

HEINZ PAUL

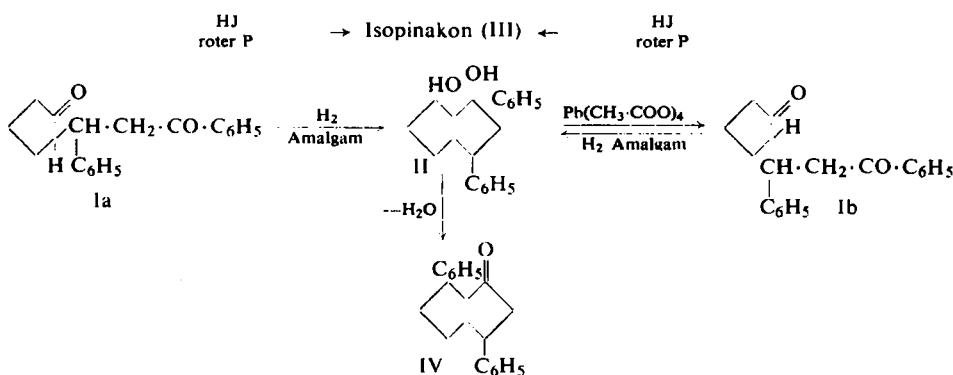
Über Bicyclo-[0.3.3]-octane, III¹⁾ZUR KENNTNIS DES
2.4-DIPHENYL-BICYCLO-[0.3.3]-OCTANDIOLS-(1.2);
BLEITETRAACETATSPALTUNG UND PINAKOLINUMLAGERUNG

Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität zu Berlin

(Eingegangen am 26. August 1957)

Die Reduktion von 1-[α -Phenyl- β -benzoyl-äthyl]-cyclopentanon-(2) (Ia) liefert unter innermolekularer Pinakonbildung das 2.4-Diphenyl-bicyclo-[0.3.3]-octandiol-(1.2) (II), dessen Spaltung mit Bleitetraacetat zu Ib, einem Diastereomeren von Ia, führt. Ib liefert bei gleichartiger Reduktion das 2.4-Diphenyl-bicyclo-[0.3.3]-octandiol-(1.2) zurück. — Wasserabspaltung ergibt aus II unter Pinakolinumlagerung das 1.4-Diphenyl-bicyclo-[0.3.3]-octanon-(2) (IV).

Cyclopentanon addiert sich in Gegenwart von Basen leicht an ungesättigte Ketone vom Typ des Benzalacetophenons (Michael-Addition)²⁾. Die gebildeten semicyclischen 1.5-Diketone wurden in ihrer Konstitution von H. STOBBE³⁾ aufgeklärt.



Bei der Reduktion des so entstehenden 1-[α -Phenyl- β -benzoyl-äthyl]-cyclopentanons-(2) (Ia) mit Natriumamalgam, erhielten H. STOBBE und R. GEORGI⁴⁾ eine Verbindung, der sie auf Grund der Versuchsbedingungen in Analogie zum Verhalten acyclischer 1.5-Diketone⁵⁾ die Struktur eines Pinakons, des 2.4-Diphenyl-bicyclo-[0.3.3]-octandiols-(1.2) (II), zuschrieben.

Die Spaltung von II mit Bleitetraacetat müßte Ia zurückbilden. Das bei dieser Spaltung fast augenblicklich in nahezu quantitativer Ausbeute entstehende Spaltprodukt Ib ist jedoch ein Isomeres dieses semicyclischen 1.5-Diketons. Die Isomeren

¹⁾ II. Mitteil.: H. PAUL und I. WENDEL, Chem. Ber. **90**, 1342 [1957].²⁾ H. STOBBE, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1445 [1902]; H. STOBBE und H. VOLLAND, eben-
da **35**, 3973 [1902].³⁾ J. prakt. Chem. **86**, 209 [1912]. ⁴⁾ J. prakt. Chem. **86**, 232 [1912].⁵⁾ Z. B. Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 2102 [1895]; **36**, 935 [1903]; Liebigs Ann. Chem. **302**, 215 [1898]; **445**, 274 [1925].

sind durch Schmelzpunkt und Derivate unterschieden. Sie geben Depressionen in ihren Misch-Schmelzpunkten. Es handelt sich vermutlich um Diastereomere, bedingt durch zwei Asymmetriezentren, da die Reduktion von Ib mit Aluminiumamalgam in der zur Darstellung von II aus Ia beschriebenen Weise 2,4-Diphenyl-bicyclo-[0.3.3]-octandiol-(1.2) (II) ergab, das sich nach Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt mit dem aus Ia erhaltenen Produkt identisch erwies. Beim Ringschluß dürfte Konfigurationsänderung am cyclisch gebundenen C-Atom erfolgen.

Während nach STOBBE³⁾ semicyclische 1,5-Diketone vom Typ I keine Derivate mit Phenylhydrazin oder *asymm.* Diphenylhydrazinen bilden, konnten 2,4-Dinitrophenylhydrazone (2,4-DNPH) von Ia und Ib glatt erhalten werden.

Bei der Darstellung von Ia aus zwei optisch inaktiven Ketonen sollten zwei racemische Stereomere entstehen, von denen STOBBE³⁾ nur eins (Ia) beobachtete. Die Amalgamreduktion zum Pinakon II führte maximal zu 35% Ausbeute. Diese relativ geringe Ausbeute kann dadurch erklärt werden, daß die Konfiguration für die Bildung des Pinakons von Bedeutung ist; ein großer Anteil des Ausgangsmaterials geht in nicht cyclische Hydrierungsprodukte über. Bei der milden Spaltung des Pinakons II entsteht im Gegensatz zur Bildung von Ia aus Benzalacetophenon und Cyclopentanon nun das zweite, schon von H. STOBBE gesuchte Racemat Ib.

Bei katalytischer Hydrierung von Ia wird 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Das entstehende farblose, zähe Öl spaltet beim Destillieren i. Vak. Wasser ab und bildet ein schwach gelbes Harz, das mit Ketonreagenzien keine Derivate bildet. Bicyclisches Pinakon II wurde nicht aufgefunden.

Die Darstellung des Pinakons II konnte durch Verwendung von Aluminiumamalgam⁶⁾ in mit Wasser gesättigtem Essigester verbessert werden. Dagegen gelang es nicht, die von GEORGI⁴⁾ angegebenen Derivate des Pinakons II herzustellen (Monobenzoat, Monophenylurethan).

Von GEORGI wurde bei der Reduktion von Ia mit Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von rotem Phosphor ein weiterer Stoff erhalten, der mit dem 2,4-Diphenylbicyclo-[0.3.3]-octandiol-(1.2) (II) isomer ist und als „Isopinakon“ (III) bezeichnet wurde. Dieses Isopinakon wird von Bleitetraacetat auch nach Stunden nicht angegriffen. Es gibt mit Ketonreagenzien keine Derivate. Versuche zur Umlagerung des Isopinakons in Gegenwart von Jodspuren oder im Sonnenlicht bzw. UV-Licht zu II waren erfolglos. Aus der Lösung in konz. Schwefelsäure wird das Isopinakon mit Wasser unangegriffen wieder ausgefällt.

Wenn das Spaltprodukt Ib mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor reduziert wird, so erhält man dasselbe Isopinakon (III) in sehr guter Ausbeute, was ebenfalls dafür spricht, daß es sich bei Ib um ein diastereomeres 1-[α -Phenyl- β -benzoyl-äthyl]-cyclopentanon-(2) handelt.

Die UV-Absorptionsspektren des Pinakons (II) und des Isopinakons (III) decken sich ziemlich weitgehend:

	$\lambda_{\max 1}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{\min 1}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{\max 2}$	$\log \epsilon$
II	224 m μ	3.48	234 m μ	2.97	258 m μ	3.46
III	222 m μ	3.49	232 m μ	3.00	258 m μ	3.47

⁶⁾ F. L. HAHN und E. THIELER, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 671 [1924].

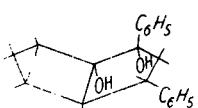
Mit Schwefelsäure kann aus II ein Mol. Wasser unter Pinakolinumlagerung abgespalten werden. Von den möglichen entstehenden Produkten wird das 1.4-Diphenylbicyclo-[0.3.3]-octanon-(2) (IV) als am wahrscheinlichsten angenommen. Durch Umsetzung mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin zum 2.4-DNPH (IV/1) wird die Anwesenheit der Ketogruppe bewiesen.

Versuche, aus II mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid Wasser abzuspalten, blieben erfolglos, denn II ist bereits gegen Essigsäure sehr empfindlich. Die Lösungen darin zeigen starke, blaue Fluoreszenz und sind bald tief grün gefärbt. Definierte Produkte ließen sich nicht isolieren.

Aus dem Verhalten des 2.4-Diphenyl-bicyclo-[0.3.3]-octandiols-(1.2) (II) lässt sich unter Vorbehalt der sterische Bau dieser Verbindung ableiten. Die Orthokondensation zweier Kohlenstoff-Fünfringe erfolgt fast ausschließlich in *cis*-Stellung; das trifft auch hier zu⁷⁾.

Die sehr leichte Spaltbarkeit von II mit Bleitetraacetat kann als beweisend für die *cis*-Stellung der Hydroxygruppen zueinander gelten. Dagegen ist die Anordnung des

Phenyls am C-4 nicht ohne weiteres festzustellen. Es wird aus räumlichen Gründen eine *trans*-Lage zum anderen Phenyl angenommen (nebenstehende Formel).



Man könnte aus ähnlichen Überlegungen dem Isopinakon (III) die Struktur einer *trans*-Dihydroxyverbindung zusprechen; sie erklärt sein Verhalten jedoch nicht in genügender Weise.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2.4-Diphenyl-bicyclo-[0.3.3]-octandiol-(1.2) (II)

a) Nach der Vorschrift von STOBBE und GEORG⁴⁾ wurde aus 10 g Ia 1 g II erhalten, das nach mehrmaligem Umlösen aus Äthanol bei 141–142° schmolz und mit dem nach b) erhaltenen Produkt keine Schmp.-Depression gab.

b) In einem Kolben mit Rückflußkühler werden zu einer Lösung von 7.6 g Ia in 100ccm mit Wasser gesättigtem Essigester 15 g nach F. L. HAHN und E. THIELER⁶⁾ amalgamierter Aluminiumgrieß gegeben. Die Mischung kommt in gelindes Sieden, das durch thermische Isolierung des Kolbens und tropfenweise Zugabe von 20ccm Wasser möglichst lange aufrecht erhalten wird. Nach 12stdg. Stehenlassen wird auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und vom Aluminiumhydroxyd abgesaugt. Dieses wird noch zweimal mit Essigester ausgekocht. Das Lösungsmittel wird i. Vak. von den vereinten Essigesterauszügen abdestilliert und das verbleibende helle, in der Kälte erstarrende Öl mit 10–15 ccm Kohlenstofftetrachlorid aufgekocht. Nach Anreiben (Impfen) kristallisiert das Pinakon in kleinen Drusen aus. Es wird abgesaugt und mit wenig Kohlenstofftetrachlorid gewaschen. Aus der etwas eingeengten, angeimpften Mutterlauge wird eine weitere kleine Menge erhalten. Ausb. 2.7 g II vom Schmp. 137–138°. Aus Äthanol farblose Kristalle, Schmp. 142° (35 % d. Th.).

$C_{20}H_{22}O_2$ (294.4) Ber. C 81.59 H 7.53 Gef. C 81.58 H 7.53

Größere Ansätze ergeben eine geringere Ausbeute, selbst wenn kräftig gerührt und mit erheblich mehr Aluminium gearbeitet wird. So wurden aus 100 g Ia nur 9 g rohes Pinakon

7) R. P. LINSTEAD und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1934, 935, 946, 956 u. a. Arbeiten.

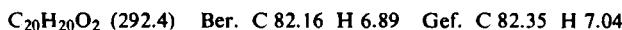
gewonnenen, daneben aber eine farblose Substanz aus der Mutterlauge isoliert. Diese ließ sich aus Kohlenstofftetrachlorid zu 1.4 g eines farblosen Pulvers umlösen. Schmp. 199°. Es sind wahrscheinlich 2 Moll. Wasserstoff aufgenommen worden.

Das Produkt wurde nicht weiter untersucht.



Gef. C 80.81 H 7.84 Mol.-Gew. 301, 304 (nach RAST)

Spaltung des 2,4-Diphenyl-bicyclo-[0.3.3]-octandiois-(1,2) (II) zu Ib: 2.5 g II werden in 40 ccm Benzol mit 3.9 g Bleitetraacetat wenige Minuten geschüttelt. Man setzt 50 ccm Wasser und 50 ccm Äther zu, schüttelt durch und wäscht nach dem Abtrennen noch mit wenig verdünnter Natriumhydrogencarbonatlösung, dann mit Wasser, trocknet über Calciumchlorid und destilliert das Lösungsmittel ab. Der bald kristallin erstarrende Rückstand wird mit etwa 15 ccm Äthanol aufgenommen, auf 10 ccm eingedunstet, und nach Kristallisation werden die farblosen Kristalle von Ib abgesaugt. Schmp. 98–99°, Ausb. 2.2 g.

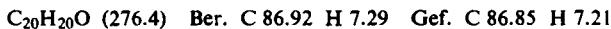


Derivate von Ia und Ib

Nr.	Schmp. °C	Eigenschaften	Analyse (Literatur)
Ia	80 – 81.5	derbe farblose Kristalle	Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 3973, 1446 [1902]
Ia/1 Bis-[2,4-DNPH]	217–218 (Zers.)	hochrote Mikrokrist. aus Dioxan	C ₃₂ H ₂₈ O ₈ N ₈ (652.6) Ber. N 17.17 Gef. N 16.98
Ia/2 Bis-[semicarbazone]	233 (Zers.)	farbloses Pulver; fast unlöslich in heißem Äthanol	Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 1446 [1902]
Ib	98 – 99	farblose Kristalle	—
Ib/1 Bis-[2,4-DNPH]	220–222 (Zers.)	orangerotes Pulver; mehrmals mit Äthanol ausgekocht	C ₃₂ H ₂₈ O ₈ N ₈ (652.6) Ber. N 17.17 Gef. N 17.05
Ib/2 Bis-[semicarbazone]	225–227 (Zers.)	farbloses Pulver; etwas löslich in heißem Äthanol	C ₂₂ H ₂₆ O ₂ N ₆ (406.5) Ber. N 20.68 Gef. N 20.46
Ib/3 Mono-[2,4-DNPH]	185–186 (Zers.)	orangerotes Pulver aus Äthanol/Essigester	C ₂₆ H ₂₄ O ₅ N ₄ (472.5) Ber. C 66.09 H 5.12 N 11.86 Gef. C 65.82 H 5.04 N 11.76
Ib/4 Mono-[semicarbazone]	159–160 (Zers.)	farblose Kristalle aus Äthanol	C ₂₁ H ₂₃ O ₂ N ₃ (349.4) Ber. C 72.18 H 6.63 N 12.03 Gef. C 72.07 H 6.86 N 11.77

Isopinakon III aus Ib: Entsprechend der Vorschrift GEORGIS wurden 0.5 g Ib mit 0.3 g rotem Phosphor und 2 ccm Jodwasserstoffsäure (d 1.7), sowie 5 ccm Eisessig 6 Stdn. bei 145° im Bombenrohr erhitzt. Die nach Erkalten gewachsenen Kristalle wurden abgesaugt, weitere mit Wasser aus der Mutterlauge gefällt. Nach Umlösen aus verd. Äthanol Prismen, die mit III aus Ia nach GEORGI keine Schmp.-Depression gaben. Ausb. 0.42 g.

1,4-Diphenyl-bicyclo-[0.3.3]-octanon-(2) (IV): 1 g *Pinakon II* wurde mit 15 ccm 80-proz. Schwefelsäure übergossen und 14 Stdn. stehengelassen. Es schied sich ein schwarzes Öl ab, das abdekantiert und mit wenig verd. Schwefelsäure gewaschen wurde. Das Öl wurde mit wenig Methanol in der Hitze in Lösung gebracht und vom Ungelösten abfiltriert. Aus der tiefgrünen Lösung schieden sich 0.4 g grüngelbe Kristalle ab, die nach mehrmaligem Umlösen aus sehr wenig Methanol farblos wurden und bei 95–96° schmolzen.



Das *2,4-Dinitrophenylhydrazon von IV* bildet gelbe Nadeln aus Essigester/Äthanol; Schmp. 208°.



ROLF HUISGEN und ULRICH RIETZ¹⁾

Mittlere Ringe, XIV²⁾

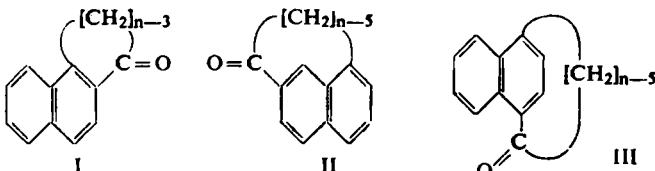
DARSTELLUNG UND CYCLISIERUNG DER ω-[NAPHTHYL-(2)]-FETTSÄUREN

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 4. September 1957)

Die genannten Carbonsäuren schließen bis zur ω-[β-Naphthyl]-heptylsäure bei der intramolekularen Acylierung in hoher Verdünnung den Ring zu Naphtho-[2'.1':1.2]-cyclen-(1)-onen-(3) (V). Die Acylierung der höheren homologen Säuren erfolgt vorzugsweise heteronuclear in Position 8 zu 1'-Oxo-1,7-polymethylen-naphthalinen (VI), daneben in Stellung 6 zu 1'-Oxo-2,6-polymethylen-naphthalinen (VIII). Die sterische Mesomeriehinderung in diesen neuen Ringketonen wird an Hand von UV-Spektren und polarographischen Halbwellenpotentialen diskutiert.

Vor kurzem²⁾ beschrieben wir die Darstellung der ω-[Naphthyl-(1)]-fettsäuren und deren intramolekulare Acylierung zu Ringketonen der Typen I–III. Von einer ge-



wissen Länge der Carbonsäurekette an wurde die *o*-Acylierung von anderen Anellierungen abgelöst, von denen die heteronucleare zu II in den Vordergrund trat. Zwei

¹⁾ Diplomarb. U. RIETZ, Universität Tübingen 1953; Dissertat. Universität München 1955.

²⁾ XIII. Mitteil.: R. HUISGEN und U. RIETZ, Tetrahedron, im Druck.