

128. W. Dieckmann: Über Isomerie und Desmotropie beim  
3.5-Diphenyl-cyclohexenon-(1)-carbonsäureäthylester-(4).

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. April 1911.)

Der durch Abspaltung von Wasser aus dem 3.5-Diphenyl-cyclohexanol-(3)-on-(1)-carbonsäureäthylester-(4) entstehende 3.5-Diphenyl-cyclohexenon-(1)-carbonsäureäthylester-(4)<sup>1)</sup> ist von Interesse wegen seiner nahen Beziehungen zu dem sog. Hagemannschen Ester, der durch die Untersuchungen von Rabe<sup>2)</sup> und Merling<sup>3)</sup> als  $\delta$ -Ketoncarbonsäureester [3-Methyl-cyclohexenon-(1)-carbonsäureäthylester-(4)] erkannt ist. Sein Studium schien geeignet, weiteren Einblick in die noch immer nicht völlig geklärten Desmotropieverhältnisse bei diesem Hagemannschen Ester und seinen Analogen zu geben.

Die unter diesem Gesichtspunkt unternommene Untersuchung des 3.5-Diphenyl-cyclohexenon-(1)-carbonsäureäthylesters-(4) führte zu folgenden Beobachtungen. Der durch Wasserabspaltung aus dem korrespondierenden Cyclohexanolon-carbonsäureester gewonnene ursprüngliche Ester zeigt keine Eisenchloridreaktion, ist in wäßrigem Alkali unlöslich, kuppelt nicht mit Diazobenzol in essigsaurer Lösung und erweist sich dadurch als **Ketoform**. Unter der Einwirkung von Alkali-alkoholat (1 Mol.) und ebenso auch alkoholisch-wäßrigem Alkali wird er in ein gelbes Alkalisalz übergeführt, aus dem durch Mineralsäuren ein Ester abgeschieden wird, der sich durch Eisenchloridreaktion, Kupplungsfähigkeit und Alkalilöslichkeit als **Enolester** charakterisiert.

Dieser bisher nicht in reiner Form isolierte **Enolester** ist ziemlich beständig, erfährt aber allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen für sich oder in indifferenten Lösungsmitteln Isomerisierung zu einem Ester, der sich ebenso wie der ursprüngliche Ester durch Fehlen aller Enolreaktionen als Ketoester charakterisiert, von dem ursprünglichen Ester aber durch seinen Schmelzpunkt und besonders charakteristisch durch seine Krystallform verschieden ist.

Damit ist nachgewiesen, daß der 3.5-Diphenyl-cyclohexenon-(1)-carbonsäureester-(4) in 2 Ketoformen und einer Enolform erhalten

<sup>1)</sup> Vergl. die voranstehende Mitteilung.

<sup>2)</sup> B. 38, 969 [1905]; A. 342, 328 [1905].

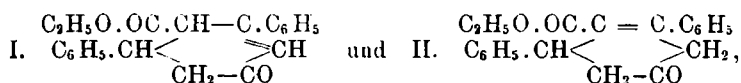
<sup>3)</sup> B. 38, 979 [1905]; A. 366, 148 [1909].

werden kann, und daß der eine Ketoester durch Vermittlung des Enol-esters in den anderen übergeht.

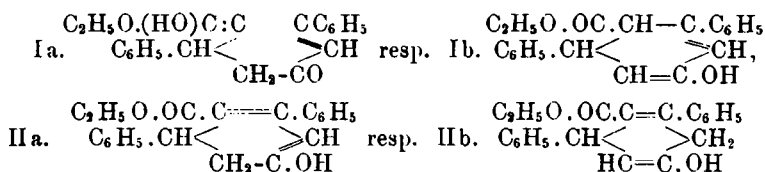
Beide Ketoester sind bei gewöhnlicher Temperatur in isolierter Form und in Lösung vollkommen beständig und erfahren auch bei längerer Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte oder durch Kochen ihrer alkoholischen Lösungen keine Umlagerung. Dagegen gehen sie beim Erhitzen auf höhere Temperatur (ca. 200°) oder schneller bei Destillation unter gewöhnlichem Druck und ebenso beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung in Gegenwart alkalischer Agenzien (wie Piperidin, Pyridin, Alkaliacetat usw.) wechselseitig in einander über unter Einstellung eines Gleichgewichts, in dem der ursprüngliche Ester wesentlich überwiegt. Der ursprüngliche Ketoester erweist sich dadurch als die in freiem Zustand stabilere Form.

Diese Beobachtungen finden ihre Deutung in folgenden Überlegungen.

Für die Konstitution der Ketoformen des 3.5-Diphenyl-cyclohexanon-(1)-carbonsäureesters-(4) ergeben sich die beiden möglichen Strukturformeln:



von denen sich je 2 Enolformen:



ableiten.

Die Verteilung der beiden Formeln I und II auf die beobachteten Ketoformen ist auf Grund folgender Überlegungen mit einiger Wahrscheinlichkeit durchführbar. I und II unterscheiden sich nur durch die Lage der Doppelbindung, die in I dem Ketoncarbonyl, in II dem Carboxyl benachbart ist. Nach den Erfahrungen, die über die Anziehung von Kohlenstoff-Doppelbindungen durch Carbonylgruppen vorliegen, wird man annehmen können, daß die Anziehung des Ketoncarbonyls die der Carboxylgruppe überwiegt, und wird demnach dem stabileren Ester die Strukturformel I zuschreiben. Zu dem gleichen Resultat führt auch die Betrachtung des Bildungsmechanismus. Die Wasserabspaltung aus dem 3.5-Diphenyl-cyclohexanol-(3)on-(1)-carbonsäureester führt zu I oder II, je nachdem die Hydroxylgruppe in 3 mit dem der Ketoncarbonyl- oder der Carboxylgruppe benachbarten

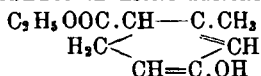
Wasserstoffatom austritt. Da nun nach den darüber vorliegenden Erfahrungen die auflockernde Wirkung auf  $\alpha$ -ständige Wasserstoffatome bei der Ketoncarbonylgruppe größer ist als beim Carboxyl, so führt das zu der Folgerung, daß die Wasserabspaltung unter Beteiligung des dem Ketoncarbonyl benachbarten Wasserstoffatoms erfolgt und somit zu dem stabilen Ester der Konstitution I führt.

Ein Ester dieser Konstitution kann unter Enolisierung in ein Natriumsalz übergehen, das bei Zerlegung die Enolform Ia liefern würde. Diese Enolform müßte dann bei Ketisierung den Ketoester zurückbilden. Das ist nun nicht der Fall und daraus folgt, daß das vielleicht primär entstehende Natriumsalz der Enolform Ia eine Isomerisierung erfährt, wie sie durch die Tendenz zur möglichst vollständigen Neutralisation des Alkalis bedingt sein kann. Eine solche größtmögliche Neutralisation des Alkalis ist nun für den Enolester der Konstitution IIa vorauszusehen. Dem unter der Einwirkung von Alkali entstehenden Enolester käme danach Formel IIa zu, der der Ketoester II entspricht.

Mit solcher Deutung stehen alle Beobachtungen in bestem Einklang<sup>1)</sup>. Sie erklärt vor allem auch die gegenseitige Umwandlung der Ketoester unter der Einwirkung alkalischer Agenzien, die hier wie in anderen Fällen Isomerisierung unter Wanderung von Doppelbindungen bewirkt. Auch die Kupplungsfähigkeit des Enolesters mit Diazobenzol ist mit seiner Formulierung als IIa gut vereinbar.

Diese Beobachtungen geben einen neuen Gesichtspunkt für die Deutung der noch immer strittigen Desmotropieverhältnisse beim Hagemannschen Ester<sup>2)</sup> und lassen vermuten, daß auch der Hagemannsche Ester in 2 isomeren Ketoformen I und II (S. 978) existenzfähig ist, die wechselseitig in einander und beide (vielleicht mit verschiedener Leich-

<sup>1)</sup> Die zweite, bei Enolisierung des Ketoesters I mögliche Enolform Ib und ebenso die entsprechende von Merling, B. 38, 979 [1903]; A. 366, 145, der Enolform des Hagemannschen Esters zuerteilte Formel:



halte ich mit Rabe für unwahrscheinlich. Für die in Form ihrer Salze stabile Enolform des 3.5-Diphenyl-cyclohexanon-carbonsäureesters ist diese Formulierung ausgeschlossen, da aus Enolester Ib bei Ketisierung nicht wohl Ketoester II entstehen kann. Auch IIb kann als zweifellos weniger begünstigt und weniger sauer als IIa ausgeschlossen werden.

<sup>2)</sup> Callenbach, B. 30, 639 [1897]; Rabe, A. 342, 328 [1905]; Merling, A. 366, 143 [1909].



0.1585 g Sbst.: 0.4595 g CO<sub>2</sub>, 0.0924 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 78.75, H 6.25.

Gef. » 79.6, » 6.48.

Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, leicht löslich in Chloroform und Benzol. Zeigt keine Eisenchloridreaktion, die auch nach dem Kochen der alkoholischen Lösung oder Erhitzen über den Schmelzpunkt nicht oder kaum merklich auftritt; löst sich nicht in Alkali und kuppelt nicht mit Diazobenzol in essigsaurer Lösung. Kochen mit verdünnter Mineralsäure unter Zusatz von Eisessig führt zu 3.5-Diphenyl-cyclohexen-(2)-on-(1) vom Schmp. 88—89°, identisch mit dem von Knoevenagel aus dem isomeren 3.5-Diphenyl-cyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäureester-(6) erhaltenen Keton.

Einwirkung von Semicarbazid in alkoholisch-essigsaurer Lösung führt zu dem Semicarbazon. Feine, gelbliche Nadeln vom Schmp. 183—186° (aus Alkohol).

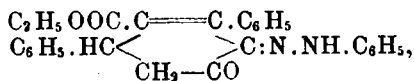
0.2703 g Sbst.: 17.1 ccm N (18°, 727.5 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 11.14. Gef. N 11.28.

Enolisierung zu 3.5-Diphenyl-cyclohexadien-(1.3)-ol-(1)-carbonsäureäthylester-(4). (Enolester II a.)

Die absolut-alkoholische Lösung des Ketoesters I nimmt auf Zusatz von Natriumalkoholat eine intensiv gelbe Farbe an und scheidet nun beim Eintragen in überschüssige, eisgekühlte, verdünnte Schwefelsäure ein halbfestes Produkt aus, das sich in Äther leicht löst. Die ätherische Lösung, der durch Ausziehen mit Sodalösung nur Spuren stärker saurer Produkte entzogen werden, zeigt nach Verdünnung mit Alkohol intensiv grüne Eisenchloridreaktion und gibt an eisgekühlte, verdünnte, ca. 5—10-prozentige Alkalilauge einen in dieser mit gelber Farbe löslichen Körper ab, der durch Füllen mit Mineralsäure wieder als halbfeste Masse ausgefällt wird. Mit Diazobenzol tritt in essigsaurer Lösung momentan Kupplung ein. Diese Enolreaktionen bleiben bei gewöhnlicher Temperatur auch in alkoholischer Lösung längere Zeit bestehen, verschwinden aber schnell beim Erwärmen des Esters für sich oder in alkoholischer Lösung unter Übergang des Enolesters in die Ketoform II. Exaktere Versuche über die Ketisierungsgeschwindigkeit unter verschiedenen Bedingungen stehen noch aus.

Das Kupplungsprodukt mit Diazobenzol [2-Phenylhydrazon des 3.5-Diphenyl-cyclohexen-(3)-dion-(1.2)-carbonsäureäthylesters-(4)],



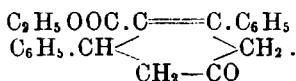
scheidet sich in guter Ausbeute momentan in Form gelbbrauner bis

rotbrauner Krystalle ab beim Eingießen der durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf die alkoholische Lösung des Ketoesters I erhaltenen Enolsalzlösung in eine eisgekühlte, mit überschüssiger Essigsäure versetzte, alkoholisch-wäßrige Lösung von essigsauerm Diazobenzol (1 Mol.). Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wird es in roten Nadeln vom Schmp. 135° erhalten. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther.

0.1290 g Sbst.: 7.8 cm N (19°, 717 mm).

$C_{27}H_{24}O_3N_2$ . Ber. N 6.60. Gef. N 6.64.

3.5-Diphenyl-cyclohexen-(3)-on-(1)-carbonsäureäthylester-(4) (Ketoester II).



Wird die wie oben erhaltene ätherische Lösung des Enolesters (aus der sich schon beim Stehen allmählich Krystalle des Ketoesters II abscheiden) durch Abdampfen vom Äther befreit, so erstarrt der Rückstand allmählich zu Krystallen, die sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als isomerer Ketoester II erweisen. Farblose, kleine, rhombische Blättchen (charakteristisch!) vom Schmp. 105—106°. In Alkohol und Äther etwas leichter löslich als Ketoester I.

0.1773 g Sbst.: 0.5115 g  $CO_2$ , 0.0981 g  $H_2O$ .

$C_{21}H_{20}O_3$ . Ber. C 78.75, H 6.25.

Gef. » 78.68, » 6.19.

Zeigt keine Eisenchloridreaktion und kuppelt in essigsaurer Lösung nicht mit Diazobenzol. Liefert bei Spaltung durch Kochen mit verdünnter Mineralsäure unter Zusatz von Eisessig ein Diphenylcyclohexanon vom Schmp. 88—89°, das nach Mischprobe und Verhalten mit dem aus I erhaltenen identisch ist. Einwirkung von Semicarbazid in alkoholisch essigsaurer Lösung führt zum Semicarbazon vom Schmp. 218°, das sich nicht ohne Zersetzung aus heißem Alkohol umkrystallisieren läßt.

Gegenseitige Umwandlung der Ketoester I und II.

Beide Ester wurden nach etwa 24-stündigem Kochen ihrer alkoholischen Lösung unverändert zurückerhalten, ebenso auch nach längerem Stehen ihrer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure. Auch beim Erhitzen der Ester für sich tritt noch bei ca 150° keine oder nur langsame Umwandlung ein, die bei 200° nach 1/2-stündigem Erhitzen deutlich nachweisbar war. Bei weiterem Erhitzen destillieren die Ester unter gewöhnlichem Druck fast ohne Zersetzung und führen zu einem Destillat, das fast ganz aus Ketoester I besteht. Gemische beider Ester, in denen der Ketoester I weitaus an Menge überwiegt,

wurden erhalten durch längeres Kochen der Ester in alkoholischer Lösung unter Zusatz geringer Mengen alkalischer Agenzien wie Piperidin, Pyridin oder Kaliumacetat.

Darstellung des 3.5-Diphenyl-cyclohexanon-(1)carbon-säureesters-(4) aus 3.5-Diphenyl-cyclohexanol-(3)-on-(1)-dicarbonsäureester-(4.6).

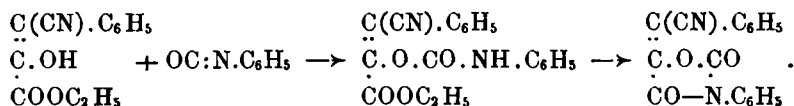
Der durch Addition von Acetessigester an Benzal-benzoylessigester unter der Einwirkung von Piperidin oder wenig Natriumalkoholat gewonnene 3.5-Diphenyl-cyclohexanol-(3)-on-(1)-dicarbonsäureester-(4.6)<sup>1)</sup> wurde in absolut-alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natriumalkoholat mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Eingießen der erkalteten Lösung in eisgekühlte verdünnte Schwefelsäure schied sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol im wesentlichen als Ketoester I [3.5-Diphenyl-cyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäureester-(4)] erwies und nur geringe Mengen des isomeren Ketoesters II enthielt, die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol abtrennbar waren.

Bei diesen Versuchen wurde ich von Hrn. Dr. L. Rothlauf in dankenswerter Weise unterstützt.

### 129. W. Dieckmann: Über Acylierung von Oxalyl-benzylcyanid und Oxalyl-äthylencyanid.

(Eingegangen am 1. April 1911.)

Oxalyl-benzylcyanid reagiert, wie im Verfolg früherer Versuche über die Einwirkung von Phenylisocyanat auf 1.3-Dicarbonylverbindungen und deren Analoga gefunden wurde, mit Phenylisocyanat unter Bildung einer Substanz, die sich nach Zusammensetzung und Verhalten als Anil der 1-Cyan-1-phenyl-*O*-carboxy-propen-(1)-ol-(2)-säure-(3) erweist und aus dem primär entstehenden *O*-Carbanilid durch Abspaltung von Alkohol entsteht im Sinne der Formeln:



<sup>1)</sup> Vergl. Hinniger, Dissertation, Leipzig (1903).