

2. durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid. Man läßt zu 0.1 g Imperialin in 8 ccm reinem Tetrahydrofuran die Lösung von 40 mg Lithiumaluminiumhydrid in 4 ccm Äther tropfen und erhitzt bei Feuchtigkeitsausschluß 2 Stdn. unter Rückfluß. Nach Zersetzung des überschüss. Hydrids durch einige Tropfen Wasser wird dekantiert, mit Chloroform nachgewaschen und die Lösung eingedampft. Der Rückstand kristallisiert aus wenig Methanol + Wasser in 95 mg Blättchen, die für sich und im Gemisch mit dem durch katalyt. Hydrierung gewonnenen Präparat bei 202–203° schmelzen.

Iso-dihydro-imperialin

Zu der siedenden Lösung von 0.2 g Imperialin in 15 ccm absol. Alkohol gibt man in Abständen von 20 Min. 3 mal je 0.4 g Natrium und schließlich weitere 5 ccm absol. Alkohol. Nach insgesamt 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird mit Wasser verdünnt und mit Chloroform ausgeschüttelt, dessen Verdampfungsrückstand aus Aceton in 0.17 g verfilzten Nadeln vom Schmp. um 235° kristallisiert. Durch Umlösen aus Aceton (unter Einengen) erhöht sich der Schmp. auf 239–240°.

Kein Verlust bei 100° i. Hochvak.

$C_{27}H_{46}O_3N$ (431.6) Ber. C 75.12 H 10.50 Gef. C 75.05 H 10.37

Die Base bildet kein schwerlösliches Digitonid.

Das Jodmethylat, analog dargestellt wie Imperialin-jodmethylat, kristallisiert aus Wasser langsam in langen, teilweise verdrusten Prismen vom Schmp. 280° (Zers.).

74. Hans-Werner Wanzlick und Wolfgang Menz: Das Cornubertsche Isomere des 1.3-Dibenzal-cyclopentanons-(2)

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

(Eingegangen am 1. Februar 1954)

Das von R. Cornubert erhaltene Isomere des 1.3-Dibenzal-cyclopentanons-(2) wird als 2-Benzyl-4-benzal-cyclopenten-(1)-on-(3) erkannt. Die Darstellung gelingt auf neuem Wege.

Durch Destillation des „gewöhnlichen“ 1.3-Dibenzal-cyclopentanons-(2) vom Schmp. 190° erhielt R. Cornubert¹⁾ eine mit dem Ausgangsmaterial isomere Verbindung vom Schmp. 141°²⁾. Da hier Stereoisomerie vermutet worden war, haben wir im Rahmen unserer Bemühungen, die Stereochemie von Dibenzalverbindungen aufzuklären^{3, 4)}, dem Cornubertschen Isomeren eine genauere Untersuchung gewidmet.

Das Isomere wird nach dem Cornubertschen Verfahren in „gelblichen Blättchen“²⁾ erhalten. Da die Verbindung durch Umkristallisieren nur schlecht von den bei der Destillation sich bildenden Harzen zu befreien ist, wurde das Rohprodukt chromatographiert. Dabei stellte sich heraus, daß die reine Verbindung – der Schmp. von 141° wird nicht verändert – farblos ist.

Umlagerungsversuche, die beim Vorliegen eines stereoisomeren Dibenzal-cyclopentanons leicht zur stabilen Form vom Schmp. 190° hätten zurückführen

¹⁾ Wir möchten auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Cornubert für das Interesse an unseren Untersuchungen herzlich danken.

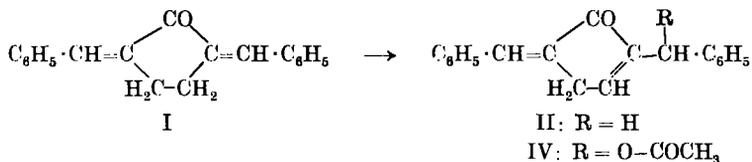
²⁾ Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 5, 1490ff. [1938].

³⁾ H.-W. Wanzlick, Angew. Chem. 64, 619 [1952].

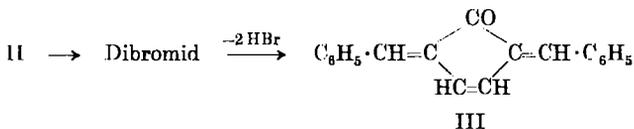
⁴⁾ H.-W. Wanzlick, Chem. Ber. 86, 41 [1953].

müssen, verliefen negativ. Überzeugend war folgender Versuch: das Isomere wurde in konz. Schwefelsäure gelöst und nach längerem Aufbewahren unverändert wieder ausgefällt. Da α,β -ungesättigte Ketone in konz. Schwefelsäure ausgeprägt mesomere Systeme liefern⁵⁾, in denen eine festliegende Doppelbindung nicht mehr existiert⁶⁾, hätte sich beim Wiederausfällen das stabile Dibenzal-cyclopentanon zurückbilden müssen.

Der negative Ausfall der Umlagerungsversuche zwang dazu, die Wanderung einer Doppelbindung bei der Destillation des Dibenzal-cyclopentanons (I) anzunehmen⁷⁾:



Der Beweis für das tatsächliche Vorliegen der Verbindung II gestaltete sich einfach. R. Cornubert hat bereits gezeigt, daß bei der Hydrierung des Isomeren (neben 1.3-Dibenzyl-cyclopentanon-(2)) 1-Benzyl-3-benzal-cyclopentanon-(2) gebildet wird²⁾. Das bedeutet, Richtigkeit der Formel II vorausgesetzt, eine bevorzugte Hydrierung der cyclischen Doppelbindung. Die Erwartung, daß auch bei anderen Reaktionen die cyclische Doppelbindung bevorzugt angegriffen werden würde, bestätigte sich: partielle Bromaddition und anschließende Bromwasserstoffabspaltung mit Pyridin führte zum 3.5-Dibenzal-cyclopentanon-(1)-on-(4) (III)⁴⁾:



Ein weiterer Konstitutionsbeweis, der gleichzeitig eine bequeme Reindarstellung des Cornubertschen Isomeren (II) mit sich brachte, ging von der ebenfalls farblosen Acetoxyverbindung IV aus. Diese entsteht unter Allylumlagerung⁸⁾ in glatter Reaktion bei der acetylierenden Oxydation des Dibenzal-cyclopentanons (I) mit Selendioxyd⁴⁾. Es wurde schon gezeigt, daß das Acetat IV nach einem anomalen Mechanismus verseift wird, die Acetoxygruppe sich also wie ein bewegliches Halogenatom verhält. Es lag nahe, diesen Umstand auszunutzen, die Acetoxygruppe reaktiv zu entfernen und so zum Cornubertschen Isomeren (II) zu gelangen. Diese Reduktion gelang mit Jodwasserstoffsäure in 50-proz. Ausbeute. Das erhaltene Produkt erwies sich nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit dem von R. Cornubert dargestellten Dibenzal-cyclopentanon-Isomeren (II).

Unserem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. H. Scheibler, sagen wir für erfahrene Hilfe herzlichen Dank.

⁵⁾ B. Eistert, *Chemismus und Konstitution*, S. 274 [1948].

⁶⁾ A. R. Poggi u. G. Serchi, *Gazz. chim. ital.* **79**, 119 [1949].

⁷⁾ Vergl. J. Reese, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **75**, 389 [1942].

⁸⁾ Vergl. L. F. Fieser u. G. Ourisson, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 4404 [1953].

Beschreibung der Versuche

Überführung des Cornubertschen Dibenzal-cyclopentanon-Isomeren (II) in 3.5-Dibenzal-cyclopenten-(1)-on-(4) (III): Das nach R. Cornubert dargestellte²⁾ Isomere (II) wurde chromatographisch hgereinigt (Aluminiumoxyd; Benzol-Petroläther) und aus Alkohol umkristallisiert. 305 mg der so erhaltenen farblosen Blättchen (Schmp. 141°) wurden in 5 ccm Chloroform gelöst. Bei ca. -70° gab man eine Lösung von 170 mg (0.9 Mol) Brom in 5 ccm Chloroform hinzu. Nach Durchmischung wurde das Kältebad (Kohlensäure/Methanol) entfernt, worauf die Bromfarbe schnell verblaßte. Die farblose Lösung wurde eingedampft, das zurückbleibende Öl in 10 ccm trockenem Pyridin aufgenommen, nach 1/2stdg. Stehenlassen 10 ccm Benzol zugesetzt und 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Die dunkle Flüssigkeit wurde durch mehrmaliges Waschen mit verd. Salzsäure vom Pyridin befreit und nach Zusatz von 100 ccm Petroläther (Sdp. 40-70°) und wenig Kaliumcarbonat 2 Tage aufbewahrt. Chromatographie des bereits grünstichig-gelben Filtrats an Aluminiumoxyd ergab - nach unvollständiger Abtrennung von Nebenprodukten - 20 mg reines 3.5-Dibenzal-cyclopenten-(1)-on-(4) (III). Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Material 150°.

Reduktion des 2-[α -Acetoxy-benzyl]-4-benzal-cyclopenten-(1)-ons-(3) (IV): Ein Gemisch von 3.5 g Acetoxy-verbindung (IV), 80 ccm Eisessig und 7 ccm Jodwasserstoffsäure (d 1.7) wurde 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Das Rohprodukt wurde durch Eingießen in 200 ccm verd. wäßr. Natriumhydrogensulfidlösung ausgefällt und mit Wasser gewaschen. Durch Umkristallisation aus Methanol erhielt man 1.4 g (49% d.Th.) 2-Benzyl-4-benzal-cyclopenten-(1)-on-(3) (II), das nach chromatographischer Reinigung (Aluminiumoxyd/Benzol) farblos anfiel. Schmp. und Misch-Schmp. mit dem nach R. Cornubert²⁾ dargestellten Präparat: 141°.

75. Günter Henseke und Heinrich Hantschel: Über Osonhydrazone. II. Mitteil.*): Zur Konstitution des Fructoson-methylphenylhydrazons

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald)
(Eingegangen am 1. Februar 1954)]

Für das *d*-Fructoson-methylphenylhydrazon wurde die Konstitution eines 1-[Methylphenylhydrazons] des Fructosons bewiesen. Das von E. E. und E. G. V. Percival als Pyrazolverbindung formulierte Anhydro-Derivat des Mischosazons A erwies sich als ein 3.6-Anhydro-1-[methylphenyl]-2-phenyl-psicose-osazon, während das Mischosazon A ein 1-[Methylphenyl]-2-phenyl-fructosazon darstellt.

Die Veröffentlichung von A. El. Khadem¹⁾ über die Konstitution des *d*-Fructoson-methylphenylhydrazons gibt uns Veranlassung, über eigene Untersuchungen, die zu anderen Ergebnissen führten, zu berichten. Die zahlreichen in der I. Mitteil. beschriebenen Darstellungsmethoden des *d*-Fructoson-methylphenylhydrazons erlaubten noch keine endgültige Entscheidung zwischen den Formeln Ia und Ib. Allein aus der Umsetzung des *d*-Fructoson-methylphenylhydrazons mit Phenylhydrazin konnten wir Rückschlüsse auf die Haftstelle des Methylphenylhydrazin-Restes ziehen. Ia bzw. Ib reagiert mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung zum Mischosazon A*), dessen Tetraacetat bei der alkalischen Verseifung ein Anhydro-osazon bildet. Dieses An-

* I. Mitteil.: H. Ohle, G. Henseke u. A. Czyzewski, Chem. Ber. 86, 316 [1953].

¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1953, 3452.