

WALTER HÜCKEL und GOTTHILF NÄHER

1-Isopropyl-cyclopentanon-(2) und seine Reduktion

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 23. Januar 1958)

1-Isopropyl-cyclopentanon-(2) und 1-Isopropyliden-cyclopentanon-(2) werden nach verschiedenen Verfahren reduziert, das Mengenverhältnis der dabei gebildeten *cis-trans*-isomeren 1-Isopropyl-cyclopentanol-(2) wird ermittelt und die Gleichgewichtseinstellung zwischen den beiden Isomeren unter Einwirkung von Aluminiumisopropylat untersucht.

Größere Mengen von *cis*- und *trans*-1-Isopropyl-cyclopentanol-(2) wurden für die Untersuchungen über die Solvolyse ihrer Toluolsulfonate benötigt. Die Reindarstellung der Isomeren, wie sie G. VAVON und A. APCHÉ¹⁾ beschrieben haben, ist umständlich. Deshalb und im Hinblick auf die Stereospezifität der verschiedenen Reduktionsverfahren war es wünschenswert, genauer als bisher die Reduktion von 1-Isopropyliden-cyclopentanon-(2) nach verschiedenen Methoden auf ihren sterischen Verlauf hin zu untersuchen. Voraussetzung dafür war die Ausarbeitung eines genügend genauen Analysenverfahrens zur Ermittlung des Mengenverhältnisses der Isomeren. Dieses wurde in der Aufnahme eines Schmelzpunktsdiagramms der Phenylurethane gefunden in Anlehnung an das von R. CORNUBERT und P. ANZIANI²⁾ beim 1-Methyl-cyclohexanol-(2) geübte Verfahren. Dabei wurde zum Unterschied von anderen Forschern, die sich dieses Verfahrens zur Analyse von Stereoisomeren gemischen bedient haben^{2,3)}, die Darstellung der Phenylurethane *ohne Lösungsmittel bei 70°* vorgenommen. Dieses Verfahren ermöglicht nicht nur ein viel rascheres Arbeiten, sondern es ist hier auch wegen der außerordentlich verschiedenen Löslichkeit der beiden isomeren Phenylurethane geboten. Die Nichtbeachtung dieses bislang unbekanntes Umstandes hat V. M. MITCHOVITCH³⁾, der das Phenylurethan aus Petroläther umkristallisiert hat, zu einem viel zu hohen *cis*-Gehalt des mit Lithiumaluminiumhydrid erhaltenen 1-Isopropyl-cyclopentanol-(2) geführt, denn das *trans*-Phenylurethan besitzt in Petroläther die ungefähr 10fache Löslichkeit der *cis*-Verbindung und verbleibt deshalb zum Teil in den Mutterlaugen; auch in Äther ist es viel löslicher. Die *p*-Nitrobenzoate, deren Schmelzdiagramm in anderen Fällen gute Dienste leistet⁴⁾, erwiesen sich hier als weniger geeignet. Bei mehreren Versuchen wurde eine Kontrolle mit Hilfe der Viskosität vorgenommen, die für die reinen Isomeren wie für ihre Gemische bestimmt wurde; das *trans*-Isomere ist erheblich viskoser.

1) Bull. Soc. chim. France [4] 43, 667 [1928].

2) C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 217, 233 [1943]; Bull. Soc. chim. France [5] 12, 359 [1945].

3) V. M. MITCHOVITCH, Ber. chem. Ges. Belgrad 14, 181 [1949]; C. 1950 II, 1567.

4) W. HÜCKEL und A. HUBELE, Liebigs Ann. Chem., im Druck; W. HÜCKEL und R. NEIDLEIN, Chem. Ber., im Druck.

Aus den Schmelzpunkten der Phenylurethane ergaben sich folgende Mengenverhältnisse:

Tab. 1. Bedingungen und Ergebnisse verschiedener mit Isopropyl- und Isopropyliden-cyclopentanon vorgenommener Reduktionsverfahren

Reduktionsverfahren	Versuchs-Nr.	Anteil der	
		<i>cis</i> - bzw.	<i>trans</i> -Form in %
a) <i>Isopropyl-cyclopentanon</i> :			
Natrium und Alkohol	5	7	93
LiAlH ₄ , RIEDEL; +20°	6	71	29
LiAlH ₄ , RIEDEL; -20°	7	58	42*)
LiAlH ₄ , MERCK; +20°	8	57	43
LiAlH ₄ , MERCK; -20°	9	66	34
LiAlH ₄ , MERCK, + AlBr ₃ ; +20°	10	71	29
Al-Isopropylat, dest. ⁵⁾	11	73	27
Al-Isopropylat, Hg-haltig ⁶⁾	12	64	36
Platinmohr, Eisessig/HCl	3	64, 69	36, 31
Raney-Nickel	4	68	32
b) <i>Isopropyliden-cyclopentanon</i> :			
Raney-Nickel	2	77	23
Platinmohr, Eisessig/HCl	1	69	31

* Mittel aus 2 Versuchen

Für die Gewinnung des *trans*-Isomeren ist wie bei G. VAVON und A. APCHÉ¹⁾ die Reduktion des gesättigten Ketons mit *Natrium und Alkohol* am vorteilhaftesten, für die Gewinnung des *cis*-Isomeren die Hydrierung des Isopropyliden-cyclopentanons mit *Raney-Nickel*. Die Hydrierung dieses ungesättigten Ketons mit Platinmohr in Eisessig/Chlorwasserstoff liefert dasselbe Mengenverhältnis *cis* : *trans* wie die katalytische Hydrierung des gesättigten Ketons ($\sim 2 : 1$); es wird hierbei also anscheinend zuerst die Doppelbindung hydriert und dann weiter das gesättigte Keton. Die hierbei gebildete Menge des überwiegenden *cis*-Isomeren ist ungefähr die gleiche wie bei der Reduktion mit *reinem Aluminiumisopropylat* oder mit Aluminiumbromid enthaltendem Lithiumaluminiumhydrid bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Abhängigkeit des Verhältnisses der Diastereomeren von der Beschaffenheit des *Lithiumaluminiumhydrids* wie von der Reduktionstemperatur ist bemerkenswert. Sie ist auch bei anderen Ketonen festgestellt worden⁷⁾ und wird in größerem Zusammenhang weiter verfolgt werden. Hier sei nur so viel darüber bemerkt, daß das Lithiumaluminiumhydrid von MERCK nach Zusatz von Aluminiumbromid dasselbe Ergebnis gibt wie das aus Ampullen der Firma RIEDEL bereitete, welches bei +20° mehr, bei -20° weniger *cis*-Isomeres gibt als das MERCKsche Präparat.

Bei der Reduktion mit *Aluminiumisopropylat* ist ebenfalls ein deutlicher Einfluß der Beschaffenheit des Reduktionsmittels auf das Mengenverhältnis festzustellen. Das gewöhnliche, nach der Vorschrift von H. LUND⁶⁾ bereitete, stets etwas queck-

⁵⁾ W. G. YOUNG, H. HARTUNG und F. CROSSLEY, J. Amer. chem. Soc. **58**, 100 [1936].

⁶⁾ H. LUND, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 1520 [1937].

⁷⁾ W. HÜCKEL und CH. Z. K. CHEEMA, Chem. Ber. **91**, 311 [1958]; außerdem noch weitere Beobachtungen.

silberhaltige Präparat gibt bei wesentlich längerer Reaktionsdauer weniger *cis*-Isomeres als frisch dest. Isopropylat. Es ist wahrscheinlich, daß hierfür eine sekundäre Umlagerung der instabileren *cis*- in die stabilere *trans*-Form der Grund ist; es ist unwahrscheinlich, daß infolge des Quecksilbergehaltes aus der *cis*-Form teilweise Wasser abgespalten worden ist⁸⁾, da kein Geruch nach Kohlenwasserstoff wahrgenommen werden konnte. Auf die Bedeutung des Innehaltens bestimmter Versuchsbedingungen bei der Reduktion nach MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY ist übrigens bereits von W. E. BACHMANN, H. CARMACK und S. R. SAPHIR⁹⁾ hingewiesen worden.

Eine Besonderheit bei dieser Reduktion ist die Bildung von merklichen Mengen Phoron, wahl auch etwas Mesityloxyd, welche das Reaktionsprodukt gelb färben und durch Destillation nicht, wohl aber durch Chromatographie abtrennbar sind. Bei Ketonen mit Sechsring ist diese Erscheinung noch nicht beobachtet worden, auch nicht beim *cis*- α -Hydrindanon; sie scheint aber bei anderen Ketonen mit Fünfring die Regel zu sein, wie sich beim 1-Methylcyclopentanon-(2)¹⁰⁾ und beim 1-Cyclopentyl-cyclopentanon-(2)¹¹⁾ gezeigt hat.

Das mit Aluminiumisopropylat eingestellte Gleichgewicht zwischen *cis*- und *trans*-1-Isopropyl-cyclopentanol-(2) liegt bei 9% *cis*- und 91% *trans*-Form; in ihm ist also etwas mehr *cis*-Isomeres vorhanden, als bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Reduktionsversuche mit Isopropyliden-cyclopentanon

1-Isopropyliden-cyclopentanon-(2) wurde nach dem von G. VAVON und A. APCHÉ¹⁾ angegebenen Verfahren durch Kondensation von Cyclopentanon mit überschüss. Aceton mittels Natriummethylats gewonnen. Während sich durch Änderung der Versuchsbedingungen bei der Kondensation keine Erhöhung der zu 39% d. Th. angegebenen Ausbeute erzielen ließ, führte ein Verzicht auf die vorgeschriebene Wasserdampfdestillation des Reaktionsproduktes, das stattdessen nach Trocknen seiner äther. Lösung mit Calciumchlorid gleich i. Vak. über eine Füllkörperkolonne destilliert wurde, auf 44%: 390 g, Sdp.₁₁ 75° aus 600 g Cyclopentanon, 1200 g Aceton und Methylat aus 2800 g Methanol und 72 g Natrium.

1. *Katalyt. Hydrierung nach Willstätter*: 20 g 1-Isopropyliden-cyclopentanon-(2), in 270 ccm Eisessig und 30 g konz. Salzsäure gelöst, nahmen mit 2 g Platinmohr in 96 Stdn. 7.5 l Wasserstoff (ber. für 2 H₂ 7.2 l) auf. Der so erhaltene, weitgehend veresterte gesättigte Alkohol wurde nach Neutralisation des Eisessigs und der Salzsäure durch 20 stdg. Erhitzen mit methanol. Kalilauge verseift, wies aber auch dann noch einen schwachen Geruch nach Acetat auf. Ausb. 18 g (87% d. Th.). Sdp.₁₂ 76–77°, n_D^{20} 1.544, η_{25} 8.03¹²⁾. Phenylurethan (S) 91°, (M) 93.7°, (K) 96.8°: 69% *cis*-1-Isopropyl-cyclopentanol-(2)*.

2. *Katalyt. Hydrierung mit Raney-Nickel*: 120 g Keton wurden in Methanol mit 5 g Katalysator bei 80 at und 80° im Schüttelautoklaven 90 Stdn. hydriert, wobei der Wasser-

⁸⁾ Vgl. W. J. GRUBB und J. READ, J. chem. Soc. [London] 1934, 242.

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. 63, 1682 [1941].

¹⁰⁾ Beobachtung von Herrn Apotheker E. MÖGLE.

¹¹⁾ Beobachtung von Herrn Apotheker M. MAIER.

¹²⁾ Eine Berechnung des Anteils der Isomeren aus dem Viskositätswert ist wegen der stark verfälschenden, wenn auch nur geringen Verunreinigung durch Acetat hier nicht möglich; dasselbe gilt beim Versuch 3. Beim Versuch 6 fälschen andere Verunreinigungen die Berechnung offensichtlich.

*) S = Sinterbeginn, M = Meniskusbildung, K = Klarpunkt.

stoff-Druck nach Absinken auf 50 at erneut auf 80 at gebracht wurde. Ausb. 114 g (92% d. Th.). Sdp.₉ 71–72°; n_D^{20} 1.4553; η_{25} 9.22 (77% *cis*-Form). Phenylurethan (S) 94°, (M) 96.7°, (K) 99.8°: 77% *cis*-Form.

Reduktionsversuche mit Isopropyl-cyclopentanon

1-Isopropyl-cyclopentanon-(2) wurde durch Hydrierung von *1-Isopropyliden-cyclopentanon-(2)* mit einem Palladium/Calciumcarbonat-Katalysator¹³⁾ erhalten. 121 g, in 250 ccm Methanol gelöst, nahmen mit 3 g Katalysator (= 36 mg Pd) innerhalb von 3 Stdn. die ber. Menge Wasserstoff auf, anfangs 3 bis 4 l in 5 Min. Ausb. 106 g. Sdp.₁₁ 62–64°; n_D^{20} 1.4438; je 5 ccm Vor- und Nachlauf.

3. *Katalyt. Hydrierung nach Willstätter*: 36 g *Keton*, in 270 ccm Eisessig und 30 ccm konz. Salzsäure, nahmen mit 2 g Platinmohr (a) in 48 Stdn. 6800 ccm Wasserstoff auf. Der Katalysator kann noch 2mal verwendet werden, wobei die Hydrierung etwas langsamer geht, aber das gleiche Isomerenverhältnis liefert. Mit einem anderen Platinmohr (b) war das Verhältnis ein wenig anders. — Auch hier war das Reaktionsprodukt fast vollständig veresterter Alkohol und mußte verseift werden.

a) Ausb. 32 g (89% d. Th.). Sdp.₁₀ 70°; n_D^{20} 1.45516, n_D^{25} 1.45382; η_{25} 9.10¹²⁾. Phenylurethan (S) 85.1°, (M) 89.8°, (K) 94.5°: 64% *cis-1-Isopropyl-cyclopentanol-(2)*.

b) Phenylurethan (K) 97°: 69% *cis*-Verbindung.

4. *Katalyt. Hydrierung mit Raney-Nickel*: 148 g *Keton*, in 500 ccm Methanol gelöst, wurden mit 5 g Raney-Nickel im Schüttelautoklaven bei 80° und 80 at 24 Stdn. hydriert. Ausb. 138 g (92% d. Th.). Sdp.₁₀ 71–73°. η_{25} 9.38 (69% *cis*-Form). Phenylurethan (M) 92.2°, (K) 96.6°: 68% *cis*-Form.

5. *Reduktion mit Natrium und Alkohol*: 80 g *1-Isopropyl-cyclopentanon-(2)*, in 1 l absol. Äthanol gelöst, wurden mit 100 g Natrium reduziert und wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 61 g (75% d. Th.). Sdp.₉ 75–76°; d_4^{20} 0.9078; n_D^{20} 1.45610, n_D^{25} 1.45420; η_{25} 12.375 (5% *cis*-Verbindung). Phenylurethan (S) 53.8°, (M) 55.7°, (K) 57.0°; *cis*-Verbindung erniedrigt, *trans*-erhöht Schmp., 7% *cis*-, 93% *trans* Verbindung. *p*-Nitrobenzoat, Schmp. 36–37°.

6. und 7. *Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid* (Ampullen mit LiH und AlBr₃ der Firma RIEDEL-DE HAËN): Das Reaktionsprodukt besaß, zumal beim Versuch 6, einen üblen, mercaptanähnlichen Geruch, der besonders in den sich nach Grün und Braun verfärbenden Vorlauf übergang und eine geringe Absorption im UV bedingte, die nicht der Carbonylbande entsprach. Es wurden 38 g *Keton* (0.3 Mol) in 75 ccm Äther durch 0.1 Mol *Lithiumaluminiumhydrid* in 200 ccm Äther reduziert.

6. Bei +20°; Dauer 5 Stdn.; Sdp.₁₁ 74–77°; d_4^{20} 0.91164; n_D^{20} 1.45560; η_{25} 9.115 (87% *cis*-Form ?). Phenylurethan (S) 91.8°, (M) 95.7°, (K) 97.9°: 71% *cis*-Form. *p*-Nitrobenzoat Schmp. 38–42°.

7. Bei –20°; zwei Versuche (a) und (b); Dauer 30 Stdn. Das *Keton* wurde zu der auf –27° gekühlten Suspension von LiAlH₄ so langsam zugegeben, daß –20° nicht überschritten wurden. Sdp.₁₁ 74°; d_4^{20} 0.9104 (a, b); n_D^{20} 1.45522 (a), 1.45440 (b); n_D^{25} 1.47077 (a); η_{25} 9.43 (a) (62% *cis*-Form). Phenylurethan (S) 83.7°; 84.9°, (M) 89.1°; 88.9°, (K) 92.7°; 91.5°: 59% *cis*-Form (a, b).

8. und 9. *Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid (rein, MERCK)*: Es wurden jeweils 20 g *Keton* (0.16 Mol) in 50 ccm Äther mit 3.8 g LiAlH₄ (0.1 Mol) in 200 ccm Äther umgesetzt. Das Reaktionsprodukt erwies sich im UV als ketonfrei; ein übler Geruch trat nicht auf.

¹³⁾ Darstellung nach M. BUSCH und H. STÖWE, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 1064 [1916].

8. Bei +20°. Dauer 6 Stdn.; Sdp.₁₀ 73–75°; n_D^{20} 1.4552; η_{25} 9.49 (61% *cis*-Form). Phenylurethan (S) 82.0°, (M) 86.0°, (K) 91.8°: 57% *cis*-Form.

9. Bei –20°. Dauer 30 Stdn.; Sdp.₁₁ 78°, n_D^{20} 1.4557; η_{25} 9.32 (69% *cis*-Form). Phenylurethan (S) 87.1°, (M) 88.7°, (K) 96.8°: 66% *cis*-Form.

10. Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid (MERCK) wie unter 7 und 8, dazu 200 ccm $m/5\text{Al}_2\text{Br}_6 = 5.3$ g AlBr_3 aus einer Ampulle der Firma RIEDEL DE HAËN in Äther. Temp. +20° wie unter 8. Das Reaktionsprodukt lieferte einen blaßgelben, übelriechenden Vorlauf und war selber nicht geruchlos zu erhalten. Sdp.₁₀ 74°; n_D^{20} 1.4558. Phenylurethan (S) 91.0°, (M) 95.3°, (K) 97.9°: 71% *cis*-Form.

Reduktion mit Aluminiumisopropylat: Die Versuche wurden einmal mit einer nach H. LUND⁶⁾ bereiteten, also noch quecksilberhaltigen Isopropylatlösung (12), das andere Mal mit frisch dest. Isopropylat (11) in folgendem Ansatz durchgeführt: Die Lösung von 20.0 g (0.16 Mol) *1-Isopropyl-cyclopentan-2-ol* in 50 ccm Isopropylalkohol wurde zu einer bei 134° (12) bzw. 115° (11) Ölbadtemperatur unter Rückfluß siedenden Lösung von 65.0 g (0.32 Mol) Aluminiumisopropylat in 320 g Isopropylalkohol zugetropft. Der Rückfluß war in folgender Weise einreguliert: Über einer Füllkörperkolonne von 35 cm Länge befand sich ein Kühlfinger, der mittels eines Umlaufthermostaten mit Wasser von 70° so beheizt war, daß das Verhältnis des zurückfließenden zum abdestillierenden Lösungsmittel etwa 10:1 betrug. Die Geschwindigkeit des mit Isopropylalkohol abdestillierenden Acetons betrug beim quecksilberhaltigen Isopropylat nur etwa ein Tropfen in 5 Min., beim destillierten Isopropylat 3 Tropfen pro Minute. Das abdestillierte Lösungsmittel wurde laufend ergänzt. Sobald im Destillat die Probe auf Aceton mit Nitroprussidnatrium negativ ausfiel, wurde die Reaktion abgebrochen und das Reaktionsprodukt in üblicher Weise durch Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure, Abdestillieren der Hauptmenge des Isopropylalkohols über eine Kolonne und nachfolgendes Ausäthern aufgearbeitet. Erhalten wurde nach (11) in 12stdg. Reaktion ein blaßgelbes Reaktionsprodukt, nach (12) in 43stdg. Reaktion ein zitronengelbes; Ausb. 15 g (73% d. Th.). Sdp.₁₁ 72° (11), Sdp.₁₀ 73–74° (12); n_D^{20} 1.4568 (11); 1.4558 (12).

Phenylurethan (11) (S) 95°, (M) 96.7°, (K) 98.8°: 73% *cis-1-Isopropyl-cyclopentanol-(2)*.

(12) (S) 83°, (M) 89.0°, (K) 94.5°: 64% *cis-1-Isopropyl-cyclopentanol-(2)*.

Analysen mit physikalischen Methoden sind hier wegen der gelben Verunreinigung nicht zuverlässig. Diese wurde durch Chromatographieren über Aluminiumoxyd, MERCK, Akt.-St. 0, Elutionsmittel Petroläther (Sdp. 55–70°), von dem erst durch feuchten Äther eluierbaren Isopropyl-cyclopentanol getrennt; aus 1 g Reaktionsprodukt (12) wurden 32.2 mg = 3.2% der gelben Verunreinigung erhalten; ein Teil der sehr flüchtigen, unangenehm phoronartig riechenden, gelben Verbindung war beim Verdunsten des Lösungsmittels verloren gegangen. UV-Absorptionsbanden (in Hexan): 220, 265, 355 $\mu\mu$. Phoron: 259, 374 $\mu\mu$; Mesityloxyd 229, 327 $\mu\mu$ ¹⁴⁾.

cis-1-Isopropyl-cyclopentanol-(2) wurde aus dem bei der Raney-Nickel-Hydrierung des Isopropyliden-cyclopentanons erhaltenen Isomerengemisch mit 77% *cis*-Gehalt über das saure Phthalat gewonnen, das aus 10% Eisessig enthaltendem Ligroin mehrmals umkristallisiert wurde. Ausb. 230 g reines *cis*-Phthalat aus 224 g Isomerengemisch. Schmp. 107.2°. Dieses wurde mit der gleichen Menge Kaliumhydroxyd in 1 l Wasser durch Kochen unter Rückfluß verseift, wegen der langen Dauer im Stickstoffstrom, und der *cis*-Alkohol mit Wasserdampf übergetrieben, mit dem er merklich leichter flüchtig ist als das *trans*-Isomere. Ausb. 84 g = 49% des im Gemisch enthaltenen *cis*-Isomeren.

14) G. SCHEIBE, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 586 [1925].

trans-1-Isopropyl-cyclopentanol-(2) wurde aus dem 93% davon enthaltenden Isomeren-gemisch der alkalischen Reduktion ebenfalls über das saure Phthalat gewonnen, das ungeachtet der viel stärkeren Anreicherung des *trans*-Isomeren im Ausgangsmaterial doch wegen seiner größeren Löslichkeit öfters als das zunächst unreine *cis*-Phthalat umkristallisiert werden muß (bis zu 10 mal). Ausb. 108 g reines *trans*-Phthalat aus 220 g Isomeregemisch. Schmp. 70.8°. Die Verseifung dauert hier nur 4 Stdn.; Ausb. 74 g = 34% des im Gemisch enthaltenen *trans*-Isomeren.

	Sdp. ₁₀	Schmp.	d_4^{20}	d_4^{25}	n_D^{20}	M_{R_D} (Ber. 38.47)	η_{25} (cP)
<i>cis</i> -	70°	6°	0.9068	0.9035	1.4558	38.42	9.06
<i>trans</i> -	77°	—	0.9085	0.9046	1.4561	38.37	13.07

Schmp. von	Phenyl- urethan	Phthalat	<i>p</i> -Nitro- benzoat	3.5-Dinitro- benzoat	<i>p</i> -Toluol- sulfonat
<i>cis</i> -	106°	107.2°	62°	90.5°	81.0°
<i>trans</i> -	64.3°	70.8°	47.7°	40.0°	35.5°

Das *trans*-Dinitrobenzoat ist in Äthanol wie in Petroläther viel leichter löslich als das *cis*-Isomere.

p-Nitro-benzoat: $C_{15}H_{19}NO_4$ (277.3) Ber. N 5.05 Gef. N *cis*-Form 5.24 *trans*-Form 5.24

3.5-Dinitro-benzoat: $C_{15}H_{18}N_2O_6$ (322.3) Ber. N 8.69 Gef. N *cis*-Form 8.81 *trans*-Form 8.78

Analyse von Gemischen aus *cis*- und *trans*-1-Isopropyl-cyclopentanol-(2)

durch Bestimmung des Schmelzpunkts der Phenylurethane. Für die Phenylurethane wurde, abweichend von dem üblichen Verfahren, bei dem in Äther gearbeitet wird, folgendes Darstellungsverfahren eingeschlagen: 256 mg 1-Isopropyl-cyclopentanol-(2) und 236 mg Phenylisocyanat (äquimolekulare Mengen) wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit in einem verschlossenen Erlenmeyerkolben 1 Stde. in einem Thermostaten auf 70° erwärmt. Dann wurden 5 ccm siedender Petroläther (Sdp. 50–70°) zugegeben, heiß filtriert und die Phenylurethane im Eisschrank auskristallisieren gelassen. Nach dem Absaugen auf einer Glasfritte und 2 maligem Nachwaschen mit 1 ccm eiskaltem Petroläther war die Ausbeute fast quantitativ. Phenylurethan des *cis*-Alkohols Schmp. 106.0°, des *trans*-Alkohols 64.3°. Löslichkeit in 10 g Petroläther (Sdp. 50°) bei 20°: *cis*-Alkohol 0.063 g, *trans*-Alkohol 0.608 g.

Infolge des großen Löslichkeitsunterschieds ließ sich eine teilweise Entmischung der Phenylurethane nicht vermeiden, wenn sie zur Analyse der Isomeregemische aus den Reduktionsprodukten dargestellt wurden. Die Werte für die Schmelzpunktskurve wurden daher so erhalten, daß Gemische des reinen *cis*- und *trans*-Alkohols von jeweils um etwa 10% sich unterscheidender Zusammensetzung, im Bereich von 60–90% *trans*-Gehalt mit noch weiteren Zwischenwerten, verwendet wurden. Mit Hilfe dieser Gemische wurden die einzelnen Kurvenpunkte so bestimmt, daß aus ihnen unter Anwendung der oben beschriebenen Mengen Alkoholgemisch, Phenylisocyanat und Lösungsmittel die Phenylurethane nach genau demselben Verfahren hergestellt wurden, das zur Darstellung aus den Reduktionsprodukten angewendet worden war. Ein durch Entmischung beim Umkristallisieren auftretender Fehler wurde so ausgeschaltet.

Die Schmelzpunkte wurden im Schwefelsäureschmelzpunktsapparat mittels eines auf 1/10 Grad ablesbaren Anschütz-Thermometers bestimmt, wobei jeweils der Sinterpunkt (S), die

Meniskusbildung (M) und der Klarpunkt (K) nacheinander mit der Lupe beobachtet wurden (s. Tab. 2). Die einzelnen Ablesungen waren bei K auf 0.1°, die von S und M auf 0.2° reproduzierbar. Kontrollbestimmungen an bekannten Mischungen wichen nur weniger als 3% voneinander ab.

Tab. 2. Schmelzpunkte der Phenylurethane von Gemischen des *cis*- und des *trans*-1-Isopropyl-cyclopentanol-(2)

<i>trans</i> -Gehalt in %	11.2	21.9	33.1	43.4	52.8	60.7	64.4
(S)	100.4°	95.6°	88.4°	82.1°	73.8°	68.1°	60.7°
(M)	102.2°	98.1°	93.3°	87.1°	81.9°	75.4°	64.9°
(K)	103.4°	100.9°	96.6°	91.1°	86.8°	81.5°	74.2°
<i>trans</i> -Gehalt in %	68.7	69.9	82.1	87.8	91.1	95.6	
(S)	53.1°	51.6°	51.5°	50.0°	52.1°	56.5°	
(M)	61.0°	58.0°	54.0°	53.0°	53.1°	57.9°	
(K)	64.8°	63.1°	57.0°	55.9°	55.5°	59.1°	

Tab. 3. Viskositäten von Gemischen des *cis*- und des *trans*-1-Isopropyl-cyclopentanol-(2)

<i>trans</i> -Gehalt in %	21.5	22.1	33.5	54.0	82.0
η_{25} (cP)	9.21	9.22	9.39	9.81	11.16

Gleichgewichtseinstellung zwischen *cis*- und *trans*-1-Isopropyl-cyclopentanol-(2)

3 g 1-Isopropyl-cyclopentanol-(2) wurden in 30 g wasserfreiem Isopropylalkohol gelöst, mit 3 g frisch dest. Aluminiumisopropylat sowie mit 10 Tropfen Aceton versetzt und in einem mit Thermoregulator versehenen Ölbad von 130° in lebhaftem Sieden erhalten; infolge gelegentlichen Aussetzens des Thermoregulators kamen jedoch Temperaturschwankungen vor. Eingesetzt wurden:

- a) *trans*-Isomeres, rein
 b) *cis*-Isomeres, rein
 c) 50% *trans*-, 50% *cis*-Isomeres
 d) 67% *trans*-, 33% *cis*-Isomeres

Tab. 4. Versuchsergebnisse der Gleichgewichtsbestimmung

	Versuchsdauer in Stdn.	Schmelzpunkte der Phenylurethane			<i>trans</i> -Gehalt in %
		S	M	K	
a)	168	52.8°	55.0°	56.0°	91
b)	144	75.1°	79.6°	87.8°	51
c)	168	54.9°	57.8°	65.8°	69
d)	240	52.3°	54.0°	55.8°	91

a) und d): *cis*-Phenylurethan erniedrigt, *trans*- erhöht den Schmelzpunkt.

Zusammengerechnet ergeben sich für die Umlagerung des *cis*-Isomeren bis zur praktischen Erreichung des Gleichgewichts 552 Stdn. Ob vom *trans*-Isomeren aus das Gleichgewicht praktisch noch eher erreicht ist als nach 168 Stdn., wurde nicht untersucht.

Die Viskosität des Reaktionsproduktes konnte nicht zur Analyse herangezogen werden, weil dieses wie bei der Reduktion nach Meerwein-Ponndorf-Verley gelb gefärbt war, also Verunreinigungen enthielt.