

man schliesslich 52 g vollkommen reines Diketon in Form von schneeweissen verfilzten Nadelchen vom Smp. 200—202°. Die Ausbeute entspricht 62% bezogen auf die Menge des verarbeiteten Semicarbazons oder 52% bezogen auf das ursprünglich eingesetzte Triketon.

Die erhaltene Substanz ist nach Schmelzpunkt und Eigenschaften identisch mit 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentan (VIII)¹⁾.

Ein Teil der Mikroanalysen wurde im hiesigen Institut von den HH. *E. Iselin*, *B. Prijs*, *Ch. Zickendraht* und *M. Mathez* ausgeführt.

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

57. Zur Kenntnis der Cyclopentan-1,3-diketone

(9. Mitteilung über Ketone, Ketonsäuren und Enol-lactone²⁾)

von Paul Ruggli † und Julius Schmidlin,

(9. II. 46.)

In der vorangehenden Mitteilung³⁾ befassten wir uns eingehend mit der Konstitutionsermittlung des 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentans (I). Diese Verbindung war schon früher von *S. Eskola*⁴⁾ beschrieben und im Sinne der Diketonformel (I) aufgefasst worden⁵⁾; diese Deutung liess sich aber in Anbetracht des ungewöhnlichen chemischen Verhaltens dieses Körpers⁶⁾ und unter Berücksichtigung neuerer Arbeiten auf diesem Gebiet⁷⁾ noch anfechten. Neben der Diketonformel (I) mussten wir insbesondere die isomeren Lactonformeln (Ia) und (Ib) in die Diskussion einbeziehen; auch eine Art Tautomerie zwischen Diketon- und Enol-lacton-Form schien nicht ausgeschlossen. Obwohl wir die Verbindung durch vorsichtigen Abbau des in seiner Struktur gesicherten 2,4-Diphenyl-1,3,5-trioxo-cyclopentans⁸⁾ auf verschiedenen Wegen erhalten konnten⁹⁾, war damit die Diketonformel (I) noch nicht endgültig bewiesen. Die Unsicherheit der Beweisführung rührte davon her, dass cyclische Polyketone oft die Tendenz zeigen, sich in isomere Lactone umzulagern. Obwohl die den besonderen Verhältnissen angemessene Nachprüfung des Beweisganges uns schliesslich zur Ablehnung der erwähnten Lactonformeln (Ia) und (Ib) zugunsten der Diketonformel (I)

¹⁾ Darstellung des Vergleichspräparates nach *S. Eskola*, Diss. Helsinki 1937, S. 52.

²⁾ 8. Mitteilung: *P. Ruggli* † und *J. Schmidlin*, Helv. **29**, 383 (1946).

³⁾ Helv. **29**, 383 (1946).

⁴⁾ *S. Eskola*, Diss. Helsinki 1937, S. 24 und 52; *S. Eskola*, Suomen Kem. [B] **15**, 17 (1942); C. **1943**, II, 896.

⁵⁾ Vgl. auch *A. Maeder*, Helv. **29**, 121 (1946).

⁶⁾ Vgl. *S. Eskola*, Diss.; ferner *P. Ruggli* und *J. Schmidlin*, l. c.

⁷⁾ Vgl. *P. Ruggli* und *A. Maeder*, Helv. **26**, 1476 (1943), und *P. Ruggli* † und *Ch. Zickendraht*, Helv. **28**, 1377 (1945).

⁸⁾ *L. Claisen* und *Th. Ewan*, A. **284**, 250 (1895).

⁹⁾ *P. Ruggli* und *J. Schmidlin*, Helv. **27**, 499 (1944), und Helv. **29**, 383 (1946).

zwang, schien es wünschenswert, den endgültigen Entscheid durch den weiteren reduktiven Abbau des Diketons (I) zu erbringen.

Ein eindeutiges Resultat liess sich in dieser Hinsicht von der katalytischen Hydrierung erwarten: Enol-lactone gehen dabei erfahrungsgemäss¹⁾ unter hydrierender Sprengung des Lactonrings in gesättigte Carbonsäuren über²⁾, während aus einem Diketon der Formel (I) Ring-alkohole (also Neutralkörper) entstehen müssen.

Das Diketon (I) liess sich aber unter Normalbedingungen weder an *Raney*-Nickel in Äthanol noch an Platin in Dioxan oder Eisessig hydrieren. Wir gingen deshalb zur Druckhydrierung bei erhöhter Temperatur über. Da bei Verwendung eines Platinoxid-Katalysators unter schärferen Bedingungen aromatische Kerne leicht angegriffen werden, benutzten wir das harmlosere *Raney*-Nickel. Unter 50 Atm. Wasserstoff-Druck verlief die Hydrierung schon bei 50° mit präparativ ausreichender Geschwindigkeit, wobei nahezu 8 Atome Wasserstoff aufgenommen wurden. Das Hydrierungsprodukt bestand fast ausschliesslich aus Neutralstoffen. Die Chromatographie an Aluminiumoxyd gab bei der Elution mit Petroläther ein fast farbloses Öl, aus welchem beim Stehen reichlich eine Substanz vom Rein-Smp. 55—56° auskrystallisierte. Nach den gefundenen Analysenzahlen enthielt sie nur noch 1 Sauerstoffatom pro Molekel. Sie reagierte leicht mit 1 Mol p-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin zu dem Ester (III) und mit 1 Mol Phenylisocyanat zum Phenylurethan (IV). Sie enthält also ein alkoholisches Hydroxyl.

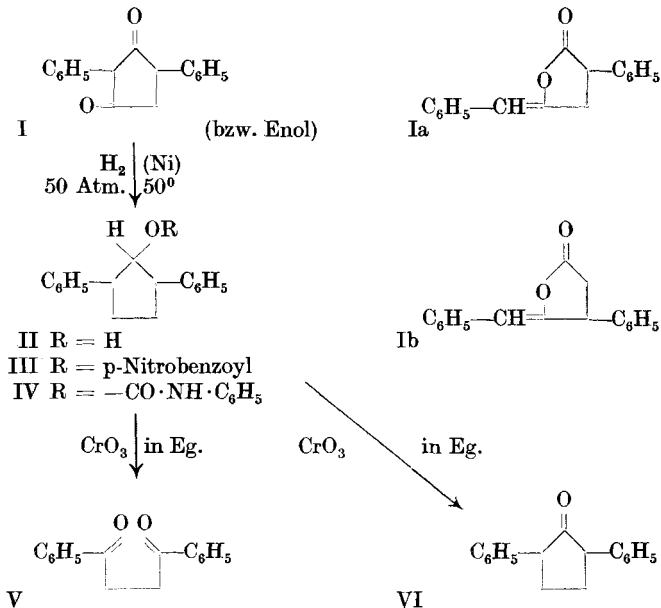
Es ist ohne weiteres klar, dass auf Grund der Lactonformeln (Ia) und (Ib) die Bildung eines Alkohols durch Hydrierung ausgeschlossen ist; die Entstehung eines Mono-oxy-cyclopentans kann aber ausgehend von der Diketonformel (I) einwandfrei erklärt werden. Das leicht enolisierbare gesättigte Diketon (I) gibt offenbar in erster Stufe, gleichgültig an welcher Carbonylgruppe die Hydrierung einsetzt, ein β -Oxy-keton, das als solches leicht Wasser abspaltet. Diese Anhydrierung wird möglicherweise auch durch den benachbarten Phenylrest begünstigt, da sich die entstehende Doppelbindung in Konjugation zu den Kerndoppelbindungen ausbilden kann. Das intermediär auftretende ungesättigte Keton wird sofort zu einem gesättigten Monoketon und dieses schliesslich zum entsprechenden Cyclopentanol weiterhydriert, womit die Hydrierung in Übereinstimmung mit dem Experiment zum Stehen kommt. Welche von den beiden im Diketon (I) ursprünglich vorhandenen Ketogruppen in der eben beschriebenen Weise wegreduziert wird³⁾,

¹⁾ C. Mannich und A. Butz, B. **62**, 461 (1929); Walter A. Jacobs und Albert B. Scott, J. Biol. Chem. **87**, 601 (1930).

²⁾ Diese Aufspaltung verläuft in den meisten Fällen nicht glatt, indem zum Teil einfach das gesättigte Lacton gebildet wird. Vgl. Jacobs und Scott, l. c.

³⁾ Vgl. in diesem Zusammenhang: Hans A. Weidlich und Margot Meyer-Delius, B. **74**, 1195 (1941); ferner Hans A. Weidlich, Z. angew. Ch. **58**, 30 (1945).

liess sich mit Sicherheit nicht voraussagen. Die Stellung der Hydroxylgruppe war also zunächst noch ungewiss.



Aufschlussreich in dieser Hinsicht war das Verhalten dieses Alkohols bei der Oxydation. Wir oxydierten die chromatographisch gereinigte Verbindung mit der zur Überführung ins Keton berechneten Menge Chromtrioxyd in stabilisiertem Eisessig bei Zimmertemperatur. Zur Isolierung des entstandenen Ketons behandelten wir die erhaltenen Neutralprodukte erschöpfend mit *Girard*-Reagens T, wobei sich bemerkenswerterweise der grösste Teil derselben nicht umsetzte. Aus der *Girard*-Fraktion gewannen wir nach der üblichen Aufarbeitung eine in prachtvollen Nadeln krystallisierende farblose Substanz vom Smp. 142° , die aber auf Grund der Analyseergebnisse nicht das erwartete Diphenyl-cyclopentan-on darstellen konnte. Die eingehende Untersuchung ergab die Identität des über die *Girard*-Verbindung abgetrennten Ketons mit dem schon lange bekannten 1,4-Diphenyl-1,4-dioxo-butan¹⁾. Bei der Oxydation war also aus einem 1,3-Diphenyl-cyclopentan-ol ein offenkettiges symmetrisches 1,4-Diketon entstanden!

Damit aber ist die Stellung des Alkohol-Hydroxyls augenblicklich eindeutig im Sinne der Formel (II) entschieden; der Ringalkohol vom Smp. $55\text{--}56^\circ$ ist demgemäss ein 1,3-Diphenyl-cyclopentan-ol-(2), wobei allerdings die sterische Lage der Substituenten vorderhand noch nicht abgeklärt ist.

¹⁾ C. Paal und Heinrich Schulze, B. 33, 3798 (1900).

Neben Dibenzoyl-äthan (V) war aber bei der Oxydation auch das erwartete 1,3-Diphenyl-cyclopentan-on-(2) (VI) entstanden. Es fand sich in dem bei der *Girard*-Trennung nicht umgesetzten Neutralteil als Körper vom Smp. 89—91°. Die Tatsache, dass dieses Keton nicht mit *Girard*-Reagens T abgetrennt werden konnte, ist eine Bestätigung für die 2-Stellung der Carbonylgruppe, für die sich im Gegensatz zur 4-Stellung infolge beiderseitiger Flankierung durch je eine phenylsubstituierte Methylengruppe eine wesentliche Behinderung der Ketofunktion erwarten liess¹⁾.

Wie aus dem ausführlich besprochenen Oxydationsversuch hervorgeht, ist bemerkenswerterweise das intermediär entstehende 1,3-Diphenyl-cyclopentan-on-(2) bei Zimmertemperatur gegen Chromtrioxyd in Eisessig nicht beständig. Die tiefergreifende Weiteroxydation führt unter eigenartiger Ringsprengung und Verlust des Kohlenstoffatoms 2 zu 1,4-Diphenyl-1,4-dioxo-butan (V) nebst Carbonsäuren. Dies folgt eindeutig aus der Tatsache, dass aus 1,3-Diphenyl-cyclopentan-ol-(2) (II) bei Gegenwart überschüssigen Chromtrioxyds kein 1,3-Diphenyl-cyclopentan-on-(2) isoliert werden konnte, dagegen mit 25 % Reinausbeute 1,4-Diphenyl-1,4-dioxo-butan (V) (neben nicht näher untersuchten sauren Oxydationsprodukten).

Nachdem sich Chromtrioxyd zur Gewinnung des Monoketons (VI) aus 1,3-Diphenyl-cyclopentan-ol-(2) (II) als ungünstig erwiesen hatte, versuchten wir die Oxydation dieses Alkohols mit Aceton bei Gegenwart von Aluminium-phenolat²⁾ in Benzol nach *Oppenauer*. Selbst nach 40-stündigem Kochen konnte jedoch nur das Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden. Die Gründe für die Reaktionsträgheit dieser Oxygruppe in 2-Stellung sind anscheinend die nämlichen, wie sie für die 2-Ketogruppe im 1,3-Diphenyl-cyclopentan-on-(2) (VI) bereits erörtert worden sind.

Nachdem die Struktur des gesättigten Diketons (I) eindeutig gesichert war, versuchten wir auch auf anderem Wege den Anschluss an bekannte Verbindungen der Cyclopentanreihe herzustellen. Aussichtsreich in dieser Richtung schien die Umsetzung des Diketons (I) mit Phenyl-Magnesiumbromid. Wie zu erwarten war, trat dabei nur ein neuer Phenylrest ein, da die enolisierbare Ketogruppe zufolge *Zerewitinoff*'scher Reaktion des aciden Wasserstoffatoms blockiert wird; bei der Aufarbeitung tritt von selbst Wasscrabspaltung ein und es bildet sich ein Triphenyl-cyclopenten-on als gut krystallisierender blassgelber Körper vom Smp. 148—149°. Dieses ungesättigte Keton erwies sich entgegen unseren Erwartungen und trotz grösster Ähnlichkeit als isomer mit dem von *C. F. Koelsch* und *T. A. Geissmann*³⁾ beschriebenen 1,2,3-Triphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4) vom Smp. 142—143° (Mischprobe).

Mit N-Brom-succinimid reagiert das von uns erhaltene Triphenyl-cyclopenten-on leicht unter Bildung eines Mono-bromsubstitutionsproduktes vom Smp. 146—149° (Zersetzung).

Über die Konstitution des erhaltenen Triphenyl-cyclopenten-ons als auch des Bromsubstitutionsproduktes kann auf Grund dieser wenigen Resultate noch nichts Genaueres ausgesagt werden.

¹⁾ *A. Raul Poggi*, G. 72, 282 (1942).

²⁾ Darst. des Aluminium-phenolats nach *H. G. Fuchs* und *T. Reichstein*, Helv. 26, 523 (1943).

³⁾ *J. Org. Chem.* 3, 480 (1938).

Experimenteller Teil.

Druckhydrierung von 2,4-Diphenyl-1,3-dioxy-cyclopentan (I); 1,3-Diphenyl-cyclopentanol-(2) (II).

25 g reines 2,4-Diphenyl-1,3-dioxy-cyclopentan¹⁾ wurden in 200 cm³ käuflichem Methanol gelöst und nach Zugabe von 5 g *Raney*-Nickel in einem heizbaren Hydrierautoklaven bei 50⁰ mit Wasserstoff von 50 Atm. Überdruck geschüttelt. Die Hydrierung wurde manometrisch verfolgt und nach 10½ Stunden und einer Wasserstoffaufnahme von 9,7 l Wasserstoff (normal), entsprechend ca. 4 Molen, eine starke Verlangsamung der Reaktion festgestellt. Nach dem Erkalten wurde vom Katalysator quantitativ abfiltriert und der Methylalkohol vollständig — zuletzt im Vakuum — abdestilliert. Der Rückstand wurde noch warm in 1 l Äther aufgenommen, von etwas ungelöstem rotbraunem Harz abgossen und die gelbstichige Ätherlösung nacheinander mit 100 cm³ 2-n. Salzsäure, dreimal mit je 250 cm³ 0,5-n. Natriumcarbonatlösung und zweimal mit je 150 cm³ Wasser neutral gewaschen. Aus den wässrigen Auszügen wurden allfällig mitgegangene Neutralsubstanzen durch Extraktion mit frischem Äther zurückgewonnen. Die vereinigten Ätherauszüge wurden schliesslich mit 40 g Magnesiumsulfat getrocknet; sie hinterliessen nach dem Abdestillieren des Äthers 21,0 g Neutralstoffe als blassgelbes Öl, das auch nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrank nicht kristallisierte.

Wir chromatographierten deshalb eine kleine Probe an Aluminiumoxyd nach der Durchlaufmethode:

Fraktions-Nr.	Eluiermittel	Rückstand
1	Petroläther	viel Öl
2	„	„ „
3—6	„	wenig Öl
7—8	„	Spur
9	P.Ä.-Benzol (1:1)	wenig Öl
10	„	„ „
11	Benzol	Spur Öl
12	Äther	Spur farblose Krystalle
13	„	—
14	Chloroform	—
15	Methanol	wenig bräunliches Öl; Spur farblose Krystalle beim Anreiben mit 1 Tropfen Methanol.

Da ungefähr 75% der Hydrierungsprodukte schon durch Petroläther von der Säule abgelöst wurden, konnte zur Isolierung des Körpers vom Smp. 53—55⁰ die Chromatographie der Hauptmenge wesentlich abgekürzt werden.

Das in 250 cm³ absolutem Petroläther in der Wärme gelöste neutrale Öl wurde auf eine unter Petroläther bereitete Säule von 180 g Aluminiumoxyd gegeben und mit 12 Liter Petroläther erschöpfend eluiert. Nach dem Abdestillieren des Elutionsmittels und Vereinigen der Fraktionen erhielten wir 18,6 g eines blassgelben Öls, das nach dem Versetzen mit 10 cm³ Petroläther und Animpfen beim Stehen in der Kälte grossenteils kristallisierte. Nach dem Absaugen und raschen Auswaschen mit insgesamt 20 cm³ stark gekühltem Petroläther erhielten wir 11,25 g weisse Krystalle von schon ziemlich

¹⁾ Über die Darstellung vgl. unsere vorhergehende Arbeit, *P. Ruggli* † und *J. Schmidlin*, *Helv.* **29**, 383 (1946).

reinem 1,3-Diphenyl-cyclopentanol-(2) (II), entsprechend einer Ausbeute von nahezu 50% der Theorie. Nach einmaligem Umlösen aus Ligroin-Petroläther schmolz der Alkohol bei 53—54° und war für die weitere Untersuchung genügend rein.

Zur Analyse wurde eine kleine Menge noch dreimal aus Petroläther umgelöst und schliesslich 48 Stunden im Vakuumexsikkator getrocknet. Das Präparat schmolz bei 55—56° scharf.

4,729 mg Subst. gaben 14,850 mg CO₂ und 3,289 mg H₂O

C ₁₇ H ₁₈ O	Ber. C 85,67	H 7,61%
	Gef. ,, 85,69	,, 7,78%

p-Nitrobenzoyl-Derivat (III). 500 mg des durch Chromatographie erhaltenen Öls wurden mit 2,5 g p-Nitro-benzoylchlorid und 1 cm³ reinstem Pyridin in 30 cm³ absolutem Benzol 1 Stunde auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit 40 cm³ Äther aufgenommen und nacheinander dreimal mit je 20 cm³ 0,5-n. Salzsäure, dreimal mit je 40 cm³ 0,5-n. Natronlauge und zuletzt mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt. Die mit 3 g Magnesiumsulfat getrocknete Benzol-Äther-Schicht hinterliess nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel ein mit fester Substanz durchsetztes, fast farbloses Öl, das beim Anreiben mit 5 cm³ warmem Ligroin 600 mg rohen Ester (III) abschied. Beim Umlösen aus Benzol-Ligroin krystallisierten 400 mg feine farblose Nadeln, die infolge Verunreinigung mit dem als Nebenprodukt entstandenen schwerlöslichen p-Nitro-benzoesäure-anhydrid zwischen 95—150° schmolzen.

Zur Reinigung wurde die Substanz in 100 cm³ absolutem Petroläther warm gelöst und an 12 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Die Elution mit Portionen von je 40 cm³ Petroläther ergab in den ersten beiden Fraktionen viel nicht krystallisierendes Öl; die sechs folgenden Fraktionen hinterliessen beim Wegdestillieren des Lösungsmittels farblose zu Drusen gruppierte Nadelchen. Nach dem Umlösen aus Petroläther wurden 160 mg feine farblose Nadeln vom Smp. 115—118° erhalten.

Zur endgültigen Reinigung des Esters wurde nochmals an 4,8 g Aluminiumoxyd in der beschriebenen Weise chromatographiert und die mit Petroläther abgelöste Substanz noch zweimal aus Petroläther umgelöst. Das so erhaltene Präparat war analysenrein und schmolz scharf bei 119,5—120°.

4,525 mg Subst. gaben 12,327 mg CO₂ und 2,301 mg H₂O

6,846 mg Subst. gaben 0,225 cm³ N₂ (26°, 743 mm)

C ₂₄ H ₂₁ O ₄ N	Ber. C 74,40	H 5,46	N 3,62%
	Gef. ,, 74,34	,, 5,69	,, 3,67%

Phenyl-urethan (IV). 600 mg 1,3-Diphenyl-cyclopentanol-(2) wurden mit 600 mg Phenylisocyanat 2 Stunden auf dem Wasserbad unter Feuchtigkeitsausschluss erwärmt. Nach 24-stündigem Stehen wurde mit 5 cm³ warmem Benzin (Siedegrenzen 70—80°) angerieben und der entstandene voluminöse Krystallbrei nach einigem Stehen abgesaugt. Die 750 mg Rohprodukt gaben nach dem Umlösen aus warmem Benzin noch 550 mg farblose Nadeln vom Smp. 118—129°.

Zur weiteren Reinigung wurde noch zweimal aus wenig heissem Benzol (1 cm³) unter Versetzen mit heissem Benzin (4 cm³) und schliesslich zweimal aus siedendem Äther unter Zugabe von wenig Petroläther umkrystallisiert. Das Phenyl-urethan schmolz dann bei 137—138° (leichtes Sintern ab 136°). Zur Analyse wurde 12 Stunden im Vakuum über Paraffin und Calciumchlorid getrocknet.

3,935 mg Subst. gaben 11,577 mg CO₂ und 2,325 mg H₂O

6,635 mg Subst. gaben 0,233 cm³ N₂ (18°, 744 mm)

C ₂₄ H ₂₃ O ₂ N	Ber. C 80,64	H 6,49	N 3,92%
	Gef. ,, 80,30	,, 6,61	,, 4,03%

Oxydation von 1,3-Diphenyl-cyclopentanol-(2) (II) mit Chromtrioxyd. 1,4-Diphenyl-1,4-dioxo-butan (V); 1,3-Diphenyl-cyclopentan-on-(2) (VI).

a) Mit der berechneten Menge Oxydationsmittel. 8,0 g des Alkohols (II) vom Smp. 53—54° wurden in 100 cm³ stabilisiertem Eisessig kalt gelöst und 150 cm³

1,81-proz. Chromtrioxyd-Eisessiglösung (d. h. 20% mehr als die berechnete Menge) zugegeben. Nach 48-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur liess sich kein Chromtrioxyd mehr nachweisen. Zur Anfarbung wurde der Eisessig im Schlifflgerät im Vakuum bei einer Badtemperatur von 30—35° vollständig abdestilliert, der dunkelgrüne Rückstand mit insgesamt 200 cm³ Äther und 200 cm³ Wasser in einen grösseren Scheidetrichter übergeführt und die organische Substanz quantitativ in Äther (1 Liter) aufgenommen. Die blassgelbe Ätherlösung wurde hierauf nacheinander mit 100 cm³ 2-n. Schwefelsäure, dreimal mit je 100 cm³ 0,5-n. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und dreimal mit je 50 cm³ Wasser gewaschen, diese wässrigen Auszüge zur Gewinnung mitgegangener organischer Substanz der Reihe nach mit 200 cm³ Äther geschüttelt und die vereinigten Ätherlösungen mit 30 g Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhielt man nahezu 7 g eines zähen hellgelben Öls, aus welchem beim längern Stehen in der Kälte nur wenig farblose Nadeln auskristallisierten.

Das Öl wurde deshalb zur Isolierung der Ketone mit 13,2 g *Girard*-Reagens T und 6,8 cm³ Eisessig in 120 cm³ absolutem Methanol 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Nach dem Versetzen mit 120 g gestossenem Eis wurde im Kältebad auf —5° abgekühlt, mit einer eiskalten Lösung von 6,0 g Natriumcarbonat in 120 cm³ Wasser neutralisiert und die nicht umgesetzte Substanz mit insgesamt 750 cm³ vorgekühltem Äther bei —5° möglichst rasch ausgeschüttelt.

Die durch Ansäuern der wässrigen Phase mit 240 cm³ 4-n. Schwefelsäure nach 48-stündigem Stehen in Freiheit gesetzten Ketone wurden mit 750 cm³ Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung nacheinander mit 200 cm³ 2-n. Schwefelsäure, 200 cm³ Natriumcarbonatlösung und 150 cm³ Wasser gewaschen, mit 30 g pulverisiertem geschmolzenem Calciumchlorid getrocknet und nach dem Filtrieren der Äther aus einem herzförmigen Kölbchen mit Wurstanatz kontinuierlich abdestilliert. Der Rückstand wurde der Destillation im Hochvakuum unterworfen; bei 0,01 mm und einer Badtemperatur von 150—155° destillierten 2,65 g eines fast farblosen zähen Öls in die Vorlage, aus dem sich nach dem Aufnehmen in 40 cm³ Ligroin ca. 0,8 g einer farblosen Substanz gewinnen liess, die nach weiterem zweimaligem Umlösen aus viel heissem Ligroin in farblosen langen Nadeln vom Smp. 142—143° kristallisierte. Sie erwies sich durch Mischprobe als identisch mit 1,4-Diphenyl-1,4-dioxo-butan (V), das wir zum Vergleich aus trans-Dibenzoyl-äthylen durch Hydrierung an *Raney*-Nickel darstellten.

4,145 mg Subst. gaben 12,265 mg CO₂ und 2,194 mg H₂O

C ₁₆ H ₁₄ O ₂	Ber. C 80,65	H 5,92%
	Gef. „ 80,74	„ 5,92%

Die bei der *Girard*-Trennung erhaltene Ätherlösung der nichtketonigen Anteile wurde in der üblichen Weise neutral gewaschen und nach dem Trocknen mit Calciumchlorid der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende viskose Öl wog 3,95 g und ergab nach dem Anrühren mit 6 cm³ Ligroin und längerem Stehen 2,1 g weisse Krystalle vom Smp. 58—62°, die vom Ausgangsmaterial verschieden waren (Mischprobe). Nach mehrfachem Umlösen aus Benzin (Siedegrenzen 70—80°) kristallisierten zunächst farblose glänzende Blättchen vom Smp. 89—91°, die wir auf Grund wiederholter Analysen und nach ihrem sonstigen Verhalten als das zunächst erwartete 1,3-Diphenyl-cyclopentan-on-(2) (VI) ansehen. Aus der erkalteten Mutterlauge kristallisierte in zugespitzten derben Prismen noch ein zweiter Körper, der auch nach wiederholtem Umlösen unscharf zwischen 84—87° schmolz. Mit dem Keton vom Smp. 89—91° gibt diese Substanz keine Schmelzpunktserniedrigung. Ihre Analysenwerte stimmten ebenfalls auf ein Diphenyl-cyclopentan-on, so dass die beiden Körper möglicherweise leicht ineinander übergehende Cis-trans-Isomere¹⁾ darstellen; vielleicht liegt auch nur eine gewöhnliche Dimorphie vor.

¹⁾ Vgl. die Verhältnisse beim α,α' -Dimethyl-cyclohexanon, das stets ein Gleichgewichtsgemisch der Cis-trans-Isomeren darstellt: *R. Cornubert* und *P. Anziani*, *C. r.* 217, 197 (1943).

Die erste Analyse bezieht sich auf die Substanz vom Smp. 89—91°, die zweite auf die Verbindung vom Smp. 84—87° :

4,306; 3,719 mg Subst.	gaben 13,674; 11,760 mg CO ₂	und 2,738; 2,265 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₁₆ O	Ber. C 86,40	H 6,83%
	Gef. „ 86,66; 86,29	„ 7,11; 6,81%

b) Oxydation von (II) bei Gegenwart überschüssigen Chromtrioxyds. 2,38 g 1,3-Diphenyl-cyclopentanol-(2) (II) vom Smp. 53—54° wurden im Schlifkolben in 160 cm³ 1,80-proz. Chromtrioxyd-Eisessiglösung bei Zimmertemperatur durch Umschwenken gelöst. Nach dreitägigem Stehen fiel die Perchromsäure-Reaktion noch positiv aus. Der Eisessig wurde im Vakuum bei 30° abdestilliert, der Rückstand wie unter a) beschrieben, in Äther und Wasser aufgenommen, die Ätherlösung neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers blieben 750 mg zum grössten Teil gut krystallisierte Substanz zurück, die nach dem Anreiben mit 2,5 cm³ warmem Methanol und mehrstündigem Stehen abgesaugt wurde. Man erhielt auf diese Weise 550 mg Krystalle vom Smp. 139—142°, die, abgesehen von einer geringfügigen Verunreinigung mit basischen Chrom(III)-Salzen, schon sehr reines 1,4-Diphenyl-1,4-dioxo-butan (V) darstellten. Die Ausbeute betrug 25% der theoretisch möglichen Menge. Die Mischprobe mit 1,4-Diphenyl-1,4-dioxo-butan anderer Herkunft gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

2, 4-Diphenyl-1, 3-dioxo-cyclopentan (I) und Phenyl-Magnesiumbromid. Triphenyl-cyclopenten-on vom Smp. 148—149°.

Eine separat bereitete *Grignard*-Lösung aus 6,40 g Magnesium und 40,0 g reinem Brombenzol in 75 cm³ absolutem Äther wird aus einem Tropftrichter in 20 Minuten zu einer kräftig gerührten Suspension von 12,5 g feinpulverisiertem 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentan¹⁾ in 60 cm³ absolutem Äther zugetropft. Die Reaktionslösung gerät ins Sieden und es scheidet sich zunächst ein zähes harziges Produkt aus, das aber im weiteren Verlauf der Reaktion vollständig in Lösung geht. Man erwärmt im ganzen 7 Stunden unter mechanischem Rühren am Rückfluss und giesst dann das Reaktionsgut auf 100 g Eis, die sich in einem Scheidetrichter befinden. Mit insgesamt 60 cm³ 5-n. Salzsäure und 400 cm³ Äther-Benzol-Gemisch (1:1) gelingt es, die noch im Kolben zurückgebliebene Substanz quantitativ in den Schütteltrichter überzuführen. Nach 10 Minuten langem Durchschütteln lässt man die wässrige Phase ab und wäscht die Benzol-Äther-Lösung nacheinander dreimal mit je 50 cm³ 2-n. Natriumcarbonatlösung und zweimal mit je 50 cm³ Wasser. Diese wässrigen Auszüge werden zur Gewinnung eventuell mitgegangenener Reaktionsprodukte der Reihe nach mit 50 cm³ Benzol geschüttelt und die Benzollösung schliesslich mit dem Benzol-Äther-Extrakt vereinigt. Nach dem Trocknen mit 20 g Magnesiumsulfat werden die Lösungsmittel vollständig abdestilliert, der Rückstand durch Zugeben von 10 cm³ heissem Benzin (Siedegrenzen 80—90°) gelöst und die reichliche Krystallisation nach 36-stündigem Stehen von der dunkelfarbigem Mutterlauge abgesaugt. Nach dem Auswaschen mit 10 cm³ Benzin-Benzol-Gemisch (9:1) und Trocknen im Vakuumexsikkator erhält man 8,8 g braungelbe Krystalle vom Rohsmp. 136—146°. Die Aufarbeitung der Mutterlauge liefert noch 0,2 g ebenso reine Substanz, wodurch sich die Ausbeute an gebildetem Triphenyl-cyclopenten-on auf 60% der Theorie erhöht.

Zur Reinigung wird die Substanz in 30 cm³ heissem Benzol gelöst, auf ein Volumen von ca. 10 cm³ eingengt und noch heiss mit 20 cm³ siedendem Benzin (Siedegrenzen 80—90°) vermischt. Nach mehrstündigem Stehen saugt man den entstandenen Krystallbrei ab und erhält nach dem Waschen mit 12 cm³ Benzin-Benzol-Gemisch (3:1) 8,3 g blass gelbbraune Krystalle vom Smp. 146—148°.

¹⁾ Über die Darstellung vgl. unsere vorhergehende Mitteilung.

Durch weiteres dreimaliges Umkrystallisieren aus heissem Ligroin erhält man das Triphenyl-cyclopenten-on analysenrein in der Gestalt blassgelber, vierkantiger derber Prismen, die ohne Veränderung bei 148—149° schmelzen.

4,555 mg Subst. gaben 14,858 mg CO₂ und 2,440 mg H₂O

C ₂₃ H ₁₈ O	Ber. C 89,00	H 5,85%
	Gef. „ 89,01	„ 5,99%

Durch Mischprobe erwies sich das von uns erhaltene Triphenyl-cyclopenten-on als isomer mit dem von *C. F. Koelsch* und *T. A. Geissmann*¹⁾ beschriebenen und als 1,2,3-Triphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4) aufgefassten cyclischen Ketons vom Smp. 142—143° (Lit.). Völlige Klarheit über die Konstitution des von uns erhaltenen Körpers kann erst die weitere Untersuchung bringen.

Bromsubstitutionsprodukt des oben beschriebenen Triphenyl-cyclopenten-ons. 1,55 g des vorigen Präparates vom Smp. 147—148° wurden mit 0,90 g reinstem N-Brom-succinimid in 20 cm³ Tetrachlorkohlenstoff 14 Stunden gekocht. Nachdem die Probe mit angesäuerter Kaliumjodidlösung auf nicht umgesetztes Bromierungsmittel negativ ausgefallen war, wurde das Lösungsmittel im Vakuum vollständig abdestilliert, der Rückstand in 140 cm³ Äther aufgenommen und vom ungelösten Succinimid in einen Scheidetrichter abgegossen. Zur Entfernung der letzten Reste von Succinimid wurde die Ätherlösung noch zweimal mit je 50 cm³ Wasser anhaltend ausgeschüttelt und nach dem Trocknen mit 10 g Magnesiumsulfat der Äther verdampft, wobei sich weisse bis rötliche Krystallkuchen des Triphenyl-bromo-cyclopenten-ons abschieden.

Kleine Mengen der Verbindung lassen sich gut aus siedendem Benzin umkrystallisieren. Reichlich wird die Substanz von heissem Benzol gelöst, aus dem sie beim Abkühlen in winzigen weissen Nadelchen herauskommt. Grössere Krystalle erhält man durch Umlösen aus heissem Äthanol oder Methanol. Diese Lösungen sind in der Siedehitze stets hellrot; beim Abkühlen erhält man blass rosafarbene Prismen vom Zersetzungspunkt 146—148°.

Analysiert wurde eine mehrfach aus Äthanol umkrystallisierte Probe des Bromketons.

3,999 mg Subst. gaben 10,389 mg CO₂ und 1,605 mg H₂O

5,980 mg Subst. gaben 2,913 mg AgBr

C ₂₃ H ₁₇ OBr	Ber. C 70,96	H 4,40	Br 20,53%
	Gef. „ 70,89	„ 4,49	„ 20,73%

Die Mikroanalysen wurden im hiesigen Institut von den HH. *E. Iselin*, *Ch. Zickendraht* und von *Frl. Ursula Waldner* ausgeführt.

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

¹⁾ J. Org. Chem. **3**, 480 (1938); C. **1939**, I, 2969.