

Die Umwandlung der Dialkylidenzyklohexanone in die isomeren Dialkylphenole

I. Dibenzalzyklohexanon 2, 6-Dibenzylphenol

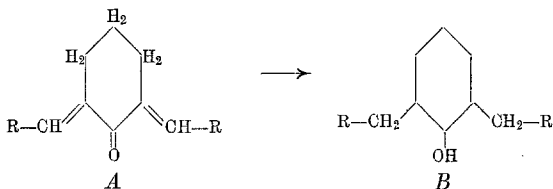
Von

RICHARD WEISS und JOSEF EBERT

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Eingelangt am 12. Februar 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 14. Februar 1935)

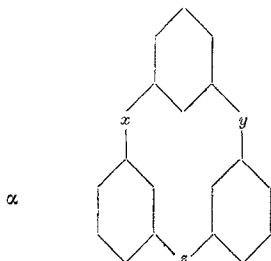
Wenn in einer organischen Verbindung durch Verlagerungen von Doppelbindungen die Bildung eines Benzolringes erreicht werden kann, tritt in der Regel eine solche Isomerisierung von selbst ein. Um so bemerkenswerter ist es, daß von den Dialkylidenzyklohexanon¹en *A*



noch nicht über derartige Umlagerungen zu 2, 6-Dialkylphenolen *B* berichtet worden ist.

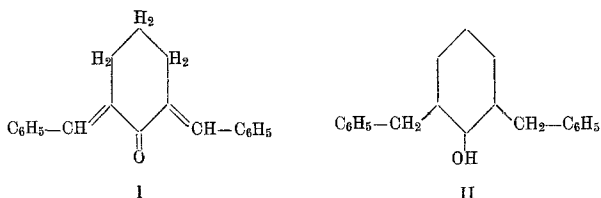
Da durch die leichte Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials sich hier ein bequemer neuer Weg für die Darstellung von Körpern des Typus *B*¹ zu ergeben schien, haben wir uns entschlossen, die Ausführbarkeit dieser Reaktion zu überprüfen.

¹ Die Notwendigkeit, ein solches Verfahren auszuarbeiten, ergab sich bei einer Reihe von Versuchen, mit welchen der eine von uns beiden schon seit geraumer Zeit beschäftigt ist und die die Gewinnung von Körpern der Struktur α bezwecken.



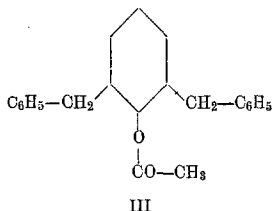
Die in dieser Formel mit *x*, *y* und *z* bezeichneten Verkettungen der Benzolkerne sollen durch zweiwertige Atome (O oder S) oder Atomgruppen wie $-\text{CH}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{NH}-$ usw. erreicht werden.

Als erstes Versuchsmaterial sollte das Dibenzylidenzyklohexanon (I) dienen und in das 2,6-Dibenzylphenol (II) übergeführt werden.



Dieses erhielten W. F. SHORT und M. L. STEWART² neben Benzylphenyläther und 2-Benzylphenol aus Benzylchlorid und Natriumphenolat. Andere Angaben sind in der Literatur nicht vorhanden.

Zur Erreichung unseres Zieles waren wir gezwungen, ein Reagens zu ermitteln, das imstande ist, die Verlagerungen der Doppelbindungen im Dibenzylidenzyklohexanon zu veranlassen. Nach den Erfahrungen, die der eine von uns³ früher gemacht hatte, kam als solches Bromwasserstoff, in Eisessig gelöst, in Betracht. Seine Einwirkung bei 55° hatte auch den gewünschten Erfolg. Aus dem Reaktionsgemenge ließ sich eine farblose, kristallisierte Verbindung vom Schmelzpunkt 74—77° und der Zusammensetzung $C_{22}H_{20}O_2$ isolieren, deren Identität mit dem 2,6-Dibenzylphenylazetat (III)



durch ihre Verseifbarkeit zum 2,6-Dibenzylphenol (II) erwiesen wurde. Die Ausbeute an dem Azetylderivat (III) ließ sich noch durch einen Zusatz von Essigsäureanhydrid zum Bromwasserstoffeisessig erhöhen.

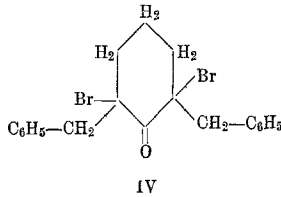
SHORT und STEWART beschreiben das 2,6-Dibenzylphenol als Flüssigkeit. Wir erhielten diese Verbindung aus ihrem Azetat (III) nach gründlicher Reinigung in Form von Kristallen, die unterhalb 30° schmolzen.

Wenn wir bei der Einwirkung des Bromwasserstoffes auf das Dibenzylidenzyklohexanon die Temperatur 45° nicht übersteigen ließen,

² Journ. Chem. Soc. London, 1929, S. 553—559.

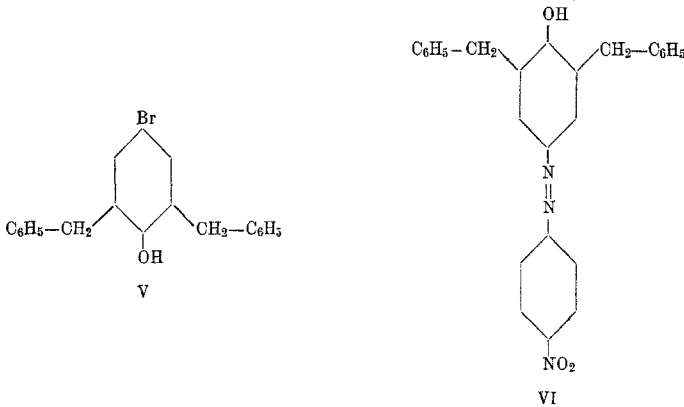
³ R. WEISS, K. GROBSTEIN und R. SAUERMAN, Ber. D. ch. G. 59, 1926, S. 304.

so schied sich beim Erkalten des Gemenges eine bromhaltige Verbindung der Zusammensetzung $C_{20}H_{20}OBr_2$ aus. Bei der zu ihrer Bildung führenden Anlagerung der beiden Bromwasserstoffmoleküle an das ungesättigte Keton trat offenbar das Halogen, der allgemeinen Erfahrung entsprechend, an die der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatome.



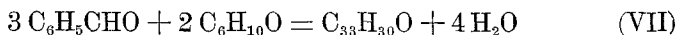
Das so entstandene 2,6-Dibenzyl-2,6-dibromcyclohexanon (IV) läßt aber durch Wiederabspaltung zweier Moleküle Bromwasserstoff und Enolisierung des Carbonylsauerstoffes eine leichte Überführung in das 2,6-Dibenzylphenol oder sein Azetylderivat voraussehen, so daß diesem Körper wohl die Funktion eines Zwischenproduktes bei der direkten Bildung des azetylierten Phenols zukommt.

Zur weiteren Charakterisierung des 2,6-Dibenzylphenols stellten wir aus ihm noch das 2,6-Dibenzyl-4-bromphenol (V) dar, das bei 74—77° schmolz, und führten es auch durch Einwirkung von diazotiertem *p*-Nitroanilin in 3,5-Dibenzyl-4-oxy-4'-nitroazobenzol (VI) über, dessen rote Kristalle sich bei 169—171° verflüssigten.



Zur Darstellung des Dibenzylidenzyklohexanons ließen wir Benzaldehyd und Cyclohexanon in Gegenwart von alkoholischem Kaliumhydroxyd zuerst nach den Angaben der Literatur aufeinander einwirken. Mit dem gleichen Erfolg kann man auch, wie wir uns überzeugten,

trockenes Chlorwasserstoffgas als Kondensationsmittel anwenden. Als wir jedoch die Komponenten in einer gegen die Literaturangabe etwas abgeänderten Weise durch alkoholische Kalilauge zur Reaktion bringen wollten, entstand eine Verbindung (VII) vom Schmelzpunkt 172 bis 175°, deren Analyse Zahlen ergab, die mit den für die Formel $C_{33}H_{30}O$ berechneten übereinstimmten. Zu ihrer Bildung vereinigten sich also der Aldehyd mit dem Keton unter Wasseraustritt nach der folgenden Gleichung:



Die Arbeit wird fortgesetzt.

Versuchsteil.

2,6-Dibenzylphenylazetat (III).

15 g Dibenzylidenzyklohexanon wurden mit 15 cm^3 einer frisch bereiteten, gesättigten Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung und 9 cm^3 Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr zehn Stunden im Wasserbad auf 52—55° erhitzt. Das hierauf durch Eingießen in Wasser erhaltene Gemenge schüttelten wir mit einer Mischung von Äther und Azeton aus. Die so bereitete, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknete Lösung hinterließ nach dem Verjagen des Lösungsmittels auf dem Wasserbad einen Rückstand, der bei der Destillation eine unter 10 mm zwischen 237 und 240° übergehende Fraktion lieferte. Sie ergab, aus Alkohol, Eisessig oder Ligroin gereinigt, nadelförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 74—77°.

0·1308 g Substanz gaben 0·4005 g CO_2 und 0·0721 g H_2O .

Ber. für $C_{22}H_{20}O_2$: C 83·50, H 6·38%.

Gef.: C 83·51, H 6·17%.

2,6-Dibenzylphenol (II).

2 g Dibenzylphenylazetat wurden mit einer Lösung von 24 g Kaliumhydroxyd und 80 cm^3 absolutem Alkohol ungefähr fünf Stunden unter Rückfluß gekocht. Aus der hierauf mit Wasser verdünnten und vom Alkohol befreiten Lösung trennten wir durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Äther das Phenol ab. Die durch geglühtes Natriumsulfat getrocknete Lösung hinterließ nach dem Abdampfen des Lösungsmittels einen öligen Rückstand, der unter 10 mm Druck bei 235—238° übergang. Nach mehrfacher Destillation erstarrte der Körper beim Anreiben.

3·220 mg Substanz gaben 10·289 mg CO_2 und 1·985 mg H_2O .

Ber. für $C_{20}H_{18}O$: C 87·55, H 6·62%.

Gef.: C 87·15, H 6·90%.

2,6-Dibenzyl-2,6-dibromzyklohexanon (IV).

Wenn das wie bei der Darstellung des 2,6-Dibenzylphenylazetats beschickte Einschmelzrohr auf eine 40° nicht übersteigende Temperatur 8—10 Stunden im Wasserbad erhitzt wurde, trat nicht, wie dort beschrieben, Lösung ein, sondern der Rohrinhalt durchsetzte sich mit farblosen Kristallen. Diese ergaben, nach dem Absaugen und Nachwaschen mit Chloroform aus letzterem umgelöst, farblose Kristalle, die bei 139—141° schmolzen.

3·670 mg Substanz gaben 7·469 mg CO₂ und 1·575 mg H₂O

4·384 mg „ „ 3·756 mg AgBr.

Ber. für C₂₀H₂₀OBr₂: C 55·05, H 4·73, Br 36·67%.

Gef.: C 55·50, H 4·80, Br 36·46%.

2,6-Dibenzyl-4-bromphenol (V).

Zu einer Lösung von 2 g Dibenzylphenol in 5 cm³ Eisessig ließen wir unter Kühlung tropfenweise 4 cm³ einer aus 6 g Brom und 20 cm³ Eisessig hergestellten Mischung hinzuzufießen. Unter Entwicklung von Bromwasserstoff fiel sofort das kristallisierte Substitutionsprodukt aus, das, am nächsten Tag abgesaugt, aus Eisessig umgelöst, Blättchen vom Schmelzpunkt 74—77° lieferte.

3·205 mg Substanz gaben 7·994 mg CO₂ und 1·374 mg H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₇OBr: C 67·98, H 4·85%.

Gef.: C 68·02, H 4·80%.

3,5-Dibenzyl-4-oxo-4'-nitroazobenzol (VI).

Zu einer Aufschlammung von 0·6 g *p*-Nitronitrosaminnatrium in 25 cm³ absolutem Alkohol ließen wir unter Umrühren und Eiskühlung tropfenweise die Lösung des Natriumsalzes von 1 g reinem Dibenzylphenol in 25 cm³ absolutem Alkohol hinzuzufießen und setzten zur Vervollständigung der Reaktion das Rühren noch drei Stunden fort. Unter Zusatz von Eis und gleichzeitiger Eiskühlung säuerten wir hierauf das Gemenge tropfenweise mit verdünnter Salzsäure an. War das Dibenzylphenol vollkommen rein, so fiel der Farbstoff beim Verdünnen der Lösung mit Wasser stets fest aus. Wenn sich aber dabei ein öliges Produkt abschied, extrahierten wir mit Äther und trockneten die Lösung mit Natriumsulfat. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene Rückstand oder die vorerwähnte feste Ausscheidung ergab beim Umkristallisieren aus Alkohol rote Blättchen, die sich von 169—171° verflüssigten.

3·191 mg Substanz gaben 8·679 mg CO₂ und 1·434 mg H₂O

4·082 mg „ „ 0·3724 cm³ N bei 22° und 746 mm.

Ber. für C₂₆H₂₁O₃N₃: C 73·72, H 5·00, N 9·93%.

Gef.: C 74·18, H 5·03, N 10·36%.

Darstellung des Dibenzylidenzyklohexanons.

In eine Auflösung von 10 *g* Zylohexanon und 20 *g* Benzaldehyd in 10 *cm*³ absolutem Alkohol wurde trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Bald begann die Abscheidung des Dibenzylidenzyklohexanons und war nach ungefähr einer Stunde beendet. Der scharf abgesaugte Niederschlag ergab, aus Eisessig umgelöst, die bekannten Kristalle vom Schmelzpunkt 116—118°.

Darstellung der Verbindung C₃₃H₃₀O (VII).

4 *g* käufliches Zylohexanon wurden mit der gleichen Gewichtsmenge Benzaldehyd und 24 *cm*³ einer aus 6 *g* Kaliumhydroxyd und 100 *cm*³ absolutem Alkohol bereiteten Lösung vermischt, wobei sogleich das Reaktionsprodukt ausfiel. Am nächsten Tag digerierten wir das Gemenge mit Wasser und gossen die überstehende Flüssigkeit von der abgeschiedenen organischen Substanz ab. Zur weiteren Reinigung war es notwendig, den gleichen Prozeß mehrmals zu wiederholen. Das so vorbehandelte Produkt kristallisierte aus einer Eisessig-Benzol-Lösung in weißen Nadeln, die von 172—175° schmolzen.

0·1129 *mg* Substanz gaben 0·3707 *g* CO₂ und 0·0690 *g* H₂O.

Ber. für C₃₃H₃₀O: C 89·54, H 6·84 %.

Gef: C 89·55, H 6·84 %.