

Der aus diesen Messungen folgende Betrag der Wanderungsdoppelbrechungskonstanten  $K_e$  ist gleich  $1,1 \times 10^{-8}$ . Er ist zu vergleichen mit dem vorhin im Anschluss an (9) aus der Strömungsdoppelbrechungskonstanten  $K_s$  berechneten Werte  $K_e$ , ber =  $1,9 \times 10^{-8}$ . Wenn man berücksichtigt, dass zur Ermittlung von  $K_e$ , ber Daten über die Strömungsdoppelbrechung benützt sind, die mit ganz andern Präparaten erhalten wurden als unsere Wanderungsdoppelbrechungsdaten, so ist die Übereinstimmung zwischen  $K_s$  und  $K_e$ , ber sehr befriedigend. Tatsächlich zeigen weitere Versuche, über welche demnächst berichtet werden soll, dass erstens der Betrag des Effekts vom Ausgangsmaterial etwas abhängt, und zweitens, dass sich der Wanderungsdoppelbrechung eine rein elektrostatische Doppelbrechung der Makromolekel überlagert. Die gefundene Übereinstimmung kann daher als grundsätzliche Stütze für die mitgeteilten Modellbetrachtungen angesehen werden. Anderseits dürfte die Weiterverfolgung des Effekts interessante Aufschlüsse über die Molekelform und über die Verteilung der elektrischen Ladungen auf der Molekkel bei Methyl-cellulose und bei anderen Verbindungen gestatten. Es sei erwähnt, dass ein ähnlicher Effekt auch bei Gelatine-Lösungen beobachtet werden kann.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel.

---

### 58. Zur Frage der Cyclo-pentan-1,3-dione

(4. Mitteilung über Ketone, Ketonsäuren und Enol-lactone<sup>1)</sup>)

von Paul Ruggli und Julius Schmidlin.

(12. II. 44.)

Vor kurzem zeigten P. Ruggli und A. Maeder<sup>2)</sup>, dass manche Reaktionen, die zu Derivaten des in der Grundform unbekannten Cyclo-pentan-1,3-dions (I) führen könnten, statt dessen ein isomeres Enol-lacton (II) ergeben.

Es war daher wünschenswert, den Aufbau eines 5-Ring- $\beta$ -Diketons (I) von einem fertigen Cyclopantan-Derivat aus zu versuchen. Als Ausgangsmaterial kamen Cyclopantan-1,2,4-triketone in Betracht, in denen eine der beiden benachbarten Ketongruppen durch Methylen zu ersetzen war.

Wir gingen daher vom 1,3-Diphenyl-cyclopantan-2,4,5-trion oder „Oxalyl-dibenzyl-keton“ (III) aus, das nach L. Claisen und Th. Ewan<sup>3)</sup> durch Kondensation von Dibenzyl-keton mit Oxalester in Gegenwart von Natriumäthylat leicht erhältlich ist. Die Formel III wurde von den Forschern eingehend begründet. Auch die gelbe Farbe spricht für zwei benachbarte Ketongruppen. Die Enolisierung, die in verschiedener Weise formuliert werden kann, dürfte vorwiegend im Sinne der Formel IV eintreten<sup>4)</sup>.

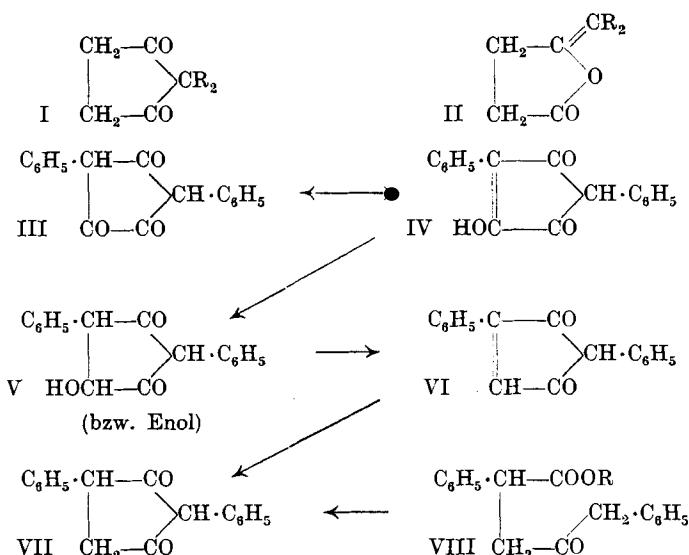
<sup>1)</sup> P. Ruggli und A. Maeder, Helv. 27, 436 (1944).

<sup>2)</sup> Helv. 26, 1476, 1499 (1943).

<sup>3)</sup> A. 284, 250 (1895).

<sup>4)</sup> Andernfalls müsste die von uns beschriebene Reaktionsfolge zu einem cyclischen 1,2-Diketon führen, das in der farblosen Substanz VII nicht vorliegen kann.

Das Triketon (III bzw. IV) liess sich leicht hydrieren und ergab ein Dihydro-Produkt (V), das bei gelinder Behandlung mit Essigsäure-anhydrid in Pyridin ein (offenbar von einem Enol abzuleitendes) Di-acetyl-Derivat gibt. Erhitzt man die Substanz V jedoch auf 185°, so spaltet sie Wasser ab, und es entsteht eine neue Doppelbindung (VI), die schliesslich wieder hydriert wird (VII).



Die erhaltene Substanz (VII) erwies sich nun als identisch mit einem von *S. Eskola*<sup>1)</sup> beschriebenen Körper, der aus  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -benzyl- $\Delta\alpha,\beta$ -croton-lacton mit Natriummethylat in Methanol entsteht. Die Umwandlung verläuft nach Mitteilung der genannten Autorin zunächst unter Verschiebung der Doppelbindung nach  $\beta,\gamma$ , darauf unter Bildung des  $\alpha,\delta$ -Diphenyl-lävulinsäure-esters (VIII) und dessen innere Esterkondensation zum Diketon (VII). Nachdem wir auch diese Synthese wiederholt und die Präparate durch die Mischprobe identifiziert haben, scheint die 1,3-Dion-Formel (VII) durch zwei unabhängige Synthesen gestützt.

Wir möchten vorläufig nur diese experimentelle Übereinstimmung feststellen, denn die Konstitution scheint uns noch nicht sichergestellt. So teilt *S. Eskola*<sup>2)</sup> mit, dass die Substanz (VII) nicht mit Ketonreagentien umgesetzt werden konnte und durch Kochen in Natronlauge nicht gespalten wird. Auch andere Autoren fanden in ähnlichen Fällen bemerkenswerte Eigenschaften, so dass man die Frage diskutieren muss, ob man den Cyclopantan-1,3-dionen unge-

<sup>1)</sup> Suomen Kemistilehti (B) 15, 17, 19 (1942).

<sup>2)</sup> *S. Eskola*, Diss. Helsinki 1937, S. 54. Wir danken der finnischen Kollegin für die Freundlichkeit, mit der sie uns ihre Arbeiten zugänglich gemacht hat.

wöhnliche Eigenschaften zuschreiben soll, oder ob sie eine andere Struktur besitzen. Da mehrere Isomeriemöglichkeiten in Betracht zu ziehen sind, kann die Konstitutionsfrage nur durch weitere Versuche unter Heranziehung eines grösseren Materials geklärt werden.

### Experimenteller Teil.

#### Dibenzyl-keton.

Von den in der Literatur erwähnten Darstellungsmethoden für Dibenzyl-keton wurde die neueste Angabe von *C. D. Hurd, R. Christ und Ch. L. Thomas<sup>1)</sup>*, wonach Phenylessigsäure-anhydrid bei der Destillation im Vakuum unter Kohlendioxydabspaltung das gewünschte Keton ergibt, zuerst erprobt. Da unsere Ausbeuten hinter den angegebenen zurückblieben, benutzten wir mit Vorteil das ältere Verfahren der trockenen Destillation von sorgfältig entwässertem Calcium-phenylacetat nach *H. Apitzsch<sup>2)</sup>*, das uns mit 75% Reinausbeute das gewünschte Keton vom Smp. 33,5° (Lit. 34°) lieferte.

#### 1, 3-Diphenyl-cyclopentan-2, 4, 5-trion (III).

Wir konnten die Angaben von *L. Claisen und Th. Ewan<sup>3)</sup>* über die Kondensation von Oxalester mit Dibenzyl-keton in allen Punkten bestätigen und erhielten das Kondensationsprodukt mit 90% Rohausbeute. Nach Umlösen aus kochendem Xylool (50 g: 320 cm<sup>3</sup>) wurde das Produkt mit Benzol und Äther ausgewaschen. Aus 42 g Dibenzyl-keton erhielten wir 33 g vom Smp. 190—192° (Lit. 192—193°).

#### 2, 4-Diphenyl-5-oxy-cyclopentan-1, 3-dion (V oder Enol).

20 g Oxalyl-dibenzyl-keton (III) wurden in 300 cm<sup>3</sup> Alkohol von 50° gelöst und noch warm unter Zugabe von *Raney-Nickel* in eine Hydrierflasche gebracht. Ohne weiteres Erwärmen wurde unter dem geringen Überdruck von 1 m Wassersäule in 6 Stunden 20 Minuten die für 1 Molekel Wasserstoff berechnete Menge von 1655 cm<sup>3</sup> aufgenommen. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde der Alkohol im Vakuum vollständig abdestilliert und der dunkle Rückstand in 30 cm<sup>3</sup> siedendem Eisessig gelöst. Nach mehrstündigem Stehen wurden die weissen Krystalle abgesaugt und getrocknet, 14,8 g. Durch Einengen im Vakuum erhielt man weitere Anteile, so dass die Gesamtausbeute 17,2 g oder 86% der Theorie betrug. Durch Umkristallisieren aus siedendem Eisessig, Waschen mit Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther und Trocknen an der Luft wurden 14,5 g vom Smp. 173—175° unter Zersetzung erhalten. Zur Analyse wurde noch mehrmals aus Alkohol-Ligroin (1 : 4) umgelöst; diese Präparate schmolzen bei 171 bis 173° unter Zersetzung (Gasentwicklung und Gelbfärbung).

4,111 mg Subst. gaben 11,549 mg CO<sub>2</sub> und 2,008 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 76,67 H 5,30%

Gef. „ 76,66 „ 5,47%

Die Substanz löst sich in Natriumcarbonatlösung schon in der Kälte.

Di-acetyl-Derivat. 2 g der Substanz V werden in 10 cm<sup>3</sup> reinem Pyridin kalt gelöst und in etwa 45 Minuten 8 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid zugetropft, wobei man durch gelinde Kühlung die Temperatur zwischen 15 und 20° hält. Man lässt noch 4 Stunden stehen und giesst unter starkem Rühren in 200 cm<sup>3</sup> 2-n. Schwefelsäure. Nach eintägigem Rühren ist das gelbrote Reaktionsprodukt grösstenteils krystallin geworden. Nach Dekantieren und Trocknen auf Ton digeriert man mit 3 cm<sup>3</sup> Äther und wäscht nach Absaugen noch zweimal mit je 2 cm<sup>3</sup> Äther nach. (Der Ätherrückstand gibt nach Umlösen aus Toluol 0,1 g des unten beschriebenen Anhydrisierungsproduktes VI vom Smp. 146°.)

Das in Äther ungelöste Produkt (1,25 g) vom Rohsmp. 89—92° wird in 3 cm<sup>3</sup> warmem Benzol gelöst und vorsichtig mit insgesamt 9 cm<sup>3</sup> heissem Ligroin versetzt, wo-

<sup>1)</sup> Am. Soc. 55, 2591 (1933).

<sup>2)</sup> B. 37, 1429 (1904).

<sup>3)</sup> A. 284, 250 (1895).

bei sich 0,9 g farblose Krystalle abscheiden, die nach weiterem zweimaligem Umkristallieren 0,6 g vom Smp. 114,5—115,5° ergeben. Bei langsamem Erkalten bilden sich glasklare rhombische Krystalle.

4,617 mg Subst. gaben 12,201 mg CO<sub>2</sub> und 2,096 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>      Ber. C 71,99    H 5,18%  
                  Gef. , , 72,11    , , 5,08%

2, 4-Diphenyl-cyclopenten(4)-1, 3-dion.

(Dehydratisierungsprodukt VI.)

3 g der Substanz V werden mit 4 g wasserfreiem Glycerin verrührt und 30 Minuten lang im Ölbad auf 185—190° Innentemperatur erhitzt. Nach Erkalten auf 100° giesst man in 30 cm<sup>3</sup> siedendes Wasser. Nachdem das gelbbraune Reaktionsprodukt fest geworden ist, wird es zerkleinert, abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Durch Umkristallisieren aus wenig Toluol erhält man 1,2—1,5 g gelbe Nadelchen, die nach weiterem Umlösen bei 146—146,5° schmelzen.

4,584; 4,097 mg Subst. gaben 13,820; 12,327 mg CO<sub>2</sub> und 1,993; 1,766 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>      Ber. C 82,24    H 4,87%  
                  Gef. , , 82,27; 82,11    , , 4,86; 4,82%

Die Substanz ist in verdünnter Natronlauge erst beim Erwärmen löslich. Die wässrig-alkoholische Lösung gibt keine Färbung mit Eisen(III)-chlorid.

2, 4-Diphenyl-cyclopantan-1, 3-dion (VII).

1 g des vorigen Präparates (VI) wurde in 30 cm<sup>3</sup> Benzol von 40° gelöst und nach Zugabe von Raney-Nickel bei Zimmertemperatur hydriert. Nach 20 Minuten und Aufnahme von 119 cm<sup>3</sup> Wasserstoff (18°, 753 mm) entsprechend 1 Mol kam die Hydrierung zum Stillstand, und es hatten sich farblose kurze Nadeln abgeschieden. Nach Erwärmen und Absaugen des Katalysators wurde das Benzol durch Erwärmen unter verminderter Druck bis auf 2 cm<sup>3</sup> entfernt. Der krystalline Brei wurde auf Ton gestrichen; Ausbeute 0,75 g vom Smp. 192—196°. Die Substanz wurde aus alkoholhaltigem Benzol oder besser Xylo, schliesslich aus Methanol umkristallisiert und zeigte den Smp. 204—205° (unkorr.).

4,394; 4,149 mg Subst. gaben 13,098; 12,430 mg CO<sub>2</sub> und 2,285; 2,185 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>      Ber. C 81,58    H 5,64%  
                  Gef. , , 81,34; 81,76    , , 5,82; 5,89%

Die Substanz löst sich in 2-n. Natriumcarbonat schon in der Kälte. Eine warme Lösung in 50-proz. Alkohol gibt mit Eisen(III)-chlorid eine grüne Färbung, wie schon von S. Eskola beobachtet wurde. Eine kalt bereitete Dioxanlösung gibt beim Eingießen in Eisen(III)-chlorid enthaltendes Wasser eine stahlblaue Färbung. Die alkoholische Lösung gibt mit wässriger Kupferacetatlösung eine ockerbraune Kupferverbindung. Diese ist in allen untersuchten Lösungsmitteln, auch Chloroform, unlöslich und konnte daher nicht umkristallisiert werden.

Die Darstellung des 2,4-Diphenyl-cyclopantan-1, 3-dions (VII) nach S. Eskola<sup>1)</sup> aus α-Phenyl-γ-benzyl-Δ<sup>α,β</sup>-crotonlacton führte zu einem gleichartigen Produkt vom Smp. 204—205° (S. Eskola 206°). Die Mischprobe mit dem nach unserem Verfahren dargestellten Produkt gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Universität Basel, Anstalt für Organische Chemie.

<sup>1)</sup> Suomen Kemistilehti [B] 15, 17, 19 (1942); C. 1942, II, 896.