

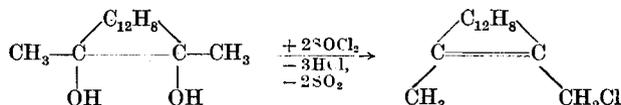
Die Einwirkung von Thionylchlorid auf Pinakole

Von S. HAUPTMANN und K. DIETRICH¹⁾

Inhaltsübersicht

Pinakole der allgemeinen Formel $\begin{array}{c} R_2 \quad R_3 \\ | \quad | \\ R_1 - C - C - R_4 \\ | \quad | \\ HO \quad OH \end{array}$ ergeben bei der Behandlung mit Thionylchlorid in Gegenwart katalytischer Mengen Pyridin entweder cyclische Schwefligsäureester, Allylhalogenide oder Pinakolone. Beim 1,2-Dimethyl-cyclohexandiol-1,2 liefert nur das cis-Isomere einen cyclischen Schwefligsäureester.

Nach Untersuchungen von H. SZAMANT und W. EMERSON²⁾ reagiert 2,3-Dimethyl-butandiol-2,3 (Azetonpinakol, Ia) mit Thionylchlorid zum entsprechenden cyclischen Schwefligsäureester IIa. Im Jahre 1960 zeigten P. D. GARDNER und H. SARRAFIZADEH R.³⁾ und S. HAUPTMANN⁴⁾ unabhängig voneinander, daß bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf 9,10-Dimethyl-9,10-dihydroxy-9,10-dihydro-phenanthren eine Umlagerung zum 9-Methyl-10-chlormethyl-phenanthren erfolgt:



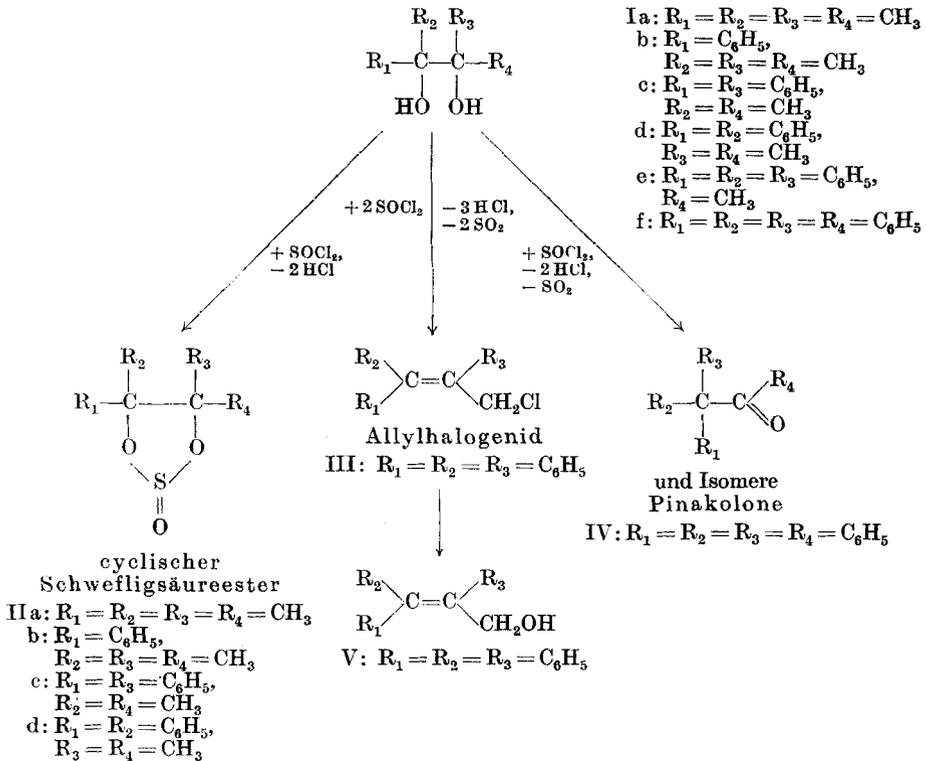
S. HAUPTMANN⁴⁾ konnte außerdem nachweisen, daß 9,10-Dipropyl- und 9,10-Dibenzyl-9,10-dihydroxy-9,10-dihydro-phenanthren durch Thionylchlorid Pinakol-Pinakolon-Umlagerung zu disubstituierten Phenanthron-Derivaten erleiden. Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Pinakole sind demnach folgende Reaktionsprodukte zu erwarten:

¹⁾ Diplomarbeit K. DIETRICH, Karl-Marx-Universität Leipzig 1962.

²⁾ H. SZAMANT u. W. EMERSON, J. Amer. chem. Soc. **78**, 454 (1956).

³⁾ P. D. GARDNER u. H. SARRAFIZADEH, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4287 (1960).

⁴⁾ S. HAUPTMANN, Chem. Ber. **93**, 2604 (1960).



Ein Allylhalogenid könnte immer dann entstehen, wenn mindestens einer der vier Substituenten ein α -ständiges Wasserstoffatom besitzt (etwa $R_4 = CH(CH_3)_2$ oder CH_2CH_3 oder CH_3). In Wirklichkeit entsteht es aber nur, wenn mindestens einer der vier Substituenten eine Methylgruppe ist ($R_4 = CH_3$).

Die vorliegende Arbeit beantwortet die Frage, ob außer cyclischen Pinakolen auch aliphatische Pinakole durch Thionylchlorid zu Allylhalogeniden umgelagert werden.

Zuerst wurden die Pinakole untersucht, die sich vom Azetonpinakol (Ia) durch schrittweisen Ersatz der Methylgruppen durch Phenylreste ableiten.

2-Methyl-3-phenyl-butandiol-2,3 (Ib) wurde dargestellt durch Grignardierung von Atrolactinsäureäthylester mit Methylmagnesiumjodid⁵⁾. Die Verbindung reagiert mit Thionylchlorid unter Bildung des cyclischen Schwefligsäureesters II b.

⁵⁾ R. ROGER, J. chem. Soc. (London) 1925, 522.

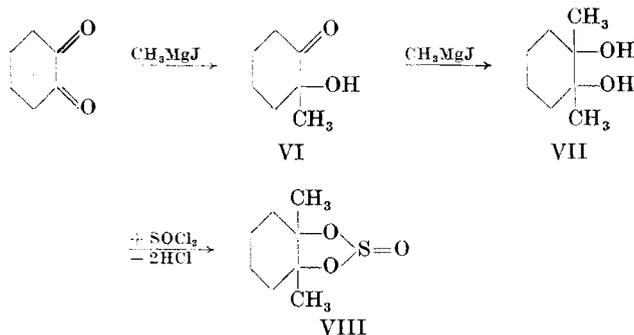
2,3-Diphenyl-butandiol-2,3 (Azetophenonpinakol, I c) wurde dargestellt durch Reduktion von Azetophenon mit Natrium in feuchtem Äther⁶⁾. Die Einwirkung von Thionylchlorid ergibt den entsprechenden cyclischen Schwefligsäureester II c.

3,3-Diphenyl-2-methyl-propandiol-2,3 (I d) wurde dargestellt durch Grignardierung von α -Hydroxy-isobuttersäureäthylester mit Phenylmagnesiumbromid⁷⁾. Die Verbindung ergibt mit Thionylchlorid ebenfalls den entsprechenden cyclischen Schwefligsäureester II d.

2,3,3-Triphenyl-propandiol-2,3 (I e) wurde dargestellt durch Grignardierung von Atrolactinsäureäthylester mit Phenylmagnesiumbromid⁵⁾. Bei der Umsetzung mit Thionylchlorid entstanden farblose Kristalle, die keinen Schwefel, wohl aber Halogen enthielten. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergaben die Bruttoformel $C_{21}H_{17}Cl$. Es handelt sich um 2,3,3-Triphenyl-allylchlorid (III). Dies folgt aus dem Verlauf der Verseifung, bei der ein primärer Alkohol $C_{21}H_{18}O$ erhalten wurde. Wir schreiben ihm die Struktur eines 2,3,3-Triphenyl-allylalkohols (V) zu.

Tetraphenyl-äthandiol (Benzpinakol, I f) wurde dargestellt durch Reduktion von Benzophenon mit einem Gemisch von Magnesium und Magnesiumjodid⁸⁾. Es reagiert sehr langsam mit Thionylchlorid, zehnstündiges Kochen ist erforderlich. Das Reaktionsprodukt erwies sich als Phenyl-triphenylmethyl-ke-ton (Benzpinakolon, IV).

Schließlich wurden noch zwei weitere Pinakole umgesetzt. 1,2-Dimethylcyclohexandiol-1,2 (VII) wurde dargestellt durch Grignardierung von Cyclohexandion-1,2 mit Methylmagnesiumjodid. Die beiden Carbonylgruppen reagieren nacheinander, selbst ein dreifacher Überschuß von Methylmagnesiumjodid führt nicht in einer Stufe zum Pinakol:



⁶⁾ E. B. EVANS und Mitarb., J. chem. Soc. (London) **1927**, 1164.

⁷⁾ H. MEERWEIN, Liebigs Ann. Chem. **396**, 259 (1913).

⁸⁾ M. GOMBERG und W. E. BACHMANN, J. Amer. chem. Soc. **49**, 241 (1927).

Das Reaktionsprodukt besteht zum größten Teil aus dem *cis*-Isomeren. Bei der Einwirkung von Thionylchlorid liefert es in 58proz. Ausbeute einen cyclischen Schwefligsäureester (VIII).

Reines *trans*-1,2-Dimethyl-cyclohexandiol-1,2 wurde dargestellt durch Hydrolyse des aus 1,2-Dimethyl-cyclohexen-1 erhältlichen Epoxyds⁹⁾. Die Umsetzung mit Thionylchlorid ist von starken Verharzungen begleitet. Offenbar kann sich aus Spannungsgründen kein cyclischer Schwefligsäureester bilden. Es entstehen chlorhaltige Öle, deren Struktur nicht aufgeklärt werden konnte.

Die Ergebnisse der Experimente erlauben die Schlußfolgerung, daß die Bildung von Allylverbindungen nur dann glatt verläuft, wenn damit ein erheblicher Gewinn an Mesomerieenergie verbunden ist, etwa die Aromatisierung eines hydroaromatischen Systems oder die Ausbildung der Doppelbindung in Konjugation zu mindestens drei Phenylgruppen. Anderenfalls dominiert eine der beiden Konkurrenzreaktionen, meist die Bildung von cyclischen Schwefligsäureestern. Ein prinzipieller Unterschied im Verhalten der cyclischen und aliphatischen Pinakole gegenüber Thionylchlorid besteht nicht.

Beschreibung der Versuche

Cyclischer Schwefligsäureester des 2-Methyl-3-phenyl-butandiol-2,3 (IIb)

Zu einer siedenden Lösung von 5,4 g Ib und 0,1 ml Pyridin in 50 ml abs. Benzol wurden innerhalb 10 Min. 9 ml Thionylchlorid getropft. Anschließend wurde noch 5 Min. gekocht, abgekühlt und mit Wasser aufgenommen. Die Benzolschicht wurde mit Natriumbikarbonatlösung ausgewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Benzol wurde abdestilliert und der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen.

Schwach gelbliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch, Sdept. 86°/0,3 mm, n_D^{25} 1,5225

Ausbeute: 6,5 g = 94% d. Th.

$C_{11}H_{14}O_3S$ (226,3) ber.: S 14,16
gef.: S 14,50

Cyclischer Schwefligsäureester des 2,3-Diphenyl-butandiol-2,3 (IIc)

Zu einer siedenden Lösung von 14,6 g Ic und 0,1 ml Pyridin in 120 ml abs. Benzol wurden innerhalb 30 Min. 11 ml Thionylchlorid getropft. Anschließend wurde noch 15 Min. gekocht und wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet.

Hellgelbes, hochviskoses Öl von schwach brenzligem Geruch, Sdept. 163°/1,3 mm, n_D^{20} 1,5752

Ausbeute: 10,7 g = 62% d. Th.

$C_{16}H_{16}O_3S$ (288,4) ber.: S 11,12
gef.: S 10,98

⁹⁾ S. NAMETRIN und N. DELEKTORSKY, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 585 (1924).

Cyclischer Schwefligsäureester des 3,3-Diphenyl-2-methyl-propandiol-2,3 (II d)

Zu einer siedenden Lösung von 14,6 g Id und 0,1 ml Pyridin in 120 ml abs. Benzol wurden innerhalb 30 Min. 11 ml Thionylchlorid getropft und wie oben beschrieben weiter verfahren. Das nach dem Abddestillieren des Benzols zurückbleibende gelbe Öl kristallisierte bei längerem Stehen. Die Kristalle wurden mit eiskaltem Methanol digeriert, abgesaugt, mit eiskaltem Methanol ausgewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wurde aus Äthanol umkristallisiert.

Farblose, stark lichtbrechende Säulen, Schmp. 83–84°.

Ausbeute: 9,8 g = 57% d. Th.

$C_{16}H_{16}O_3S$ (288,4) ber.: S 11,12
gef.: S 11,51

2,3,3-Triphenyl-allylchlorid (III)

Zu einer siedenden Lösung von 4,3 g Ie und 0,1 ml Pyridin in 20 ml abs. Benzol wurden innerhalb 10 Min. 2,6 ml Thionylchlorid getropft. Anschließend wurde noch 10 Min. gekocht und wie beschrieben aufgearbeitet. Das nach dem Abdunsten des Benzols zurückbleibende gelbe Öl kristallisierte langsam. Nach längerem Stehen wurde abgesaugt, mit wenig eiskaltem Methanol ausgewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wurde aus Äthanol umkristallisiert.

Farblose Nadeln, Schmp. 117–119°.

Ausbeute: 2,5 g = 58% d. Th.

$C_{21}H_{17}Cl$ (304,8) ber.: C 82,74 H 5,62 Cl 11,64
gef.: C 83,21 H 6,01 Cl 11,96

2,3,3-Triphenyl-allylalkohol (V)

1 g III wurde 30 Min. mit 30 ml 10proz. methanol. Kalilauge auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde in Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wurde aus Cyclohexan oder Äthanol umkristallisiert.

Farblose Prismen, zu kleinen Drusen verwachsen, Schmp. 130,5°.

Ausbeute: Quantitativ

$C_{21}H_{18}O$ (286,3) ber.: C 88,08 H 6,33
gef.: C 87,78 H 6,63

Benzpinakolon (IV)

Zu einer siedenden Lösung von 7,3 g If und 0,1 ml Pyridin in 50 ml abs. Benzol wurden innerhalb 30 Min. 3,7 ml Thionylchlorid getropft. Zögernde SO_2 - und HCl-Entwicklung setzte ein. Die Mischung wurde 10 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurden die ausgeschiedenen Kristalle des nicht umgesetzten Ausgangsmaterials abgesaugt. Aus dem Filtrat kristallisiert beim Einengen das Benzpinakolon. Es wurde gereinigt durch Umkristallisieren aus Chloroform/Alkohol 1:1.

Farblose, glänzende Nadeln, Schmp. 178° (178–179°¹⁰).

Ausbeute: 3 g = 43% d. Th.

1-Methyl-1-hydroxy-cyclohexanon-2 (VI)

Eine Lösung von 66 g Cyclohexandion-1,2 in 200 ml abs. Äther wurde innerhalb 50 Min. unter Eiskühlung zu einer Grignardlösung aus 50 g Magnesium und 250 g Methyljodid in

¹⁰) W. THÖRNER u. TH. ZINCKE, Ber. dtsh. chem. Ges. **10**, 1473 (1877).

600 ml abs. Äther getropft. Danach wird eine Stunde unter Rückfluß gekocht, über Nacht stehen gelassen und mit kaltgesättigter Ammonchloridlösung zersetzt. Die wäßrige Phase wurde 4 Tage lang im Perforator mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen.

Farbloses Öl, Sdept. 76–78°/12 mm, n_D^{25} 1,4636.

Ausbeute: 60 g = 94% d. Th.

$C_7H_{12}O_2$ (128,2) ber.: C 65,59 H 9,64
gef.: C 65,17 H 9,42

2,4-Dinitrophenylhydrazon, Schmp. 210,5° (Äthanol).

$C_{13}H_{16}O_5N_4$ (308,3) ber.: N 18,18
gef.: N 18,52

1,2-Dimethyl-cyclohexandiol-1,2 (VII)

61 g VI wurden innerhalb 50 Minuten unter Eiskühlung zu einer Grignardlösung aus 50 g Magnesium und 250 g Methyljodid in 600 ml abs. Äther getropft. Nach einstündigem Kochen und Zersetzen mit Ammonchloridlösung wurde die wäßrige Phase ömal mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand kristallisierte beim Aufbewahren im Eisschrank, die Kristalle wurden abgesaugt und auf Ton getrocknet. Das Rohprodukt wurde aus Wasser umkristallisiert und anschließend 2 Tage im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.

Farblose Kristalle, Schmp. 48° (reine cis-Verbindung 38–39°¹¹⁾, reine trans-Verbindung 92–92,5°¹²⁾).

Ausbeute: 40 g = 60% d. Th.

$C_8H_{16}O_2$ (144,2) ber.: C 66,62 H 11,18
gef.: C 66,71 H 11,29

Cyclischer Schwefligsäureester des cis- 1,2-Dimethyl-cyclohexandiol-1,2 (VIII)

Zu einer Lösung von 20 g 1,2-Dimethyl-cyclohexandiol-1,2 vom Schmp. 48° und 0,1 ml Pyridin in 160 ml abs. Benzol wurden unter Rühren bei 70° innerhalb von 2,5 Stunden 20 ml Thionylchlorid getropft. Anschließend wurde noch 30 Minuten bei 70° gerührt und wie beschrieben aufgearbeitet. Nach dem Abdestillieren des Benzols wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Der Ester erstarrt in der Vorlage. Er kann aus Petroläther umkristallisiert werden.

Farblose Kristalle, Schmp. 38°, Sdept. 130°/11 mm.

Ausbeute: 14 g = 58% d. Th.

$C_8H_{14}O_3S$ (190,3) ber.: S 16,86
gef.: S 17,28

Sämtliche Schwefligsäureester haben eine charakteristische Ultrarotbande um 1215 cm^{-1} . Bei der Verseifung wurden stets die zugrunde liegenden Pinakole zurückerhalten.

¹¹⁾ O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. **396**, 280 (1913).

¹²⁾ N. PRILESCHAJEW, Zentralblatt **1911**, I, 1281.

Leipzig, Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juli 1962.