

4-Oxymethyl-2-phenyl-1.2-dihydro-chinolin (III): 5.2 g 4-Oxymethyl-2-phenyl-chinolin¹⁾ wurden in 200 ccm Äther zum Sieden erhitzt und unter ständigem Rühren eine Lösung von 2.5 g Lithiumaluminiumhydrid in 50 ccm Äther zugetropft. Anschließend wurde bis zu einer Gesamtreaktionszeit von 5 Stdn. bei Siedetemperatur weitergerührt, danach abgekühlt, mit 5 ccm Wasser vorsichtig zersetzt, von den abgeschiedenen Hydroxyden abgesaugt und der Äther abgedampft. III hinterblieb als amorpher, in der Kälte bald glasartig hart werdender Rückstand; Ausb. 82% d.Theorie. Die Verbindung ließ sich weder unzersetzt destillieren noch zur Kristallisation bringen⁶⁾.

4-Acetoxymethyl-2-phenyl-*N*-acetyl-1.2-dihydro-chinolin (VIII): 1 g 4-Oxymethyl-2-phenyl-1.2-dihydro-chinolin wurde mit 5 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stde. unter Rückflußkühlung gekocht, wobei die Lösung sich rot färbte. Anschließend wurde Wasser zugegeben, mit kalter, verd. Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen des Äthers mit Natriumsulfat, Abdampfen und Umkristallisieren des Rückstandes aus Äther hinterblieben 0.3 g der Verbindung VIII als weiße Nadeln vom Schmp. 197° (22% d.Th.).

$C_{20}H_{19}O_3N$ (321.4) Ber. C 74.74 H 5.96 Gef. C 74.46 H 5.86

2-Phenyl-*N*-phenylcarbaminy-4-[*O*-phenylcarbaminyloxymethyl]-1.2-dihydro-chinolin (IX): 0.5 g 4-Oxymethyl-2-phenyl-1.2-dihydro-chinolin und 0.5 g Phenylisocyanat wurden in 2 ccm Benzol 3 Stdn. unter Rückflußkühlung auf 100° erhitzt, wobei sich eine weiße Substanz ausschied; diese wurde in Benzol aufgeschlämmt und abfiltriert. Sie war in Alkohol, Äther und Benzol sehr schwer löslich. 0.2g wurden aus 16 ccm Essigester kristallisiert. Nach 24 Stdn. hatte die Verbindung IX sich in Form so feiner Nadeln abgeschieden, daß die Lösung gallertartig wirkte. Der Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet; Schmp. 177°.

$C_{31}H_{25}O_3N_3$ (475.5) Ber. C 75.77 H 5.30 N 8.40 Gef. C 75.70 H 5.30 N 8.69

8. Hans-Werner Wanzlick: Die Dehydrierung des 1.3-Dibenzal-cyclopentanons-(2)

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut
der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 13. Juni 1952)

1.3-Dibenzal-cyclopentanon-(2) läßt sich auf zwei Wegen zum entsprechenden Dibenzal-cyclopentenon dehydrieren. Mit Hilfe von *N*-Brom-succinimid erhält man unmittelbar das gesuchte Trienon, während mit Selendioxyd zunächst (acetylierende) Oxydation mit anschließender Allylumlagerung stattfindet. Verschiedene Umsetzungen des so erhältlichen reaktionsfreudigen Zwischenproduktes werden beschrieben.

Im Rahmen von Untersuchungen, über die später berichtet werden soll, interessierte das 3.5-Dibenzal-cyclopenten-(1)-on-(4)(II). Wie auf Grund von bewährten Beispielen^{1,2)} zu erwarten war, gelang die Darstellung dieses Trienons aus dem entsprechenden Dienon, dem bekannten 1.3-Dibenzal-cyclopentanon-(2) (I), durch Dehydrierung mittels *N*-Brom-succinimids oder Selendioxyds.

⁶⁾ Dasselbe Reaktionsprodukt wird erhalten, wenn man von 2-Phenyl-cinchoninsäure-ester ausgeht.

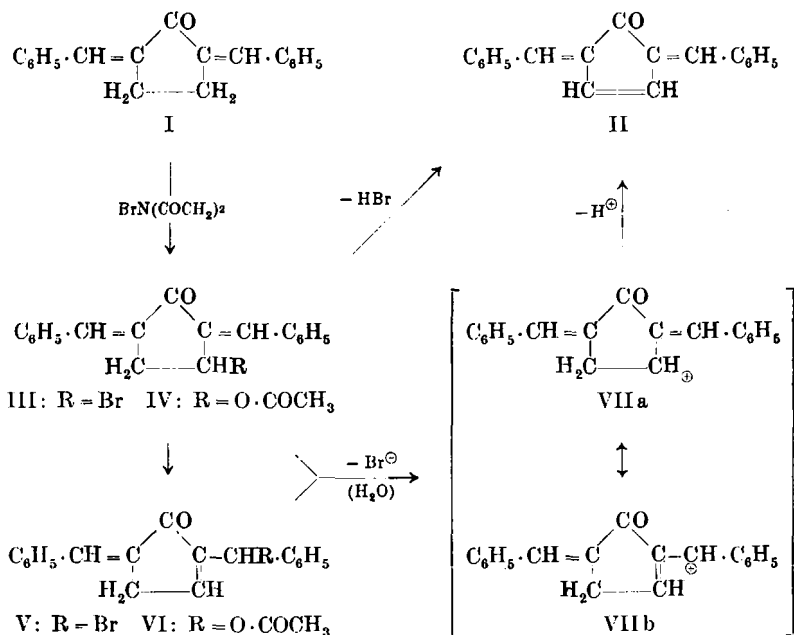
¹⁾ P. Karrer, Dehydrierung des Lycopins mit Hilfe von *N*-Brom-succinimid (Helv. chim. Acta 28, 793 [1945]).

²⁾ J. Schmitt, Dehydrierung des 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexadiens-(1.5) mit Hilfe von Selendioxyd (Liebigs Ann. Chem. 547, 111 [1944]).

Die Reaktion des 1.3-Dibenzal-cyclopentanons-(2) (I) mit *N*-Brom-succinimid verlief so, wie sie P. Karrer¹⁾ beim Lycopin beobachtet hat: schon während der Reaktion wurde Bromwasserstoff abgespalten, und die Aufarbeitung ergab unmittelbar das gesuchte Trienon II in etwa 50-proz. Ausbeute.

Allerdings fanden sich Anzeichen für das vorübergehende Auftreten des intermediär anzunehmenden Brom-Derivates III. Bei manchen Ansätzen wurde ein vorzeitiges Aufhören der Bromwasserstoff-Entwicklung beobachtet. Entfernte man den Rückflußkühler — die Umsetzungen wurden nach bewährtem Muster in siedendem Kohlenstofftetrachlorid durchgeführt —, so setzte schon nach kurzem Stehen des offenen Gefäßes erneute Nebelbildung ein; der restliche Bromwasserstoff konnte dann durch kurzes Kochen ausgetrieben werden.

Man darf wohl aus diesem Verhalten schließen, daß zur Abspaltung des Halogenwasserstoffes geringe katalytisch wirkende Wasser-Spuren notwendig sind. Es ergibt sich das folgende, alle Reaktionsmöglichkeiten enthaltende Bild:



Der erste Schritt ist mit Sicherheit die normale Bromierung. Daran anschließen könnte sich einerseits eine Allylumlagerung³⁾, andererseits eine unmittelbare, zum 3.5-Dibenzal-cyclopenten-(1)-on-(4) (II) führende Bromwasserstoff-Abspaltung. Denkt man an die soeben geschilderten Besonderheiten der Reaktion, so erscheint der indirekte Weg der wahrscheinlichere. Unter dem polarisierenden Einfluß von Wasserspuren kommt es zur Ausbildung des Synions VIIa \leftrightarrow VIIb, das in seiner Grenzform VIIa ein Proton verliert und so in Dibenzal-cyclopentenon (II) übergeht.

³⁾ Vergl. P. Karrer, *Helv. chim. Acta* **30**, 863, 1771 [1947], **31**, 395 [1948].

Eine klare Entscheidung für den einen oder anderen Reaktionsgang wird erst möglich sein, wenn es gelingen sollte, die sehr labile Bromverbindung zu isolieren. Die hier skizzierten Überlegungen behalten aber ihren Wert; sie werden das Verständnis jetzt zu besprechender Beobachtungsergebnisse erleichtern.

Die Reaktion des Dibenzalcylopentanons (I) mit Selendioxyd führte überraschenderweise zu einem leicht faßbaren Zwischenprodukt. Während bei allen bisher bekanntgewordenen Selendioxyd-Dehydrierungen von Systemen der allgemeinen Formel $=C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C=$ unmittelbar das gesuchte Trien erhalten worden ist, blieb die Reaktion des Dibenzalcylopentanons bei geeigneter Wahl der Bedingungen auf der Stufe des acetylierend oxydierten Dienons stehen. Nähere Untersuchung des leicht in über 50-proz. Ausbeute erhältlichen Acetates zeigte überdies, daß dem Stoff nicht die Formel IV, sondern die allylisomere Struktur VI zukommt.

Dieses Ergebnis ist in doppelter Hinsicht bemerkenswert. Erstens läßt es die (acetylierende) Oxydation von Monoolefinen und die Dehydrierung von $=C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C=$ -Systemen, Reaktionstypen, die bisher streng gesondert betrachtet wurden⁴⁾, von einem gemeinsamen Primärschritt her verstehen. Mono- wie Diolefine werden primär in Allylstellung zum entsprechenden Alkohol oxydiert. Hat der entstandene Alkohol die allgemeine Formel $=C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C=$, so findet normalerweise spontane Wasserabspaltung zum entsprechenden Trien statt; d.h. Selendioxyd ist im Endeffekt zum „dehydrierenden“ Agens geworden.

Der zweite bemerkenswerte Punkt ist die beobachtete Allylumlagerung. Obwohl es sich hier um den ersten Fall einer acetylierenden Oxydation mit anschließender Allylumlagerung zu handeln scheint, muß man doch mit der Möglichkeit einer solchen Umlagerung immer rechnen. Wie J. Meisenheimer und J. Link⁵⁾ gezeigt haben, wird das Acetat des Phenyl-vinyl-carbinols beim Erwärmen in Eisessig, also unter Bedingungen, wie sie ja bei der acetylierenden Oxydation vorliegen, schnell in Cinnamylacetat verwandelt.

Dafür, daß dem isolierten Acetat die Formel VI zukommt, sprechen bereits seine physikalischen Eigenschaften. Es schmilzt wesentlich niedriger (Schmp. 119–121°) als das (starr gebaute) Dibenzalcylopentanon (Schmp. 190°) und ist farblos. Besonders die Farblosigkeit verträgt sich nicht mit der Formel IV; Dibenzal-Verbindungen sind — jedenfalls in der Cyclopentanon-Reihe — ausnahmslos gelb, während Monobenzal-Derivate vom Typ VI im allgemeinen farblos sind. Als Beispiel sei das mit VI vergleichbare farblose Benzalcarvon⁶⁾ erwähnt.

Die treibende Kraft der Umlagerung dürfte im Bestreben der semicyclischen Doppelbindung, in den Ring zu wandern, zu suchen sein. Wie Beispiele⁷⁾ zeigen, bleibt diese semicyclischen Doppelbindungen eigentümliche Neigung auch dann erhalten, wenn damit die Aufgabe einer vorhandenen Konjugation verbunden ist.

Das Acetat VI hat den Charakter eines echten Zwischenproduktes. Einwirkung von verdünnter Lauge führt beispielsweise fast augenblicklich in

⁴⁾ Vergl. G. Stern, Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie I, 17 [1943]. ⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 479, 217 [1930].

⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 1477 [1921]; Monobenzal-cyclopentanon ist ebenfalls farblos (Bull. Soc. chim. France [5] 5, 1499 [1938]).

⁷⁾ J. Reese, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 389 [1942].

quantitativ verlaufender Reaktion zum Dibenzalcylopentenon (II). Dieser Vorgang ist zweifellos (krypto-)ionisch zu formulieren: Anomale Esterverseifung führt zum Synion VIIa \leftrightarrow VIIb, das dann in der bereits beschriebenen Weise unter Protonen-Verlust das Trienon II bildet.

Die anomale Verseifung des Acetates VI ist vorauszusehen. J. Kenyon und Mitarbeiter⁸⁾ haben u. a. gezeigt, daß Ester des (optisch aktiven) Phenylmethyl-carbinols eine „O-Alkyl-Spaltung“ erleiden. Das Acetat VI enthält aber nicht nur die gleiche Gruppierung, sondern darüber hinaus noch zwei in gleichem Sinne wirkende Konstitutionseigentümlichkeiten; es ist ein Derivat des Allylkohols und gleichzeitig ein (acetyliertes) β -Oxy-keton. Diese offenbar noch nicht untersuchte Kombination funktioneller Gruppen hat zur Folge, daß das Acetat nicht nur anomal verseift wird, sondern daß die Acetoxygruppe sich wie ein sehr bewegliches Halogenatom verhält. So gelingt es leicht, das Acetat als „Alkylierungsmittel“ zu verwenden. Die Umsetzung mit wasserfreiem Natriumphenolat führt zu zwei allylisomeren Phenoxy-Derivaten (analog III und V; $R = C_6H_5O-$). Die Verbindung III ($R = C_6H_5O-$), die also unter Allylumlagerung entstanden ist, kann auch in vorzüglicher Ausbeute bei der Einwirkung von wäßriger Natriumphenolat-Lösung auf das Acetat VI erhalten werden. Die Umsetzungen verlaufen bereits unter Eiskühlung mit großer Geschwindigkeit.

Die beiden Phenoxy-Verbindungen unterscheiden sich, wie zu erwarten, in charakteristischer Weise. Die sich vom Acetat direkt ableitende Verbindung (analog V; $R = C_6H_5O-$) ist wie das Ausgangsmaterial farblos und niedrigschmelzend (Schmp. etwa 130°). Das damit allylisomere Phenoxy-Derivat (analog III; $R = C_6H_5O-$) ist dagegen als Dibenzal-Verbindung gelb und durch einen hohen Zersetzungspunkt (etwa 200°) ausgezeichnet. Auch in der Kristallform ist es dem Dibenzalcylopentanon I (Schmp. 190°) täuschend ähnlich.

Aus beiden allylisomeren Phenoxy-Verbindungen kann man mit Hilfe von Säuren oder Laugen Phenol abspalten. Man gelangt so — zweifellos wieder über das Synion VIIa \leftrightarrow VIIb — zum Dibenzalcylopentenon (II). Bei der Verbindung V ($R = C_6H_5O-$) gelingt diese zum Trienon führende Phenol-Abspaltung auch durch einfaches Erhitzen der trockenen Substanz. Das Isomere III ($R = C_6H_5O-$) zersetzt sich bei gleicher Behandlung in undurchsichtiger Weise ohne Phenol-Abspaltung. Ein Blick auf die Formeln läßt dieses unterschiedliche Verhalten geradezu erwarten.

Alle Versuche, die sich vom Synion VIIa \leftrightarrow VIIb ableitenden Ketoalkohole (analog III und V; $R = HO-$) darzustellen, schlugen fehl. Auch dieses negative Ergebnis steht im Einklang mit dem (krypto-)ionischen, anomalen Verseifungsvorgang: wird dem dabei entstehenden Synion VIIa \leftrightarrow VIIb kein geeignetes Anion angeboten, so findet sofort Protonen-Abspaltung, also Trienon-Bildung statt. Ersetzt man z. B. das Natriumphenolat durch das (stärker basische) Natriummethylat, so erhält man nicht die entsprechenden Methoxy-Verbindungen III und V ($R = H_3CO-$), sondern nur Dibenzalcylopentenon (II).

Eine dritte Reaktionsmöglichkeit zwischen dem Acetat VI und Phenol wurde aufgefunden, als beide Komponenten ohne Alkalizusatz in Gegenwart von wenig Jod aufeinander zur Einwirkung kamen. Hierbei erfolgte — ohne

⁸⁾ J. chem. Soc. [London] 1946, 797 usw.

Allylumlagerung – eine „Friedel-Craftssche Synthese“. In guter Ausbeute entstand die farblose Oxyphenyl-Verbindung (analog V; $R = p\text{-HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{-}$), die sich ohne Veränderung in Alkalien löst, positive Phenol-Reaktion und die „nur“ gelbe Halochromie von Monobenzal-Verbindungen zeigt. Außerdem gelingt es nicht, die Verbindung durch Phenol-Abspaltung in Dibenzal-cyclopentenon zu verwandeln.

Diese Oxyphenyl-Verbindung konnte – nach Methylierung der phenolischen Oxygruppe – durch Permanganat-Oxydation glatt zum p-Methoxybenzophenon abgebaut werden. Damit ist nicht nur die Bildung einer neuen C-C-Bindung bei der Reaktion des Acetates mit Phenol bewiesen, sondern auch die Entscheidung zwischen den allylisomeren Formeln III und V ($R = p\text{-CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{-}$) eindeutig zugunsten von V gefällt.

Das Dibenzal-cyclopentenon (II) ist – wie das Dibenzal-cyclopentanon (I) – eine gelbe, gut kristallisierende Substanz. Äquimolare Lösungen beider Ketone sind visuell nicht voneinander zu unterscheiden. Auch die Halochromie-Erscheinungen sind die gleichen.

Der Strukturbeweis für das Tricenon II wurde durch Hydrierung erbracht. In glatter Reaktion entstand hierbei das bekannte Dibenzylcyclopentanon. Interessant ist das chromatographische Verhalten des Dibenzal-cyclopentenons. Es durchwandert die Aluminiumoxyd-Säule schneller als das entsprechende Dienon, trotz der zusätzlichen Doppelbindung.

Besonders bemerkenswert ist der verhältnismäßig große Schmelzpunktsunterschied: das Dienon I schmilzt bei 190° , das Tricenon II bereits bei 150° . Diese Differenz dürfte auf sterische Verschiedenheit zurückzuführen sein. Wahrscheinlich kommen den beiden Ketonen die folgenden Konfigurationen zu:



Untersuchungen zur Klärung der konfigurativen Verhältnisse sind im Gange. Gleichzeitig ist beabsichtigt, die in den Verbindungen III bzw. IV und V bzw. VI vorliegende Kombination funktioneller Gruppen weiter zu studieren.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer, Hrn. Professor Dr. H. Scheibler, für die bei der Durchführung vorliegender Arbeit erfahrene Hilfe herzlich zu danken.

Beschreibung der Versuche

3.5-Dibenzal-cyclopenten-(1)-on-(4) (II): 2.6 g 1.3-Dibenzal-cyclopentan-(2) (I), 1.9 g *N*-Brom-succinimid und 45 ccm Kohlenstofftetrachlorid wurden unter Belichtung mit einer 60-Watt-Lampe (Entfernung 5 cm) rückfließend gekocht. Nach etwa 30 Min. setzte kräftige Bromwasserstoff-Entwicklung ein, die nach mehrmaligem Unterbrechen des Siedens und Öffnen des Gefäßes innerhalb von 2 Std. beendet werden konnte. Man filtrierte vom Succinimid und verdampfte i.Vakuum. Umkristallisation des Rückstandes aus Trichloräthylen + Alkohol gab 1.35 g (53% d. Th.) reine Verbindung II. Grünstichig-gelbe, glänzende, häufig sechseckige Blättchen vom Schmp. 150° unter teilweiser Polymerisation; leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol. Die Wiederholung der Schmp.-Bestimmung ergibt daher etwas höhere, unscharfe Werte.

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}$ (258.3) Ber. C 88.34 H 5.46 Gef. C 87.83 H 5.54

4-Benzal-2-[α -acetoxy-benzyl]-cyclopenten-(1)-on-(3)(VI): 4g gepulvertes Selendioxyd wurden durch kurzes Kochen mit 40 ccm feuchtem Eisessig (Schmp. 12°) teilweise gelöst. Zu der noch heißen Mischung gab man 20 ccm Acetanhydrid und 10 g 1.3-Dibenzal-cyclopentanon-(2) (I), erhitze schnell zum Sieden und kochte 10 Min. stark unter Rückfluß. Nach zweitägigem Stehenlassen saugte man vom Selen (1.4 g = 93.5% d.Th.) ab, konzentrierte das rötliche Filtrat i.Vak. möglichst weitgehend, arbeitete den kristallinen Rückstand mit 50 ccm eiskaltem Methanol durch, saugte nach 12stdg. Stehenlassen im Eisschrank ab und wusch mit eiskaltem Methanol. Durchschnittliche Rohausb. 7.2 g (59% d.Th.). Farblose Prismen (aus Methanol), leicht löslich in Benzol und Aceton, schwerer in Methanol; Schmp. 119–121°.

$C_{21}H_{18}O_3$ (318.4) Ber. C 79.21 H 5.70 Gef. C 79.35 H 5.79

Acetyl-Bestimmung: 0.3200 g Acetat VI wurden in 50 ccm Methanol bei 40° mit n_{10} NaOH ($f = 0.985$) gegen Phenolphthalein bis zur bleibenden schwachen Rosafärbung titriert. Während der Titration, die nur einige Minuten dauerte, kristallisierte bereits Dibenzal-cyclopentenon (II) aus. Laugenverbrauch: Ber. 10.1 ccm, gef. 10.2 ccm.

Die Wiederholung der Titration bei 0° (in Aceton) führte zum schnellen Verschwinden der roten Indicatorfarbe, obwohl die Flüssigkeit (gegen Lackmus) alkalisch reagierte. („Alkylierung“ des Phenolphthaleins).

4-Phenoxy-1.3-dibenzal-cyclopentanon-(2) (analog III; $R = C_6H_5O-$): Zu einer Lösung von 2 g Acetat VI in 60 ccm Aceton wurde unter Eiskühlung eine homogene Mischung von 10 g Phenol und 10 ccm 10-proz. wäßriger Natronlauge gegeben. Nach wenigen Min. begann die Kristallisation feiner, gelber Nadelchen. Man ließ über Nacht im Eisschrank stehen, saugte ab, wusch mit Methanol und erhielt so 1.6 g (71% d.Th.) bereits reiner Phenoxy-Verbindung III ($R = C_6H_5O-$). Aus der Mutterlauge ließen sich 0.3 g (18.5% d.Th.) Dibenzal-cyclopentenon (II) isolieren.

Die Phenoxy-Verbindung kristallisiert in feinen, gelben Nadelchen, ist leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und zersetzt sich bei etwa 202–203° in Trienon II und Phenol.

$C_{23}H_{20}O_2$ (352.4) Ber. C 85.20 H 5.72 Gef. C 85.00 H 5.70

4-Phenoxy-1.3-dibenzal-cyclopentanon-(2) (analog III; $R = C_6H_5O-$) und 4-Benzal-2-[α -phenoxy-benzyl]-cyclopenten-(1)-on-(3) (analog V; $R = C_6H_5O-$): Die Lösung von 1 g reinstem Phenol in 20 ccm Benzol wurde mit 0.15 g gepulvertem Natrium bis zur Auflösung des letzteren unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen gab man trockenes Dioxan bis zur Lösung des Natriumphenolats und anschließend eine Lösung von 2 g Acetat VI in 20 ccm Benzol hinzu. Unter sofortiger Gelbfärbung entstand ein Gel, das sich innerhalb von 2 Stdn. in einen Kristallbrei verwandelte. Man gab 100 ccm Methanol hinzu, saugte ab und erhielt als Rückstand 0.9 g (40% d.Th.) praktisch reine gelbe Phenoxy-Verbindung III ($R = C_6H_5O-$) vom Zersp. etwa 200°.

Zur Isolierung der im Filtrat enthaltenen isomeren Phenoxy-Verbindung V ($R = C_6H_5O-$) wurde mit Wasser versetzt, die abgeschiedene Benzolphase nach dem Waschen mit Wasser i.Vak. verdampft und der Rückstand mit wenig Methanol digeriert. Man erhielt so 0.7 g (32% d.Th.) Rohprodukt, das durch Umlösen aus Methanol, Benzol + Petroläther und Methanol schließlich farblos und schmelzpunktrein anfiel. Farblose Kristalle (aus Methanol) vom Schmp. 129–131°.

$C_{25}H_{20}O_2$ (352.4) Ber. C 85.20 H 5.72 Gef. C 86.38 H 5.89

(Die zu hohen C-Werte lassen geringe Phenol-Abspaltung während des Trocknungsprozesses vermuten).

4-Benzal-2-[α -(*p*-oxy-phenyl)-benzyl]-cyclopenten-(1)-on-(3) (analog V; $R = p\text{-HO}\cdot C_6H_4\cdot$): Eine homogene Mischung von 1 g Acetat VI, 30 g reinstem Phenol, 2 ccm Benzol und einigen Jod-Kriställchen (ohne Jodzusatz trat keine Umsetzung ein) wurde 6 Tage bei etwa 25–30° verschlossen aufbewahrt. Man gab dann die zur Lösung des Phenols nötige Wassermenge hinzu, ließ über Nacht offen stehen, goß die wäßr. Phase vorsichtig vom klebrigen Wandbelag ab und löste diesen in verd. methanol. Kalilauge. Auf Zusatz von verd. Essigsäure kristallisierten schnell 0.6 g (54% d.Th.) praktisch reine

Oxyphenyl-Verbindung (V; R = *p*-HO-C₆H₄-). Farblose prismatische Nadelchen, leicht löslich in Chloroform, praktisch unlöslich in Methanol. Liebermannsche Phenolreaktion kräftig rotbraun.

C₂₅H₂₀O₂ (352.4) Ber. C 85.20 H 5.72 Gef. C 84.84 H 5.79

Methylierung der Oxyphenyl-Verbindung V (R = *p*-HO-C₆H₄-) und oxydativer Abbau: 0.8 g der vorstehenden Oxyphenyl-Verbindung wurden in 10 ccm Pyridin gelöst, 10 ccm 35-proz. Kalilauge und dann 60 ccm Wasser zugegeben. In die so erhaltene homogene Lösung tropfte man unter mechanischem Rühren innerhalb von 45 Min. 5 ccm Dimethylsulfat, wobei die Temperatur nicht über 32° stieg. Der als flockiger Niederschlag ausfallende Methyläther (V; R = *p*-CH₃O-C₆H₄-) wurde durch zweimaliges Umlösen aus Alkohol gereinigt. Farblose Nadeln, die bei etwa 140–145° schmolzen.

0.2 g des Produktes wurden in 10 ccm Aceton gelöst. Unter häufigem Schütteln trug man so viel gepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Anteilen ein, daß der vorübergehend auftretende Benzaldehyd-Geruch verschwunden war und eine schwach violette Färbung für mehrere Stunden bestehen blieb. Die Aufarbeitung ergab als einzigen benzol-löslichen Neutralstoff unmittelbar reines *p*-Methoxy-benzophenon; Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Material 61–62°.

Hydrierung des 3.5-Dibenzal-cyclopenten-(1)-ons-(4) (II): Ein Gemisch von 0.55 g (nach der Hydrierung gewogenem) methanol-feuchtem, frisch dargestelltem Raney-Nickel, 0.5 g chromatographisch gereinigtem Trienon II und 20 ccm reinem Cyclohexen wurde unter Rückfluß gekocht. Nach etwa 3 Stdn. war die gelbe Farbe des Trienons verschwunden. Man kochte noch 30 Min., filtrierte vom Katalysator, entfernte das Cyclohexen i. Vak. und brachte das zurückbleibende farblose Öl durch kurzes Stehenlassen im Eisschrank zur vollständigen Kristallisation. Der Erstarrungspunkt des so erhaltenen schon praktisch reinen 1.3-Dibenzyl-cyclopentanons-(2) lag bei 30°; Schmp. der reinen Verbindung⁹⁾ 37°.

Im Parallelversuch wurde auf die gleiche Weise 1.3-Dibenzal-cyclopentanon-(2) (I) hydriert und ebenfalls Dibenzyl-cyclopentanon von gleichem Reinheitsgrad erhalten. Beide Produkte wurden (getrennt) in das von R. Cornubert beschriebene Tetrahydropyryon-Derivat⁹⁾ mit dem den Literaturangaben entsprechenden Schmp. und Misch-Schmp. 202–203° übergeführt.

9. Hellmut Bredereck und Günther Höschele: Hochvakuum-Destillation acetylierter Zucker

[Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart]

(Eingegangen am 17. Juni 1952)

Es wird das Verhalten von voll- und partiell-acetylierten Zuckern sowie von acetylierten Zucker-Derivaten bei der Destillation im Hochvakuum beschrieben. Hierauf basiert eine präparative Trennung von Mono- und Disacchariden durch fraktionierte Destillation ihrer Acetate.

Während Methyläther von Zuckern schon lange als destillierbare Produkte bekannt sind, liegen nur wenige Angaben über Hochvakuum-Destillationen von Zuckeracetaten vor. Der Grund ist wohl in der Tatsache zu suchen, daß Acetylzucker sich gegenüber Methyläthern meist durch gute Kristallisationsfähigkeit auszeichnen. Die Angaben einzelner Autoren^{1,2)} hierüber erstrecken

⁹⁾ R. Cornubert, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **190**, 440–42 [1930].

¹⁾ Z. B. F. Micheel u. F. Suckfüll, Liebigs Ann. Chem. **502**, 85 [1933]; A. Nowakowski u. Z. Mroczkowski, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **218**, 357, 461 [1944].

²⁾ C. D. Hurd, R. W. Liggett u. K. M. Gordon, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2656 [1941].