinterbleiben farblose Krystalle vom Schmp. $145-147^{\circ}$, die in Methanol sehr wenig löslich sind. Nach dem Umkrystallisieren aus Aceton-Methanol farblose Nadeln, Schmp. $157-158^{\circ}$. Dieselbe Substanz trat auch später immer von neuem in der Mutterlauge des Isomerengemisches auf; sie läßt sich durch ihre Schwerlöslichkeit leicht abtrennen. Ihre Menge nimmt zu, wenn ein Luftstrom längere Zeit durch die Mutterlaugen gesaugt wird.

7.933 mg Subst.: 23.78 mg CO_2 , 4.35 mg H_2O .

$C_{18}H_{16}O_2$. Ber. C 81.79, H 6.10. Gef. C 81.76, H 6.13.

Beim Abkühlen krystallisiert aus den Mutterlaugen reichlich das Δ^1 -Isomere (XXXVI) in derben Prismen vom Schmp. 40° , leicht löslich in allen Lösungsmitteln. Aus Methanol mehrfach umkrystallisiert schmilzt die farblose Verbindung bei 42° (Bauer²⁶): Schmp. 53°).

6.215 mg Subst.: 19.80 mg CO_2 , 3.65 mg H_2O .

$C_{18}H_{16}O$. Ber. C 87.06, H 6.49. Gef. C 86.89, H 6.57.

Das zinnoberfarbene Dinitrophenylhydrazon krystallisiert aus Petroläther; Schmp. unscharf 165—170°.

4.245 mg Sbst.: 0.498 ccm N₂ (19°, 737 mm).

C₂₄H₂₀O₄N₄. Ber. N 13.08. Gef. N 13.30.

Hydrierung des 2-Phenyl-1-benzoyl-Δ¹-cyclopentens.

5 g des α,β-ungesättigten Ketons XXXVI vom Schmp. 40—42° wurden in alkalischer Lösung hydriert. Nach Verbrauch von einem Mol. Wasserstoff kam die Aufnahme zum Stillstand. Bei der Aufarbeitung krystallisierte das *trans*-2-Phenyl-1-benzoyl-cyclopentan (XXXVII) sehr leicht in schönen Nadeln. Zur Analyse aus Methanol umkrystallisiert, schmilzt es bei 75—76°.

7.226 mg Sbst.: 22.9 mg CO₂, 4.70 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O. Ber. C 86.37, H 7.24. Gef. C 86.43, H 7.28.

Das Dinitrophenylhydrazon krystallisierte aus Petroläther in gelben Nadelchen, Schmp. 129—130°

8.664 mg Sbst.: 21.27 mg CO₂, 4.05 mg H₂O. — 5.933 mg Sbst.: 0.677 ccm N₂ (20°, 738 mm).

C₂₄H₂₂O₄N₄. Ber. C 66.95, H 5.16, N 13.02. Gef. C 66.96, H 5.23, N 12.91.

5 g Keton (XXXVI) wurden in saurer Lösung hydriert. Nach Verbrauch von 2 Mol. Wasserstoff kam die Reaktion praktisch zum Stillstand. Bei der Aufarbeitung schieden sich leicht große Platten ab; nach dem Umkrystallisieren aus wenig Methanol zeigte das *cis*-2-Phenyl-1-[oxy-phenyl-methyl]-cyclopentan (XXXVIII) den Schmp. 104—106°.

6.944 mg Sbst.: 21.82 mg CO₂, 4.99 mg H₂O.

C₁₈H₂₀O. Ber. C 85.64, H 8.01. Gef. C 85.70, H 8.04.

1 g des Carbinols XXXVIII wurde mit 265 mg Chromsäure in Eisessig oxydiert. Nach dem Stehenlassen über Nacht und üblicher Aufarbeitung wurden 0.9 g eines Öls vom Sdp._{0.2} 133° erhalten, das beim Verreiben mit Methanol in der Kältemischung erstarrte. Das sehr leicht lösliche *cis*-2-Phenyl-1-benzoyl-cyclopentan (XXXIX) krystallisiert aus Petroläther in langen Nadeln vom Schmp. 42—43°.

8.400 mg Sbst.: 26.53 mg CO₂, 5.50 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O. Ber. C 86.37, H 7.24. Gef. C 86.14, H 7.32.

Das Dinitrophenylhydrazon krystallisiert aus Petroläther in gelben Nadeln vom Schmp. 132—134°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Dinitrophenylhydrazon des *trans*-Ketons lag bei 100—111°.

7.870 mg Sbst.: 19.23 mg CO₂, 3.70 mg H₂O. — 5.647 mg Sbst.: 0.650 ccm N₂ (20°, 739 mm).

C₂₄H₂₂O₄N₄. Ber. C 66.95, H 5.16, N 13.02. Gef. C 66.64, H 5.26, N 13.04.

Hydrierung des 2-Phenyl-1-benzoyl-cyclopentens-(2).

3 g des β,γ-ungesättigten Ketons XXXV verbrauchten in alkalischem Medium 300 ccm (1 Mol.) Wasserstoff bis zum Stillstand der Reaktion. Die Aufarbeitung ergab quantitativ das *trans*-2-Phenyl-1-benzoyl-cyclopentan (XXXVII), Schmp. 75—76°.

5 g Keton (XXXV) nahmen in saurer Lösung in 20 Min. 1000 ccm (2 Mol.) Wasserstoff auf. Danach wurde die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gering. Die Aufarbeitung ergab ausschließlich das *cis*-Carbinol (XXXVIII), Schmp. 104°