

Anwendungen der Phasentransfer-Katalyse, VIII¹⁾

Darstellung und einige Reaktionen von tetrasubstituierten 6,6-Dihalogenbicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-onen

Karl Steinbeck ^{*, *)}, Thomas Schenke und Jan Runsink

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Professor-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 10. Oktober 1980

Die Reaktion der tetrasubstituierten Cyclopentadienone **1** mit Dichlorcarben bzw. Dibromcarben führt spezifisch zu den 6,6-Dihalogenbicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-onen **2** bzw. **3**, deren reduktive Ringöffnung mit LiAlH₄ einen einfachen Weg zu den tetrasubstituierten 3-Halogenphenolen **4** bzw. **5** darstellt. Umsetzung von **2** bzw. **3** mit Methylmagnesiumiodid ermöglicht einen neuen Zugang zu 2,4-Cyclohexadien-1-onen **13** und zu 1-Halogen-5-methylen-1,3-cyclohexadienen **14**.

Applications of Phase Transfer Catalysis, VIII¹⁾

Synthesis and Some Reactions of Tetrasubstituted 6,6-Dihalogenobicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-ones

The reaction of tetrasubstituted cyclopentadienones **1** with dichlorocarbene or dibromocarbene gives specifically the 6,6-dihalogenobicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-ones **2** and **3**. Reductive ring opening of **2** or **3** with LiAlH₄ cleanly yields the tetrasubstituted 3-halogenophenols **4** and **5**. Reaction of **2** or **3** with methylmagnesium iodide leads to 2,4-cyclohexadien-1-ones **13** and to 1-halogeno-5-methylene-1,3-cyclohexadienes **14**.

Im Rahmen von Untersuchungen zur Selektivität bei Reaktionen elektrophiler Carbene²⁾ interessierten uns Substrate, bei denen mehrfache Reaktionen mit olefinischen Doppelbindungen und/oder reaktiven CH-Bindungen möglich schienen. Kürzlich berichteten wir über den ersten Fall zweifacher CH-Insertion von Dichlorcarben am Tetrahydrofuran-System¹⁾. Bekannt waren ferner einige Umsetzungen von Dichlorcarben oder Dibromcarben (unter den Bedingungen der Phasentransfer-Katalyse³⁾ erzeugt) mit Dienen und Trienen⁴⁾. So gelang *Dehmlow* die zweifache Addition von CCl₂ an Cyclopentadien zum Tetrachlortricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptan⁵⁾.

Hier wird nun erstmals über das Verhalten von Cyclopentadienonen gegenüber Dihalogencarbenen sowie über Folgereaktionen der erhaltenen Produkte berichtet.

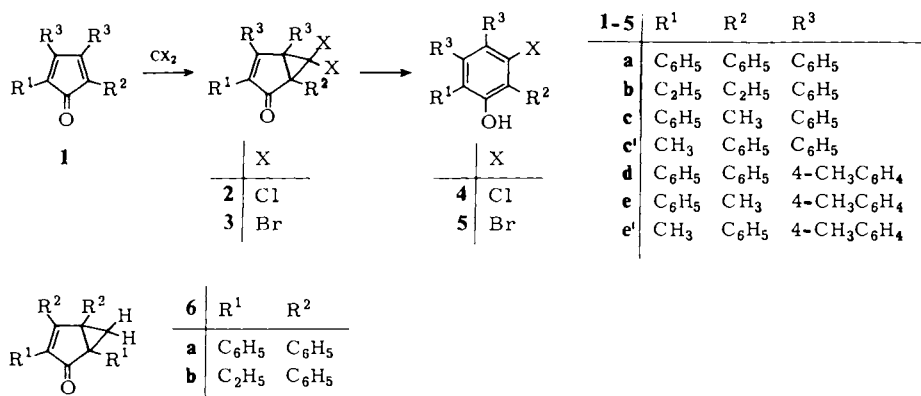
Darstellung von 6,6-Dihalogenbicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-onen

Als Modellsubstanzen wurden die tetrasubstituierten Cyclopentadienone **1** gewählt, die als stabile Monomere (und nicht als Diels-Alder-Dimere) vorliegen⁶⁾. Die Umsetzung mit Dichlorcarben bzw. Dibromcarben im Zweiphasensystem 50proz. Natron-

^{*)} Neue Adresse: Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Bayer AG, FE-FW1, D-5090 Leverkusen-Bayerwerk.

lauge/Haloform in Gegenwart eines Phasentransfer-Katalysators wie Triethylbenzylammoniumchlorid (TEBA) führte in sehr glatter Reaktion (optisch durch das Verschwinden der violetten bzw. roten Farbe nach mehreren Stunden leicht zu verfolgen) zu den bicyclischen Ketonen **2** bzw. **3**⁷⁾.

Eine Weiterreaktion zu Bis-Addukten wurde nicht beobachtet und konnte auch durch erneutes Einsetzen von **2** oder **3** nicht erreicht werden. Auch bei der Umsetzung der Cyclopentadienone **1a**, **b** mit Diazomethan zu den entsprechenden Dihydrocyclopentapyrazolen, aus denen durch Erhitzen in Toluol die in 6-Stellung nicht halogenierten Bicyclohexenone **6** zugänglich sind, war nur die Bildung von 1:1-Addukten beobachtet worden^{8,9)}.



Die Bicyclohexenone **2** und **3** sind durch ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und Massenspektren charakterisiert. Besonders aussagekräftig sind dabei die ¹³C-NMR-Spektren, die die für das Dihalogenbicyclohexenon-System zu erwartenden chemischen Verschiebungen aufweisen, wie in Tab. 1 für **2a** und **2b** gezeigt ist.

Tab. 1. ¹³C-NMR-Daten von **2a** und **2b** (in CDCl₃, δ-Werte)

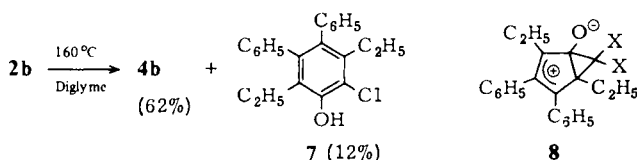
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
2a	54.20	197.02	138.12	167.84	54.74	80.01
2b	48.70	201.63	142.25	166.05	53.58	80.43

Am Beispiel der unsymmetrischen Cyclopentadienone **1c** und **1e** ließ sich das Selektivitätsverhalten der unterschiedlich substituierten Doppelbindungen untersuchen. Sowohl im Falle des Dichlorcarbens als auch des Dibromcarbens war ein Verhältnis von etwa 6:1 (bestimmt durch quantitative Auswertung der ¹H-NMR-Spektren) zugunsten der methylsubstituierten Doppelbindung und damit die bevorzugte Bildung der Produkte **2c**, **3c**, **2e** bzw. **3e** gegenüber **2c'**, **3c'**, **2e'** bzw. **3e'** zu beobachten. Dieser Befund läßt sich zwanglos mit den elektronischen Effekten der Methyl- bzw. Phenylgruppe erklären.

Reduktive Ringöffnung der 6,6-Dihalogenbicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-one

Bei den halogenfreien Bicyclohexenonen **6** war die Ringöffnung sowohl thermisch als auch photochemisch zu den entsprechenden tetrasubstituierten Phenolen durchgeführt worden⁹⁾. Im Falle der Dihalogenverbindungen **2** und **3** war eine gleichzeitige Dehalogenierung notwendig, d. h. wir führten eine reduktive Ringöffnung durch. Während im Falle von **6** bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid die entsprechenden Bicyclo[3.1.0]hexenole isoliert⁹⁾ und mittels der Massenspektroskopie konfigurativ zugeordnet werden konnten¹⁰⁾, erhielten wir bei der Umsetzung von **2** bzw. **3** mit Lithiumaluminiumhydrid in sehr glatter Reaktion direkt die tetrasubstituierten 3-Halogenphenole **4** bzw. **5**. Die Reduktion gelang auch in guter Ausbeute mit Metallen wie Magnesium in Ether, wie am Beispiel der Reduktion von **2b** zu **4b** gezeigt werden konnte.

Die Verbindungen **2** und **3** sind thermisch nicht stabil, sondern zersetzen sich bei Temperaturen oberhalb ca. 150°C. In manchen Fällen konnte die Thermolyse auch präparativ nutzbar gemacht werden. So führte Erhitzen von **2b** in Diethylglycol-dimethylether auf 160°C in 74proz. Ausbeute zu einem Gemisch von **4b** und dem isomeren 2-Chlorphenol **7**, die säulenchromatographisch getrennt wurden.



Die Bildung von **7** erfolgt nicht über **4b** als Zwischenstufe; **4b** ist unter den Thermolysebedingungen stabil. Als möglichen Reaktionsweg schlagen wir vor, daß in Konkurrenz zur normalen electrocyclischen Ringöffnung, die (nach Reduktion durch das Lösungsmittel) zu **4b** führt, bei erhöhter Temperatur eine Umlagerung im Sinne einer thermischen *Walk*-Umlagerung zum Tragen kommt¹¹⁾; Ringöffnung und Reduktion des Zwitterions **8** ergibt das 2-Chlorphenol **7**. Die Konstitution der Halogenphenole ist durch die Elementaranalyse, IR-, Massen- und ¹H-NMR-Spektren gesichert. Besonders interessant sind dabei die ¹H-NMR-Spektren, auf deren Analyse im folgenden Abschnitt näher eingegangen wird.

¹H-NMR-Spektren tetrasubstituierter 3-Halogenphenole

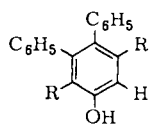
Die ¹H-NMR-Spektren der Halogenphenole **4** und **5** zeigen im Bereich der aromatischen Protonen mehrere, meist stark zentrierte Multipletts, die aber klar getrennt in drei Bereichen zu finden sind: Bereich I bei $\delta = 6.75 - 6.82$, Bereich II bei $\delta = 7.03 - 7.18$ und Bereich III bei $\delta = 7.42 - 7.48$ (in CDCl₃).

Diese Befunde lassen eine systematische Analyse zu und ergeben sowohl eine klare Konstitutionszuordnung als auch die Möglichkeit der Interpretation bzw. Vorhersage der ¹H-NMR-Spektren anderer hochsubstituierter Di-, Tri- oder Tetraarylbzole. Im Bereich I finden sich Phenylreste mit zwei benachbarten aromatischen Kernen, im Bereich II mit einer benachbarten Phenylgruppe, und im Bereich III erscheinen die Signale eines isolierten aromatischen Restes. Dies ist besonders deutlich am Spektrum von **4a**

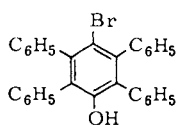
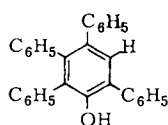
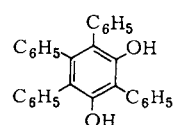
Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren tetrasubstituierter 3-Halogenphenole **4** und **5** und einiger ähnlicher Systeme (in CDCl_3 , δ -Werte)

Verb.	Bereich I	Bereich II	Bereich III	rel. Stellung der Phenylsubst.
4a	6.80	7.07, 7.10	7.42	1, 2, 3, 5
4b		7.03, 7.03		1,2
4c	6.78	7.08, 7.17		1, 2, 3
5a	6.82	7.10, 7.15	7.47	1, 2, 3, 5
5b		7.03, 7.03		1, 2
5c	6.75	7.03, 7.13		1, 2, 3
5c'		7.07, 7.07	7.48	1, 2, 4
7		7.02, 7.02		1, 2
9a	6.82, 6.82	7.13, 7.18		1, 2, 3, 4
9b		7.02, 7.02		1, 2
10		7.12, 7.12		1, 2, 4, 5
11	6.76	7.03, 7.10	7.44	1, 2, 3, 5
12	6.80	7.10, 7.10	7.50	1, 2, 3, 5

zu erkennen: Die isolierte Phenylgruppe in 2-Stellung gibt das Signal bei $\delta = 7.42$, die Phenylreste in 4- und 6-Stellung bei $\delta = 7.07$ und 7.10 und der Phenylrest in 5-Stellung (zwischen 2 weiteren Phenylresten) bei $\delta = 6.80$. In Tab. 2 sind einige ähnliche Systeme aufgenommen, die auf unabhängigem Weg hergestellt wurden: **9a** und **9b** durch Reaktion der Cyclopentadienone **1a** bzw. **1b** mit Vinylencarbonat^{12,13}; **10** und **11** durch cyclisierende Kondensationen¹², **12** durch Arylierung von Triphenylresorcin¹⁴.

**9**

R

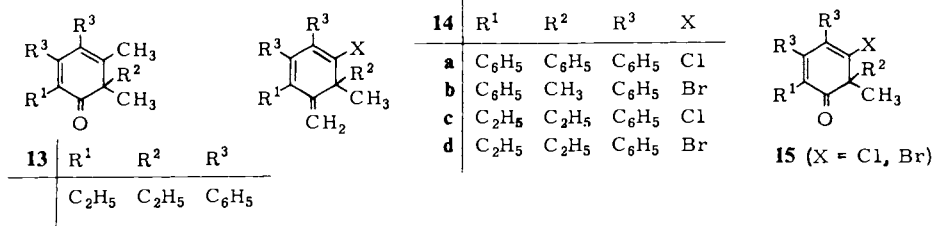
a C_6H_5 **b** C_2H_5 **10****11****12**

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser Verbindungen und insbesondere der direkte Vergleich des Isomerenpaares **5c/5c'** unterstützen die oben angegebene Zuordnung in einwandfreier Weise. Die zueinander *ortho*-ständigen Phenylreste beeinflussen sich wechselseitig im Sinne einer Hochfeldverschiebung um etwa 0.3 bis 0.35 ppm gegenüber einem isolierten Rest. Ein weiterer Phenylrest hat einen additiven Einfluß in der gleichen Größenordnung. Der Effekt der OH-Gruppe bzw. der Halogene ist vergleichsweise klein: ca. 0.05 ppm. Ein sehr deutlicher Effekt ist wiederum bei der Verschiebung der Alkylsubstituenten zu erkennen. Hier verursacht ein *ortho*-ständiger Phenylrest eine Hochfeldverschiebung von ungefähr 0.5 ppm. So liegt das Signal der Methylgruppe in **5c** bei $\delta = 2.50$ (**4c**: 2.47) und in **5c'** bei $\delta = 2.00$. Die Ethylgruppen in **4b** und **5b** unterscheiden sich ebenso deutlich: **4b**: 2-Ethyl $\delta = 1.27$ (CH_3) und 2.94 (CH_2), 6-Ethyl 1.03 (CH_3) und 2.41 (CH_2); **5b**: 2-Ethyl $\delta = 1.28$ (CH_3) und 2.98 (CH_2), 6-Ethyl 1.03 (CH_3) und 2.39 (CH_2). Dagegen sind sie in **7** (3-Ethyl: $\delta = 1.02$ (CH_3) und

2.52 (CH₂), 6-Ethyl: 1.02 (CH₃) und 2.45 (CH₂) und in **9b** (3-Ethyl: δ = 1.02 (CH₃) und 2.35 (CH₂), 6-Ethyl: 1.02 (CH₃) und 2.40 (CH₂)) nur geringfügig voneinander verschieden. Diese NMR-Befunde lassen sich zwanglos mit einer nichtplanaren propellerförmigen Anordnung der Substituenten am zentralen Benzolkern erklären. Ähnliche Ergebnisse wurden kürzlich bei der Analyse der ¹H-NMR-Spektren hocharylsubstituierter Tetramethylencyclobutane veröffentlicht¹⁵). Auch hier führt eine propellerförmige Verdrillung der Phenylreste zu wechselseitiger Hochfeldverschiebung.

Umsetzung der Dihalogencyclo[3.1.0]hexenone **2** und **3** mit CH₃MgI

Nicht so einheitlich wie die Umsetzung mit LiAlH₄ verlaufen die Reaktionen von **2** und **3** mit Grignard-Reagenzien wie CH₃MgI. Dies hat seine Ursache darin, daß nur Produkte der Umsetzung mit 2 Äquivalenten metallorganischer Verbindung zu isolieren sind: die 2,4-Cyclohexadien-1-one (**13**) und 1-Halogen-5-methylen-1,3-cyclohexadiene (**14**).



Die Produktzusammensetzung ist abhängig vom Substitutionsmuster von **2** und **3**. So führt die Umsetzung von **2b** bzw. **3b** zu Gemischen, die sich säulenchromatographisch zu **13** und **14c** bzw. **13** und **14d** trennen lassen. Umsetzung von **2a** bzw. **3c** ergibt nur die Triene **14a** bzw. **14b**. Die Isolierung von Zwischenstufen wie etwa des als Vorstufe für **14b** zu erwartenden 5-Brom-1,6,6-trimethyl-2,3,4-triphenyl-2,4-cyclohexadien-1-ols oder des für die Bildung von **13** und **14** postulierten gemeinsamen Primärproduktes **15** gelang nicht.

Die Umsetzung von **2** und **3** mit Grignard-Verbindungen ermöglicht einen neuen günstigen Zugang zu hochsubstituierten 2,4-Cyclohexadien-1-onen und 5-Methylen-1,3-cyclohexadienen, dessen Vorteil darin liegt, daß die Substitutionsmuster in großem Maße variierbar zu sein scheinen. Auf eine ausführlichere Untersuchung der präparativen Anwendbarkeit sei jedoch im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Varian T 60, TMS innerer Standard. – ¹³C-NMR-Spektren: Varian CFT 20. – Massenspektren: Varian CH 7¹⁶). – IR-Spektren: Perkin-Elmer 377. – Schmelzpunkte: Büchi-Apparat nach Dr. Tottoli, unkorrigiert.

Die tetrasubstituierten Cyclopentadienone **1a**–**c** wurden aus Benzil und 1,3-Diphenylacetone bzw. 4-Heptanon bzw. 1-Phenyl-2-butanone hergestellt³), **1d** und **1e** entsprechend aus *p*-Tolil¹⁷).

Umsetzung der Cyclopentadienone 1a–e mit Dichlorcarben

0.2 mol **1** (76.8 g **1a** bzw. 57.6 g **1b** bzw. 64.4 g **1c** bzw. 82.5 g **1d** bzw. 70.1 g **1e**), 300 ml Chloroform, 250 g 50proz. Natronlauge, 10 g Natriumchlorid und 0.5 g Triethylbenzylammoniumchlorid (TEBA) werden bei 800–1000 Upm gerührt. Das Ende der Reaktion ist durch das Verschwinden der roten Farbe gegeben (ca. 8 h). Es wird auf 150 g Natriumsulfat gegeben, die organische Phase wird dekantiert, der Rückstand dreimal mit je 150 ml CHCl_3 extrahiert und die vereinigte organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert.

6,6-Dichlor-1,3,4,5-tetraphenylbicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-on (2a): Ausb. 89.8 g (96%) vom Schmp. 180–182 °C (Zers.). – IR (KBr): 1710 (C=O), 1620 cm^{-1} (C=C). – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 317 nm (3.98). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.0–7.7 (m). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 54.20 und 54.74 (2 s, C-1 und C-5), 80.01 (s, C-6), 127.25–133.11 (12 s, Aromaten-C), 138.12 (s, C-3), 167.84 (s, C-4), 197.02 (s, C-2). – MS (70 eV): m/e = 466 (M^+ , $^{35}\text{Cl}_2$, 44%), 438 (M – CO, $^{35}\text{Cl}_2$, 72%), 289 ($^{35}\text{Cl}_1$, 100%).

$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}$ (467.4) Ber. C 77.09 H 4.32 Gef. C 77.21 H 4.28

6,6-Dichlor-1,3-diethyl-4,5-diphenylbicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-on (2b): Ausb. 67.6 g (91%) vom Schmp. 106 °C (Zers. bei 180–181 °C). – IR (KBr): 1695 (C=O), 1620 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): δ = 0.98 (t, J = 7.5 Hz, 3H, CH_3), 1.28–2.07 (m, 5H, C(1)- CH_2CH_3), 2.23 (q, J = 7.5 Hz, 2H, CH_2), 7.23 (mc, 10H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 10.12 und 12.36 (2 s; 2 CH_3), 17.40 und 20.88 (2 s, 2 CH_2), 48.70 (s, C-1), 53.58 (s, C-5), 80.43 (s, C-6), 126.54–133.76 (8 s, Aromaten-C), 142.25 (s, C-3), 166.05 (s, C-4), 201.63 (s, C-2). – MS (70 eV): m/e = 370 (M^+ , $^{35}\text{Cl}_2$, 25%), 342 (M – CO, $^{35}\text{Cl}_2$, 9%), 335 (M – Cl, $^{35}\text{Cl}_1$, 27%), 43 (100%).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}$ (371.3) Ber. C 71.16 H 5.44 Gef. C 71.09 H 5.47

6,6-Dichlor-1-methyl-3,4,5-triphenylbicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-on (2c) und **6,6-Dichlor-3-methyl-1,4,5-triphenylbicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-on (2c')**: Ausb. 77.8 g (96%) vom Schmelzbereich 133–135 °C. – IR (KBr): 1720 (C=O), 1625 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.55 (s, 2.6 H, CH_3 in **2c**), 1.88 (s, 0.4 H, CH_3 in **2c'**), 6.8–7.4 (m, 15H, Aromaten-H).

$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}$ (405.3) Ber. C 74.08 H 4.49 Gef. C 74.12 H 4.64

6,6-Dichlor-4,5-bis(4-methylphenyl)-1,3-diphenylbicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-on (2d): Ausb. 83.2 g (84%) vom Schmp. 175–177 °C (Zers.). – IR (KBr): 1710 (C=O), 1620 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.20 (s, 6H, Ar- CH_3), 6.8–7.4 (m, 18H, Aromaten-H).

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{O}$ (495.5) Ber. C 77.56 H 4.89 Gef. C 77.71 H 5.11

6,6-Dichlor-1-methyl-4,5-bis(4-methylphenyl)-3-phenylbicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-on (2e) und **6,6-Dichlor-3-methyl-4,5-bis(4-methylphenyl)-1-phenylbicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-on (2e')**: Ausb. 80.6 g (93%) vom Schmelzbereich 138–141 °C. – IR (KBr): 1720 (C=O), 1625 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.52 (s, 2.6H, CH_3 in **2e**), 1.68 (s, 0.4H, CH_3 in **2e'**), 2.12 und 2.18 (2 s, 6H, Ar- CH_3), 6.8–7.25 (m, 13H, Aromaten-H).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{O}$ (433.4) Ber. C 74.82 H 5.13 Gef. C 74.69 H 5.20

Versuch zur Umsetzung von 2b mit Dichlorcarben: Gemäß der oben angegebenen Vorschrift werden 37.1 g (0.1 mol) **2b**, 250 g 50proz. Natronlauge, 300 ml Chloroform, 10 g Natriumchlorid und 0.5 g TEBA 24 h gerührt. Die Aufarbeitung ergibt das Ausgangsprodukt quantitativ zurück.

Umsetzung der Cyclopentadienone 1a–c mit Dibromcarben

0.1 mol **1** (38.4 g **1a** bzw. 28.8 g **1b** bzw. 32.2 g **1c**), 350 ml Methylenchlorid, 101 g (0.4 mol) Tribrommethan, 250 g 50proz. Natronlauge, 10 g Natriumbromid und 0.5 g TEBA werden bei

800–1000 Upm bis zum Verschwinden der roten Farbe gerührt. Aufarbeitung wie oben, jedoch mit Methylenchlorid.

6,6-Dibrom-1,3,4,5-tetraphenylbicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-on (3a): Ausb. 26.7 g (48%) vom Schmp. 172–174°C (Zers.). – IR (KBr): 1720 (C=O), 1620 cm⁻¹ (C=C).

C₃₀H₂₀Br₂O (556.3) Ber. C 64.77 H 3.63 Gef. C 65.04 H 3.91

6,6-Dibrom-1,3-diethyl-4,5-diphenylbicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-on (3b): Ausb. 30.8 g (67%) vom Schmp. 137°C. – IR (KBr): 1705 (C=O), 1620 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00 (t, J = 7 Hz, 3H, CH₃), 1.24–2.12 (m, 5H, C(1)-CH₂CH₃), 2.28 (q, J = 7 Hz, 2H, CH₂), 7.26 (mc, 10H, Aromaten-H).

C₂₂H₂₀Br₂O (460.2) Ber. C 57.41 H 4.39 Gef. C 57.28 H 4.24

6,6-Dibrom-1-methyl-3,4,5-triphenylbicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-on (3c) und 6,6-Dibrom-3-methyl-1,4,5-triphenylbicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-on (3c'): Ausb. 26.2 g (53%) vom Schmelzbereich 142–145°C. – IR (KBr): 1710 (C=O), 1615 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.62 (s, 2.6H, CH₃ in 3c), 1.88 (s, 0.4H, CH₃ in 3c'), 6.85–7.4 (m, 15H, Aromaten-H).

C₂₅H₁₈Br₂O (494.2) Ber. C 60.75 H 3.68 Gef. C 60.82 H 3.52

Reduktion der 6,6-Dihalogenbicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-one 2 und 3

0.02 mol **2** bzw. **3** werden mit 1.0 g (0.026 mol) LiAlH₄ in 250 ml trockenem Ether 3 h unter Rückfluß gerührt. Anschließend wird mit Essigester und verd. H₂SO₄ zersetzt. Die Etherphase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird aus Ethanol/Petrolether umkristallisiert.

3-Chlor-2,4,5,6-tetraphenylphenol (4a): Ausb. 6.2 g (72%) vom Schmp. 264–266°C. – IR (KBr): 3540 cm⁻¹ (OH). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.8 (mc, 5H, 5-Phenyl), 7.07 und 7.10 (2 mc, 10H, 4- und 6-Phenyl), 7.42 (mc, 5H, 2-Phenyl).

C₃₀H₂₁ClO (432.9) Ber. C 83.23 H 4.90 Gef. C 83.10 H 5.05

3-Chlor-2,6-diethyl-4,5-diphenylphenol (4b): Ausb. 5.9 g (87%) vom Schmp. 108°C. – IR (KBr): 3570 cm⁻¹ (OH). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.03 (t, J = 7 Hz, 3H, CH₃), 1.27 (t, J = 7 Hz, 3H, CH₃), 2.41 (q, J = 7 Hz, 2H, CH₂), 2.94 (q, J = 7 Hz, 2H, CH₂), 4.92 (s, 1H, OH), 7.03 (mc, 10H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.03 und 14.10 (2 CH₃), 21.07 und 21.47 (2 CH₂), 126.21 bis 151.26 (Aromaten-C).

C₂₂H₂₁ClO (336.8) Ber. C 78.45 H 6.30 Gef. C 78.20 H 6.30

3-Chlor-2-methyl-4,5,6-triphenylphenol (4c): Ausb. 4.1 g (55%) vom Schmp. 217°C. – IR (KBr): 3500, 3525 cm⁻¹ (OH). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.47 (s, 3H, CH₃), 5.17 (s, 1H, OH), 6.78 (mc, 5H, 5-Phenyl), 7.08 und 7.17 (2 mc, 4- und 6-Phenyl). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.81 (CH₃), 122.35 bis 150.70 (Aromaten-C).

C₂₅H₁₉ClO (370.9) Ber. C 80.95 H 5.17 Gef. C 81.17 H 5.22

Aus der Mutterlauge lassen sich noch 2.2 g (30%) Substanz isolieren, die außer **4c** zu ca. 20% das isomere *3-Chlor-6-methyl-2,4,5-triphenylphenol (4c')* enthält, auf dessen Isolierung allerdings verzichtet wurde.

3-Brom-2,4,5,6-tetraphenylphenol (5a): Ausb. 8.2 g (86%) vom Schmp. 263–264°C. – IR (KBr): 3540 cm⁻¹ (OH). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.02 (s, 1H, OH), 6.82 (mc, 5H, 5-Phenyl), 7.10 und 7.15 (2 mc, 10H, 4- und 6-Phenyl), 7.47 (mc, 5H, 2-Phenyl).

C₃₀H₂₁BrO (477.4) Ber. C 75.47 H 4.44 Gef. C 75.26 H 4.69

3-Brom-2,6-diethyl-4,5-diphenylphenol (5b): Ausb. 6.8 g (89%) vom Schmp. 108°C. – IR (KBr): 3540 cm⁻¹ (OH). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.03 (t, J = 7 Hz, 3H, CH₃), 1.28

(t, $J = 7$ Hz, 3H, CH₃), 2.39 (q, $J = 7$ Hz, 2H, CH₂), 2.98 (q, $J = 7$ Hz, 2H, CH₂), 4.92 (s, 1H, OH), 7.03 (mc, 10H, Aromaten-H).

C₂₂H₂₁BrO (381.3) Ber. C 69.29 H 5.56 Gef. C 69.57 H 5.77

3-Brom-2-methyl-4,5,6-triphenylphenol (5c): Ausb. 4.7 g (57%) vom Schmp. 191–193°C. – IR (KBr): 3540 cm⁻¹ (OH). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.50$ (s, 3H, CH₃), 5.17 (s, 1H, OH), 6.75 (mc, 5H, 5-Phenyl), 7.03 und 7.13 (2 mc, 10H, 4- und 6-Phenyl).

C₂₅H₁₉BrO (415.3) Ber. C 72.30 H 4.62 Gef. C 72.51 H 4.88

Aus der Mutterlauge lassen sich noch 2.0 g (24%) Substanz isolieren, die außer **5c** zu ca. 20% das isomere *3-Brom-6-methyl-2,4,5-triphenylphenol (5c')* enthält. Durch fraktionierendes Kristallisieren aus Petrolether lassen sich 0.3 g **5c'** vom Schmp. 217°C isolieren. – IR (KBr): 3520 cm⁻¹ (OH). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.00$ (s, 3H, CH₃), 4.98 (s, 1H, OH), 7.07 (mc, 10H, 4- und 5-Phenyl), 7.48 (mc, 5H, 2-Phenyl).

Reduktion von 2b zu 4b mit Magnesium: 3.7 g (0.01 mol) **2b** werden mit 1.0 g Magnesium in 150 ml absol. Ether 2 h unter Rückfluß gerührt. Nach Zugabe von 50 ml 5proz. Salzsäure werden die Phasen getrennt, die organische Phase getrocknet und eingeeengt. Ausb. 3.1 g (92%) **4b** vom Schmp. 108°C.

Thermische Zersetzung von 2b: 3.7 g (0.01 mol) **2b** werden in 40 g Diethylglycol-dimethylether 4 h auf 150–165°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird bei 0.2 Torr entfernt und der Rückstand an Kieselgel (Silica Woelm 100–200, aktiv) chromatographiert. Eluierung erfolgt mit Cyclohexan/Essigester (5:1). Man erhält:

1) 0.4 g (11.9%) *2-Chlor-3,6-diethyl-4,5-diphenylphenol (7)* vom Schmp. 127–128°C. – IR (KBr): 3485 cm⁻¹ (OH). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.02$ (t, $J = 7$ Hz, 6H, 2 CH₃), 2.45 und 2.52 (2 q, $J = 7$ Hz, 4H, 2 CH₂), 5.80 (s, 1H, OH), 7.02 (mc, 10H, Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 336$ (M⁺, ³⁵Cl₁, 100%), 321 (M – CH₃, ³⁵Cl₁, 19.6%), 307 (M – C₂H₅, ³⁵Cl₁, 10.6%). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 14.01$ und 14.10 (2 CH₃), 21.81 und 25.21 (2 CH₂), 119.38 bis 148.57 (Aromaten-C).

2) 2.1 g (62.4%) **4b** vom Schmp. 107–108°C.

Umsetzungen mit Methylmagnesiumiodid: Die frisch hergestellte und durch Glaswolle filtrierte Grignard-Lösung aus 2.4 g (0.1 mol) Mg und 14.2 g (0.1 mol) Methylidid in 150 ml Ether wird zu 0.01 mol des entsprechenden Bicyclohexanons **2** bzw. **3** getropft. Nach 3stdg. Rühren unter Rückfluß wird auf Eis gegossen, mit verd. H₂SO₄ neutralisiert und mit Ether extrahiert. Die Etherphase wird über CaCl₂ getrocknet und eingeeengt. Der verbleibende Rückstand wird kristallisiert bzw. chromatographiert.

1-Chlor-6-methyl-5-methylen-2,3,4,6-tetraphenyl-1,3-cyclohexadien (14a) aus 2a: Das Rohprodukt wird aus Ethanol/Petrolether kristallisiert. Ausb. 2.0 g (45%) vom Schmp. 190–192°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.97$ (s, 3H, CH₃), 4.78 und 4.95 (2 s, 2H, olefin. H), 6.51–7.7 (m, 20H, Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 445$ (M + 1, ³⁵Cl₁, 16%), 444 (M⁺, ³⁵Cl₁, 46%), 430 (M – CH₂, ³⁵Cl₁, 11%), 429 (M – CH₃, ³⁵Cl₁, 18%), 409 (M – Cl, 100%).

C₃₂H₂₅Cl (445.0) Ber. C 86.37 H 5.66 Gef. C 86.38 H 5.59

2,6-Diethyl-5,6-dimethyl-3,4-diphenyl-2,4-cyclohexadien-1-on (13) und 1-Chlor-4,6-diethyl-6-methyl-5-methylen-2,3-diphenyl-1,3-cyclohexadien (14c) aus 2b: Das Rohprodukt wird an Kieselgel (Silica Woelm 100–200, aktiv) chromatographiert. Die Eluierung erfolgt mit Cyclohexan/Essigester (25:2). Man erhält:

1) 0.2 g (6%) **14c** vom Schmp. 161°C. – MS (70 eV): $m/e = 334$ (M – CH₂, ³⁵Cl₁, 21%), 320 (M – C₂H₄, ³⁵Cl₁, 100%), 305 (M – C₂H₄ – CH₃, ³⁵Cl₁, 36.5%).

Chem. Ber. 114 (1981)

2) 2.4 g (73%) **13** vom Schmp. 78°C (Petrolether). – IR (KBr): 1635 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.78 und 1.05 (2 t, J = 7 Hz, 6H, 2 CH₂CH₃), 1.25 (s, 3H, 6-CH₃), 1.45–1.90 (m, 2H, 6-CH₂), 2.00 (s, 3H, 5-CH₃), 2.55 (q, J = 7 Hz, 2H, 2-CH₂), 6.7–7.3 (m, 10H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 9.23 (s, CH₃ in 6-C₂H₅), 13.08 (s, CH₃ in 2-C₂H₅), 15.17 (s, 6-CH₃), 19.47 (s, CH₂ in 6-C₂H₅), 24.74 (s, 5-CH₃), 29.64 (s, CH₂ in 2-C₂H₅), 46.69 (s, C-6), 126.19 bis 159.91 (olefin. und Aromaten-C), 184.49 (s, C-1).

C₂₄H₂₆O (330.4) Ber. C 87.24 H 7.93 Gef. C 87.03 H 7.77

13 und *1-Brom-4,6-diethyl-6-methyl-5-methylen-2,3-diphenyl-1,3-cyclohexadien (14d) aus **3b**: Das Rohprodukt wird an Kieselgel chromatographiert (Bedingungen wie **2b**). Man erhält:*

1) Eine Fraktion (0.25 g), die gemäß dem ¹H-NMR-Spektrum (olefin. H bei δ = 5.33 und 5.57) **14d** enthält.

2) 2.1 g (64%) **13** vom Schmp. 78°C.

1-Brom-6,6-dimethyl-5-methylen-2,3,4-triphenyl-1,3-cyclohexadien (14b) aus **3c**: Das Rohprodukt wird aus Ethanol kristallisiert. Ausb. 3.0 g (70%) vom Schmp. 200°C. – IR (KBr): 1600 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.61 (s, 6H, 2 CH₃), 4.90 und 5.44 (2 s, 2H, olefin. H), 6.6–7.2 (m, 15H, Aromaten-H); die geminale olefin. Kopplung ist < 0.5 Hz, ein Doppelresonanzexperiment führte zu Signalen mit geringerer Halbwertsbreite. – MS (70 eV): m/e = 426 (M⁺, ⁷⁹Br₁, 11%), 412 (M – CH₂, ⁷⁹Br₁, 11%), 411 (M – CH₃, ⁷⁹Br₁, 24%), 347 (M – Br, 49%), 332 (M – Br – CH₃, 100%).

C₂₇H₂₃Br (427.5) Ber. C 75.88 H 5.42 Gef. C 75.97 H 5.38

- 1) VII. Mitteil.: K. Steinbeck, Tetrahedron Lett. **1980**, 2149.
- 2) K. Steinbeck, Habilitationsschrift, Technische Hochschule Aachen 1979.
- 3) ^{3a)} E. V. Dehmlow, Angew. Chem. **86**, 187 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 170 (1974). – ^{3b)} M. Makosza, Pure Appl. Chem. **41**, 1063 (1973).
- 4) Vgl. hierzu die in Lit. ^{3a)} zitierten Arbeiten.
- 5) E. V. Dehmlow, Tetrahedron **28**, 175 (1972).
- 6) C. F. H. Allen und J. A. Van Allan, J. Am. Chem. Soc. **72**, 5165 (1950); vgl. auch H. Stetter, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VII/2b, S. 1501, Thieme, Stuttgart 1976.
- 7) Über eine analoge Reaktion des Phthalimidonitrens mit Tetracyclon (**1a**) wird berichtet: L. Hoesch, Chimia **29**, 531 (1975) (Autoreferat).
- 8) B. Eistert und A. Langbein, Liebigs Ann. Chem. **678**, 78 (1964).
- 9) H. Dürr, Liebigs Ann. Chem. **711**, 115 (1968).
- 10) W. Benz und H. Dürr, Tetrahedron **24**, 6503 (1968).
- 11) Eine analoge Walk-Umlagerung ist von Hart bei protonierten Bicyclohexenonen beschrieben: H. Hart, T. R. Rodgers und J. Griffiths, J. Am. Chem. Soc. **91**, 754 (1969).
- 12) P. Yates und J. E. Hyre, J. Org. Chem. **27**, 4101 (1962).
- 13) E. A. Harrison, Org. Prep. Proc. Int. **7**, 71 (1975).
- 14) H. Güsten, G. Kirsch und D. Schulte-Frohlinde, Tetrahedron **24**, 4393 (1968).
- 15) K. Tanaka und F. Toda, Tetrahedron Lett. **1980**, 2713.
- 16) Herrn Dr. Müller danke ich für die Aufnahmen der Massenspektren.
- 17) W. Dilthey, O. Trösken, K. Plum und W. Schommer, J. Prakt. Chem. [2] **141**, 331 (1934).

[332/80]