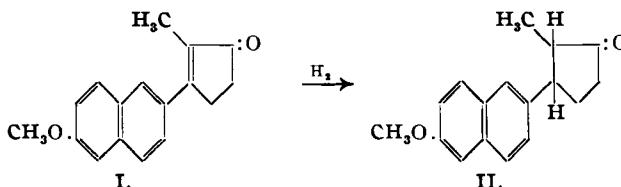


157. Hans A. Weidlich und Margot Meyer-Delius: Über die Darstellung von substituierten Cyclopentanonen. IV. Mitteil.: Die katalytische Hydrierung des 1,2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-ons-(3)*.

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

(Eingegangen am 21. April 1941.)

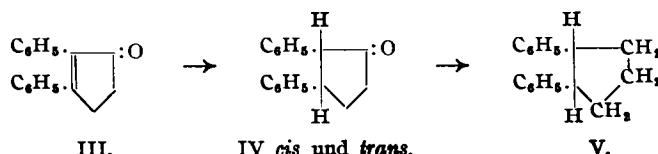
In unserer II. Mitteilung¹⁾ beschrieben wir als Zwischenprodukt einer geplanten Naturstoffsynthese die Darstellung eines disubstituierten Cyclopentenons (I), dessen katalytische Hydrierung je nach den Versuchsbedingungen zu verschiedenen Stereoisomeren (II) führte.



Das im 5-Ring gesättigte Keton vom Schmp. 81—83° bezeichneten wir als *trans*-, das zweite Isomere vom Schmp. 119—121° als *cis*-Keton. Im folgenden soll über die Gründe für diese Zuordnung berichtet werden.

Eine praktische Faustregel, die wir in unserer voranstehenden Arbeit*) aufgestellt und geprüft haben, besagt für cyclische α,β -ungesättigte Ketone mit ditertiärer Doppelbindung, daß in saurem Medium die Hydrierung unter Addition des Wasserstoffs an die C—C- oder C—O-Doppelbindung zu einem Gemisch von *cis*-Keton und *cis*-Kohlenwasserstoff führt, in alkalischem Medium dagegen unter 1.4-Addition zu einem Enol, das sich zum *trans*-Keton tautomerisiert. Tatsächlich war das Keton vom Schmp. 119—121° neben einem Kohlenwasserstoff vom Schmp. 70° in saurer Lösung entstanden, das Keton vom Schmp. 81—83° dagegen im alkalischen Reaktionsmedium, während in neutraler Lösung alle drei Komponenten nebeneinander gebildet wurden.

Wir haben uns nun bemüht, einen direkten Beweis für diese Zuordnung zu führen, und zwar durch die gleichartige Behandlung des analog gebauten 1,2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-ons-(3) (III). Auch hier sollte die katalytische Hydrierung gemäß unserer Faustregel zu zwei isomeren gesättigten Ketonen (IV) und deren Reduktion zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen (V) führen, deren gesicherte sterische Zuordnung zur *cis*- bzw. *trans*-Reihe wir in eindeutiger Weise früher getroffen haben²⁾.

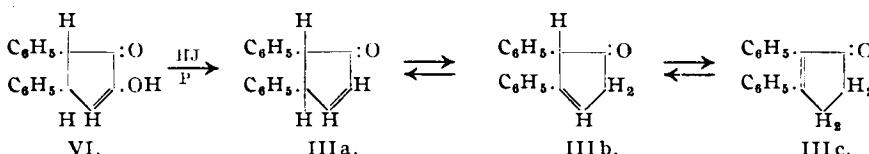


*) Vorgetragen in d. Sitzung d. Deutschen Chemischen Gesellschaft am 14. Juni 1941. III. Mitteil. s. vorgehende Arbeit. H. A. Weidlich u. M. Meyer-Delius, B. 74, 1195 [1941].

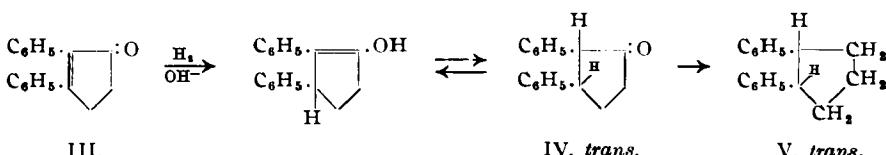
¹⁾ H. A. Weidlich u. M. Meyer-Delius. B. 72, 1941 [1939].

²⁾ H. A. Weidlich, B. 71, 1691 [1938].

Zu diesem Zwecke stellten wir das Diphenylcyclopentenon (III) nach dem Verfahren von Borsche³⁾ dar; es bildet farblose Prismen vom Schmp. 95°. Inzwischen hat auch dieser Autor den gleichen Stoff als gelbliche Plättchen vom gleichen Schmelzpunkt beschrieben⁴⁾. Er ist identisch mit einem Keton (weiße Nadeln, Schmp. 92°, korrig.), das C. F. H. Allen und H. Rudoff⁵⁾ bei der Reduktion des Keto-enols VI mit Phosphor und Jodwasserstoff erhalten und fälschlich als 1,2-Diphenyl-cyclopentanon-(4) angesprochen hatten. Diesen Irrtum haben schon H. Burton und C. W. Shoppee⁶⁾ aufgeklärt. Sie deuteten die Entstehung durch die Annahme einer prototropen Umwandlung („Drei-Kohlenstoff-Tautomerie“):



Die katalytische Hydrierung dieses ungesättigten Ketons (III) in alkalischem Medium ergab bei unseren Versuchen quantitativ ein gesättigtes Keton vom Schmp. 97° in Übereinstimmung mit dem Befund von Burton und Shoppee. Die Überführung in den gesättigten Kohlenwasserstoff (V) durch Reduktion nach Clemmensen⁶⁾ lieferte das bekannte *trans*-1,2-Diphenyl-cyclopentan²⁾, Schmp. 67°. Dieses Ergebnis bedeutet eine Bestätigung unserer Faustregel, nach der dieser Vorgang folgendermaßen zu formulieren wäre:



Während also in alkalischem Medium bei der katalytischen Hydrierung ausschließlich das *trans*-Keton entsteht, lässt die Regel in saurem Medium ein Gemisch von *cis*-Keton mit dem *cis*-Kohlenwasserstoff erwarten. Tatsächlich entstand auch dabei der bekannte *cis*-Kohlenwasserstoff²⁾, Schmp. 47°, daneben aber überraschenderweise wiederum das *trans*-Keton, Schmp. 97°, sowie ein Carbinol, Schmp. 112°, für das durch Oxydation zum Keton die *trans*-Konfiguration bewiesen wurde; es ist durch Weiterhydrierung des gesättigten Ketons entstanden. Eine Erklärung für die Abweichung von der Norm ergibt sich aus folgender Überlegung.

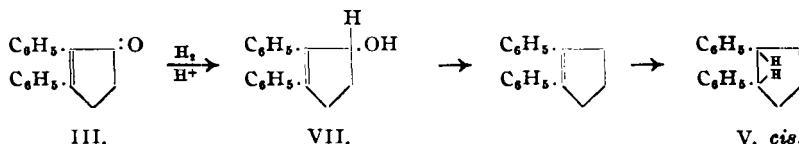
Die 1,2-Addition an die Carbonylgruppe, die zum „Allylalkohol“ (VII) führt, lässt bei der weiteren Hydrierung nur eine *cis*-Absättigung der alleinstehenden ditertiären Doppelbindung zu, es entsteht erwartungsgemäß der *cis*-Kohlenwasserstoff (VIII):

⁸⁾ W. Borsche u. W. Menz, B. 41, 190 [1908].

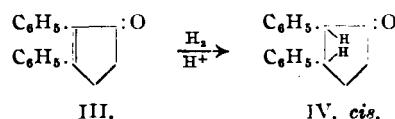
⁴⁾ W. Borsche u. A. Klein, B. 72, 2082 [1939].

⁵⁾ Canad. Journ. Res. [B] 15, 321 [1937] (C. 1937 II, 3741)

⁶) Journ. chem. Soc. London 1939, 567.

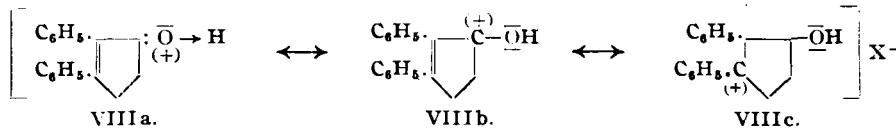


Die Absättigung einer diteriären Doppelbindung, vor allem, wenn sie 2 Phenyle trägt, verläuft langsam und stark gehemmt. Deshalb ist der zweite in saurer Lösung zu erwartende Vorgang, nämlich die direkte Absättigung der C—C-Doppelbindung III—IV (*cis*), in unserem Falle weitgehend zurückgedrängt.

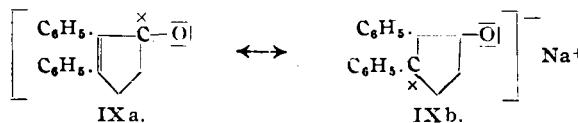


So kann die vom Sauerstoffatom her einsetzende 1.4-Addition, die sonst in saurer Lösung nicht zur Geltung kommt, hier in Erscheinung treten; über ein Enol entsteht also das *trans*-Keton.

Die Faustregel stellt nur eine grobe Vereinfachung dar. Tatsächlich ist der Verlauf dieser 1.4-Addition in saurer Lösung nicht identisch mit dem im alkalischen Medium. Im ersten Fall liegt ein mesomeres Kation vor, dessen Grenzformeln durch VIIIa, b, c wiedergegeben sind; die 1.4-Addition in saurem Medium verläuft danach über VIIIc.



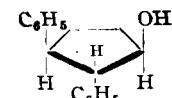
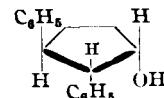
Im zweiten Falle dagegen tritt ein mesomeres Anion in Reaktion, das nach IX a—b zu formulieren ist, wobei IX b für die 1.4-Addition im alkalischen Medium verantwortlich ist.



Es galt den Einwand zu prüfen, daß nicht das Reaktionsmedium, sondern die Aktivität des Katalysators für die Reaktionsprodukte ausschlaggebend sei. Das würde etwa besagen: der Palladiumkatalysator ist gegenüber dieser reaktionsträgen Doppelbindung selbst in saurer Lösung nicht aktiv genug, so daß das Bild einer langsam „alkalischen“ Hydrierung auch im sauren Medium nicht ausgeschlossen wäre. Dann müßte ein energetischer Katalysator, etwa Platinoxyd, eher zum gesuchten *cis*-Keton führen.

Dieser Einwand kann bezüglich der Stellung der beiden Phenyle im Reaktionsprodukt abgelehnt werden. Mit Platinoxyd-Katalysator werden rasch 2 Mol. Wasserstoff verbraucht, es entsteht quantitativ ein öliges Carbinol, das nicht identisch ist mit dem durch Palladium-Reduktion erhaltenen. Es erwies sich aber bei der Oxydation zum Keton ebenfalls als Abkömmling der

trans-Reihe, der Unterschied zwischen den beiden Carbinolen besteht in der relativen räumlichen Anordnung des Hydroxyds in bezug auf die Phenylgruppen. Auf Grund der Skitaschen Regel¹⁷⁾ erteilten wir dem festen Carbinol die *trans*- (Xa), dem flüssigen die *cis*-Konfiguration (Xb) bezüglich der Stellung des Hydroxyls zum benachbarten Phenyl.

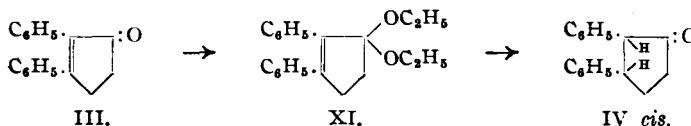
Xa (*trans-trans*).Xb (*trans-cis*).

Also auch energische Reduktion ändert nichts an der Entstehung von *trans*-Verbindungen, in jedem Fall entsteht zunächst das gesättigte *trans*-Keton, die Hinderung an der Doppelbindung durch die beiden Phenyle lässt stets die Hydrierung am Carbonyl beginnen.

Tritt nun an die Stelle eines Phenyls an der Doppelbindung ein aliphatischer Rest, z. B. CH_3 oder $\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, so besteht die Hemmung nicht mehr, es kann dann wieder das Auftreten ausschließlich von *cis*-Produkten in saurem Medium erwartet werden. Daß dies der Fall ist, haben wir in der vorangegangenen Mitteilung*) schon gezeigt.

Wenn unsere Überlegung, daß nämlich die vom Carbonylsauerstoff her beginnende Wasserstoff-Addition der 1.2-Addition an die C—C-Doppelbindung in diesem Fall den Rang abläuft, richtig ist, so müßte eine Blockierung der Carbonylgruppe während der Hydrierung nur noch die 1.2-Addition an die C—C-Doppelbindung zulassen; es müßte also gelingen, zu *cis*-Derivaten zu gelangen, wenn man die Carbonylgruppe an der Teilnahme an der Reaktion verhindert. Die Absättigung einer einzelnen Doppelbindung führt ja zu *cis*-Produkten, worauf wir früher*) hingewiesen haben.

Tatsächlich gelang es, die Bildung des *cis*-Ketons zu erreichen, indem wir die Carbonylgruppe durch Acetalisierung reversibel blockierten. Wir hydrierten das ungesättigte Keton in alkoholischer Lösung unter Zusatz eines Überschusses von Orthoameisensäureester. Unter diesen Bedingungen bildete sich das Acetal (XI), das wir nicht isolierten, sondern nach der Hydrierung wieder spalteten; nunmehr erhielten wir neben etwas *trans*-Keton das *cis*-Keton (Schmp. 71°) (IV).



Dieses Verfahren, zum sonst nicht zugänglichen *cis*-Keton zu gelangen, erscheint uns zugleich ein Beweis für die Brauchbarkeit unserer Anschauungen. Wir sehen in unserer Faustregel, sofern sie richtig angewandt wird, eine sichere Möglichkeit zur Vorhersage und Zuordnung der Reaktionsprodukte; ihre Anwendung auf das Methyl-methoxynaphthyl-cyclopentenon (I) befähigte

* A. Skita, B. 53, 1799 [1920].

uns zu der schon in der II. Mitteilung getroffenen Zuweisung der Hydrierungsprodukte zur *cis*- bzw. *trans*-Reihe.

Der Firma Schering A.-G. haben wir für die Unterstützung unserer Arbeiten zu danken.

Beschreibung der Versuche.

1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) (III).

Die Darstellung erfolgte in der gleichen Weise, wie sie von Borsche⁴⁾ beschrieben wurde. Wir erhielten dabei das Keton in farblosen Prismen vom Schmp. 95°; sein Dinitrophenylhydrazon⁶⁾ aus Essigester umkristallisiert zeigte den Schmp. 225°.

Alkalische Hydrierung mit Palladium.

3 g des ungesättigten Ketons (III) nahmen in alkohol. Lösung nach Zusatz von Ätzkali bis zur alkalischen Reaktion bei der Hydrierung mit Palladiumkatalysator (aus Palladiumoxyd) in 20 Min. 1 Mol. Wasserstoff auf. Danach kam die Reaktion praktisch zum Stillstand. Nach Neutralisation mit Eisessig und Vertreiben des Lösungsmittels krystallisierte das *trans*-1.2-Diphenyl-cyclopentanon-(3) (IV) durch. Aus Äther-Petroläther sechseckige Platten, Schmp. 97°.

7.827 mg Sbst.: 24.78 mg CO₂, 4.83 mg H₂O.

C₁₇H₁₆O. Ber. C 86.44, H 6.78. Gef. C 86.35, H 6.90.

Das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon krystallisiert aus Chloroform-Petroläther in orangefarbenen Nadeln, Schmp. 142—144° (Burton und Shoppee⁶⁾; Schmp. 142°.

Das Semicarbazone bildet farblose Blättchen aus Alkohol, Schmp. 192°.

8.692 mg Sbst.: 23.50 mg CO₂, 4.95 mg H₂O.

C₁₈H₁₉ON₃. Ber. C 73.59, H 6.52. Gef. C 73.74, H 6.37.

Saure Hydrierung mit Palladium.

3 g des ungesättigten Ketons (III) wurden wie oben, jedoch unter Zusatz von 1 Tropfen konz. Salzsäure, hydriert. In 10 Min. war 1 Mol. Wasserstoff verbraucht; die Reaktion kam dabei nicht zum Stillstand, wurde aber abgebrochen. Das Reaktionsprodukt stellte ein Gemisch dar. Ein Teil wurde mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin umgesetzt; der Niederschlag wurde mit Ligroin aufgekocht. Nach dem Erkalten hatte sich das Dinitrophenylhydrazon des Ausgangsmaterials (III) abgeschieden, Schmp. 225°. Beim Einenigen der Mutterlauge krystallisierte das Dinitrophenylhydrazon des *trans*-Ketons (IV), Schmp. 142°. Der Rest des Hydrierungsgemisches wurde im Vak. destilliert. Die Fraktion vom Sdp._{0,7} 80—120° wurde nochmals über Natrium rektifiziert und ergab in geringer Menge das *cis*-1.2-Diphenyl-cyclopentan, das nach dem Animpfen erstarnte und auf Ton abgepreßt wurde. Danach zeigte es den Schmp. 42—44° (rein 47°²).

Ein gleicher Ansatz wurde in saurer Lösung mit Wasserstoff bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme geschüttelt; danach waren etwa 2.5 Mol. in 1 Stde. verbraucht worden. Das Gemisch wurde fraktioniert destilliert; die Fraktion Sdp._{0,5} 80—110° wurde nochmals über Natrium rektifiziert und

erstarre nach dem Animpfen im Eisschrank. Aus verd. Methanol bildete das *cis*-1,2-Diphenyl-cyclopentan Nadeln vom Schmp. 46°.

Die höher siedenden Anteile erstarrten beim Verreiben mit Petroläther und lieferten nach dem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther *trans-trans*-1,2-Diphenyl-cyclopentanol-(3) (Xa) als Nadeln vom Schmp. 110—112°.

7.424 mg Sbst.: 23.29 mg CO₂, 5.06 mg H₂O.

C₁₇H₁₈O. Ber. C 85.68, H 7.60. Gef. C 85.56, H 7.63.

Aus den Mutterlaugen wurde noch das Dinitrophenylhydrazon des *trans*-Ketons (IV), Schmp. 143°, erhalten.

383.8 mg Carbinol Xa wurden mit 107.5 mg CrO₃ in 12 ccm Eisessig versetzt. Der Farbumschlag trat sofort ein; nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde aufgearbeitet und das *trans*-Keton (IV), Schmp. 96°, erhalten.

Saure Hydrierung mit Platin.

3 g ungesättigtes Keton (III) wurden in Alkohol unter Zusatz von einem Tropfen konz. Salzsäure mit einem Platinkatalysator (aus Platinoxyd) bis zum Stillstand des Wasserstoffverbrauchs hydriert. Es wurden 2 Mol. aufgenommen. Das Reaktionsprodukt, das *trans-cis*-1,2-Diphenyl-cyclopentanol-(3) (Xb), destillierte quantitativ bei 142—144°/0.3 mm als farbloses Öl, das nicht zur Krystallisation zu bringen war.

5.085 mg Sbst.: 15.96 mg CO₂, 3.55 mg H₂O.

C₁₇H₁₈O. Ber. C 85.68, H 7.60. Gef. C 85.60, H 7.81.

1 g Carbinol Xb wurde mit 280 mg CrO₃ in 30 ccm Eisessig über Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach üblicher Aufarbeitung krystallisierte das *trans*-Keton (IV), Schmp. 96—97°.

Hydrierung des Ketonacetals (XI).

7 g ungesättigtes Keton (III) wurden in alkohol. Lösung mit einem Überschuß Orthoameisensäureester sowie einem Tropfen konz. Salzsäure und mit Palladiumoxyd-Katalysator hydriert. Nach Aufnahme von einem Mol. Wasserstoff trat Verlangsamung der Aufnahme ein. Es wurde abgebrochen und aufgearbeitet. Beim Einengen krystallisierten 3.4 g *trans*-Keton (IV). Die Mutterlauge wurde im Vak. destilliert. Dabei ging der größte Teil bei 150°/0.4 mm über und krystallisierte beim Anreiben mit Methanol. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Petroläther (60—80°) zeigte das *cis*-1,2-Diphenyl-cyclopentanon-(3) (IV) den Schmp. 71°.

6.890, 3.448 mg Sbst.: 21.84, 10.91 mg CO₂, 3.91, 1.99 mg H₂O.

C₁₇H₁₈O. Ber. C 86.44, H 6.78. Gef. C 86.45, 86.29, H 6.35, 6.46.

Das Semicarbazone krystallisierte aus Alkohol in farblosen Blättchen, Schmp. 189—190°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Semicarbazone aus dem *trans*-Keton (Schmp. 192°) lag bei 165—175°.

7.010 mg Sbst.: 18.91 mg CO₂, 4.10 mg H₂O.

C₁₈H₁₉ON₃. Ber. C 73.69, H 6.52. Gef. C 73.57, H 6.54.