

Zur nochmaligen Verteilung zerlegte man das Pikrat der Fraktion B in der oben beschriebenen Weise mit verd. Salzsäure, entfernte die Pikrinsäure durch Ausäthern und überführte die Fraktion B in Butanol. Den Butanol-Auszug engte man i. Vak. auf 25 ccm ein, verdünnte mit dem gleichen Vol. Äther und verteilte nun über 29 Stufen zwischen Butanol-Äther (1:1) und Phosphatpuffer vom  $p_H$  4.8 (Abbild. 3, Kurve I), wobei die in die Apparatur eingesetzte Menge B nicht mehr als 70 mg betrug. Jedes Gefäß der Apparatur enthielt 40 ccm von jeder Phase. Die Gefäße 0–6 enthielten Rhodomycin-Fraktion A (quantitativ in der Puffer-Lösung). Der Inhalt von 6–12 wurde verworfen. 13–22 enthielten die Fraktion B (zu etwa 70% im Butanol-Äther-Gemisch). Die Lösungen in 24–29 waren braunrot; sie enthielten Stoffe, die sich aus Butanol + Äther-Gemischen nicht mehr mit Lauge ausschütteln ließen und verworfen wurden. Fraktion B wurde durch Zugabe von Natriumhydrogencarbonat zur wäbr. Phase der Gefäße 13–22 quantitativ in Butanol übergeführt.

Diese Butanol-Lösung engte man i. Vak. auf 12.5 ccm ein, verdünnte mit Äther auf 50 ccm und verteilte in der gleichen Apparatur über 11 Stufen zwischen Butanol + Äther (1:3) und Salzsäure vom  $p_H$  3.0. Die Gefäße 0–4 (Abbild. 3, II) enthielten Fraktion B (in der wäbr. Phase), 6–11 die braunen Begleitstoffe (in der Butanol-Phase). Aus den wäbr. Phasen der Gefäße 0–4 wurde nach Einstellen auf  $p_H$  8.6 der Farbstoff in Butanol aufgenommen und verblieb, als dieses i. Vak. verdampft wurde, als amorphes, rotes Pulver.

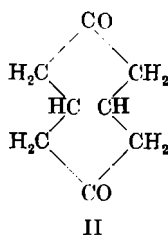
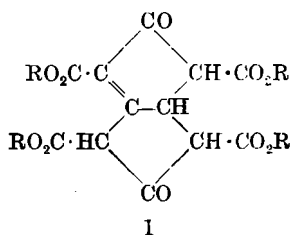
## 42. Hans-Werner Wanzlick: Die Strukturaufklärung des Bicyclo-[0.3.3]-octan-dions-(2.5)

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

(Eingegangen am 15. September 1952)

Die Strukturaufklärung des von G. Schroeter und G. Vossen erhaltenen Diketons bestätigt die Richtigkeit der damaligen Formulierung. Es wird die *cis*-Verknüpfung der Ringe bewiesen.

Bei dem Versuch, die Äthan-1.1.2.2-tetraessigsäure darzustellen, gelangten G. Schroeter und G. Vossen<sup>1)</sup> in die Reihe des Bicyclo-[0.3.3]-octans (Pentalans). Die Synthese ging aus vom Chloraliden-malonester, der bei der Kondensation mit 3 Moll. Malonester den Bicyclo-[0.3.3]-octendion-(2.5)-tetracarbonsäure-(1.3.4.6)-ester (I) ergab. Die Hydrierung mit Natriumamalgam und anschließende Ketonspaltung lieferten das Bicyclo-[0.3.3]-octandion-(2.5) (II).



Das Diketon II bildet farblose, leicht wasserlösliche Kristalle vom Schmp. 84°. Das Vorliegen zweier Ketogruppen wurde von G. Schroeter und G. Vossen durch die Darstellung des Dioxims (Schmp. 165°) bewiesen.

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. 426, 1 [1922].

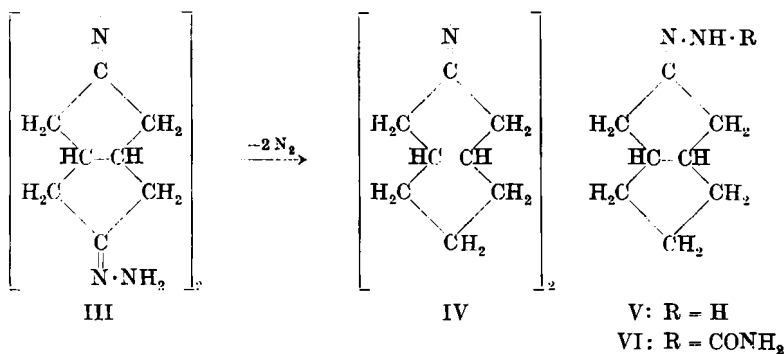
Präparatives Interesse und eine kritische Bemerkung L. Ruzickas<sup>2)</sup>, der mit Recht darauf hingewiesen hat, daß die angewandte Methode „nicht eindeutig und die Konstitution keineswegs bewiesen“ sei, veranlaßten mich, den Strukturbeweis nachzuliefern. Hierbei waren auch die sterischen Verhältnisse zu berücksichtigen, haben doch R. P. Linstead<sup>3)</sup> und E. M. Meade<sup>4)</sup> gezeigt, daß die Verknüpfung zweier Fünfringe nicht nur in *cis*- sondern auch in *trans*-Stellung möglich ist.

Die Kostbarkeit der Substanz ließ es zweckmäßig erscheinen, den Strukturbeweis in zwei sich ergänzenden Schritten zu führen: es wurden erstens 4 kondensationsfähige Methylengruppen nachgewiesen, zweitens eine Carbonylgruppe reaktiv entfernt, um so zum *cis*- oder *trans*-Bicyclo-[0.3.3]-octanon-(2) zu gelangen; beide Stereoisomere sind von R. P. Linstead und E. M. Meade<sup>4)</sup> bereits dargestellt worden.

Die (saure) Kondensation des Diketons II mit Benzaldehyd ergab außer einer Dibenzal- die 1.3.4.6-Tetrabenzal-Verbindung; dadurch sind vier reaktionsfähige Methylengruppen nachgewiesen.

Beide Derivate kristallisieren ausgezeichnet. Die Dibenzal-Verbindung ist dem Dibenzal-cyclopentanon nach Farbe, Kristallform und Halochromierscheinungen täuschend ähnlich; nur die wesentlich bessere (gut verständliche) Aceton-Löslichkeit ist bemerkenswert. Sie dürfte demnach die 1.3-Dibenzal-Verbindung sein. Die Tetrabenzal-Verbindung ist in über 70-proz. Ausbeute zu gewinnen und bildet stark grünstichig-gelbe Kristalle.

Zur Überführung in das Monoketon wurde das Diketon II in das Dihydrazon übergeführt, dieses durch Erhitzen in das Azin-dihydrazon III verwandelt und die letztgenannte Verbindung der Kishner-Wolff-Staudinger'schen Reaktion unterworfen. In einer Folgereaktion, die wohl als „Umhydrazonierung“ zu formulieren sein dürfte, bildete sich aus dem Azin IV das



Monohydrazon V, das abdestillierte – die Stickstoff-Abspaltung wurde i. Vak. ausgeführt – und leicht in das Semicarbazon VI umgewandelt werden konnte. Dieses erwies sich nach Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt als identisch mit dem *cis*-Bicyclo-[0.3.3]-octanon-(2)-semicarbazon (VI).

<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta 17, 183 [1934], Fußn.

<sup>3)</sup> Hrn. Prof. Linstead möchte ich für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat, herzlich danken.

<sup>4)</sup> J. chem. Soc. [London] 1934, 935–956.

Die praktisch spannungsfreie *cis*-Verknüpfung beider Ringe war von vornherein als sehr wahrscheinlich anzunehmen. Wie die Arbeiten von R. P. Linstead und E. M. Meade<sup>4)</sup> gezeigt haben und wie Modellbetrachtungen verständlich machen, erfolgt die Bildung von Derivaten des *trans*-Pentalans wesentlich schwieriger und nur dann, wenn ein Ausweichen in die *cis*-Konfiguration nicht möglich ist.

Es ist beabsichtigt, das Schroeter-Vossensche Diketon II, das jetzt eindeutig als *cis*-Bicyclo-[0.3.3]-octandion-(2.5) erkannt ist, zur Synthese von tri- und tetracyclischen Ringsystemen zu verwenden.

Meinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. H. Scheibler, sage ich herzlichen Dank für die bei der Durchführung vorliegender Arbeit erfahrene Hilfe.

### Beschreibung der Versuche

Dibenzal-Verbindung von II: 160 mg Diketon II, 250 mg frisch dest. Benzaldehyd, wenige Tropfen Chloroform und 1 ccm Äther wurden vermischt. Nach Zusatz von 1 ccm äther. Salzsäure (bei 20° gesättigt) wurde verschlossen aufbewahrt. Die Kristallisation des Dibenzalketons begann nach wenigen Stunden. Die übliche, am nächsten Tage vorgenommene Aufarbeitung ergab 180 mg (49.5% d.Th.); gelbe Nadelchen. Leicht löslich in Chloroform, gut in Aceton, praktisch unlöslich in Alkohol. In konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe löslich; Schmp. 208° (geringe Zers.).

$C_{22}H_{18}O_2$  (314.4) Ber. C 84.05 H 5.77 Gef. C 83.33 H 6.08

1.3.4.6-Tetrabenzal-Verbindung. a) aus dem Diketon II: 100 mg II wurden in 2 ccm Benzaldehyd gelöst und 5 ccm äther. Salzsäure zugesetzt. Nach einigen Stunden begann die Kristallisation des Tetrabenzalketons. Am nächsten Tage wurde Alkohol zugesetzt, abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Ausb. 260 mg (73% d.Th.). Grünstichig-gelbe Kristalle, leicht löslich in Chloroform, praktisch unlöslich in Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tief rot; Schmp. etwa 258° (Zers.).

$C_{36}H_{26}O_2$  (490.6) Ber. C 88.13 H 5.34 Gef. C 87.92 H 5.45

b) aus der Dibenzal-Verbindung: 12 mg der Dibenzal-Verbindung wurden mit 3 Tropfen Benzaldehyd und 5 Tropfen äther. Salzsäure vermischt. Am nächsten Tage waren 12 mg reines Tetrabenzalketon auskristallisiert (Schmp.; Mischprobe).

*cis*-Bicyclo-[0.3.3]-octanon-(2)-semicarbazon (VI): 71.5 mg Diketon II wurden auf einem Uhrglas in wenig Wasser gelöst, 5 Tropfen Hydrazinhydrat zugesetzt und 15 Min. auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Das Uhrglas wurde dann im Vak.-Exsiccator über Calciumchlorid aufbewahrt. Nach einigen Stunden war das Dihydraton vollständig durchkristallisiert und gewichtskonstant: 90 mg (für wasserfreies berechnet: 86 mg).

68 mg des Dihydratons wurden in einem Glasröhrchen unter vermindertem Druck im Schwefelsäurebad erhitzt. Bei 140–150° trat Hydrazin-Abspaltung ein. Nach 30 Min. war die Reaktion beendet und das Reaktionsprodukt zu einer weißen Masse erstarrt. Der eingetretene Gewichtsverlust von 8 mg (her. 9 mg) sprach für die Bildung des Azindihydratons III. Nach Zugabe einer Spatelspitze gepulverten Kaliumhydroxyds, das mit Hilfe eines (dann im Reaktionsgefäß belassenen) Glaswollebausches eingeführt wurde, erhitze man erneut im Bad i. Vak.; bei 200° trat Erweichen des sich dunkel färbenden Reaktionsgemisches und Stickstoff-Entwicklung ein. Man hielt die Temperatur konstant auf 200°, wobei sich allmählich ein farbloses Öl am oberen Teil des Röhrchens kondensierte; es wurde mit wenig Wasser herausgelöst. Auf Zusatz einer Semicarbazidacetat-Lösung kristallisierte schnell das *cis*-Bicyclo-[0.3.3]-octanon-(2)-semicarbazon (VI) aus, das nach dem Umkristallisieren aus verd. Essigsäure den von R. P. Linstead und E. M. Meade<sup>4)</sup> angegebenen Schmp. 197° zeigte. Der Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat von 197° lag bei der gleichen Temperatur.