

# Reaktionen des 2,2-Dimethylecyclohexadienons, 2. Mitt.<sup>1</sup>

Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid

Von

H. Budzikiewicz und H. Janda

Aus dem Organisch-chemischen Universitätsinstitut, Wien

(Eingegangen am 3. Oktober 1960)

Es wird gezeigt, daß 2,2-Dimethylecyclohexadienon (I) in gleicher Weise wie die o-Chinolacetate mit Phenylmagnesiumbromid unter praktisch ausschließlicher 1,4-Addition reagiert. Das Reaktionsprodukt ist das 2,2-Dimethyl-5-phenylcyclohexen-(3)-on-(1) (IIc). Es ergibt sich also der erwartete Unterschied von I gegen die o-Chinolacetate, da bei diesen, verbunden mit der 1,4-Addition der Grignardverbindung, Essigsäureabspaltung zum aromatischen System zurückführt.

In der ersten Arbeit dieser Reihe<sup>1</sup> haben wir die Absicht angekündigt, am 2,2-Dimethylecyclohexadienon als Modellsubstanz Reaktionen zu untersuchen, die bereits an o-Chinolacetaten und o-Chinondiacetaten durchgeführt worden sind, um an einem System, welches Aromatisierungsreaktionen wesentlich schwerer zugänglich ist als die Chinolacetate, die primären Reaktionsprodukte eines Cyclohexadienons feststellen zu können. In dieser Arbeit befassen wir uns mit der Einwirkung von Grignard-Reagens auf 2,2-Dimethylecyclohexadienon.

Bei den o-Chinolacetaten wurden bei dieser Reaktion folgende Ergebnisse erhalten:

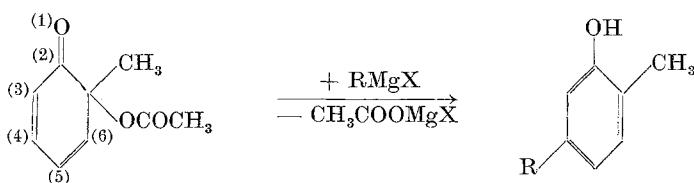
1. Die Hauptreaktion ist im allgemeinen eine 1,4-Addition<sup>2, 3</sup> des Reagens an das konjugierte Carbonylsystem des o-Chinolacetates. Hiermit verbunden tritt Abspaltung des Acetoxyrestes und damit Aromatisierung ein<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> 1. Mitt.: F. Wessely, H. Budzikiewicz und H. Janda, Mh. Chem. **91**, 456 (1960).

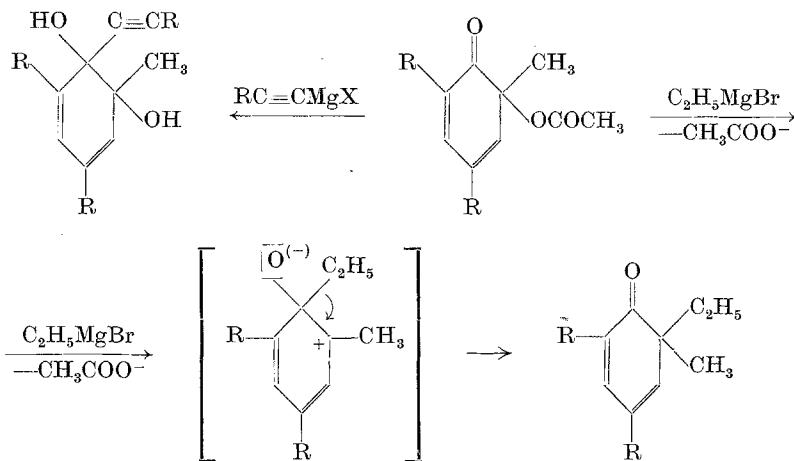
<sup>2</sup> F. Wessely, L. Holzer und H. Vilcsek, Mh. Chem. **83**, 1253 (1952).

<sup>3</sup> F. Wessely, L. Holzer, F. Langer, E. Schinzel und H. Vilcsek, Mh. Chem. **86**, 831 (1955).

<sup>4</sup> O. Polansky, E. Schinzel und F. Wessely, Mh. Chem. **87**, 24 (1956).



2. Neben der 1,4-Addition tritt auch 1,2-Addition auf. Der Prozentsatz an gebildetem 1,2-Additionsprodukt hängt sowohl von der Art des Chinol-acetates als auch von der des Reagens ab<sup>3, 5, 6</sup>. Es entstehen hiebei entweder stabile Diole (bei Acetylengrignard<sup>5, 6</sup>) oder es tritt sofort *Wagner*-Umlagerung zu einem Cyclohexadienon ein (bei Alkyl- und Arylgrignard<sup>3</sup>), das dann noch ein weiteres Mol Reagens anlagert (s. u.).



3. Bei blockierter 4-Stellung des konjuguierten Carbonylsystems kommt es neben einer 1,2-Addition zusätzlich zur 1,6-Addition<sup>7</sup>.

4. Zink-organische Verbindungen addieren sich ebenfalls in 1,4-Stellung<sup>8</sup>.

Die o-Chinondiacetate verhalten sich im Prinzip gleich, doch läuft hier noch eine Reihe anderer Folge- und Nebenreaktionen ab, so daß man mit einem sehr komplizierten Reaktionsgemisch zu rechnen hat<sup>9, 10</sup>.

Das Bild, das sich bei der Durchsicht der Literatur bezüglich 2,2-Dialkyl- bzw. 2-alkyl-2-aryl-substituierter Cyclohexadienone bietet, ist auch nicht sehr einheitlich.

<sup>5</sup> F. Wessely und E. Zbiral, Ann. Chem. **605**, 98 (1957).

<sup>6</sup> F. Wessely, E. Zbiral und E. Lahrmann, Chem. Ber. **92**, 2141 (1959).

<sup>7</sup> Hierüber soll in Kürze berichtet werden.

<sup>8</sup> A. Siegel und H. Keckeis, Mh. Chem. **84**, 910 (1953).

<sup>9</sup> F. Wessely und J. Kotlan, Mh. Chem. **84**, 124 (1953).

<sup>10</sup> W. Mettesics, E. Schinzel, H. Vilcek und F. Wessely, Mh. Chem. **88**, 1069 (1957).

Während in der p-Reihe ausschließlich 1,2-Addition beobachtet wurde (vgl. z. B.<sup>11, 12, 13</sup>), was mit den Ergebnissen bei p-Chinolen und ihren Acetaten übereinstimmt<sup>14, 15</sup>, liegen bei den o-Verbindungen die Verhältnisse etwas komplizierter:

a) Für das von ihm untersuchte 2-Methyl-2-dichlormethylecyclohexadienon nimmt K. Auwers 1,4-Addition von Methylmagnesiumhalogenid an. Dies wird durch eine Reihe von Umlagerungsreaktionen der erhaltenen hydroaromatischen Verbindungen gestützt<sup>16</sup>.

b) 2,2,4,6-Tetramethylcyclohexadienon wurde einer Reformatski-Reaktion unterworfen, die einen etwas undurchsichtigen Verlauf zeigte<sup>17</sup>.

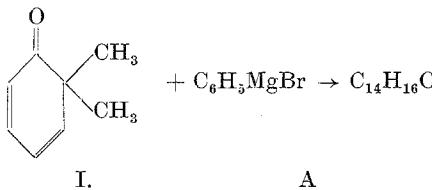
c) 2,4,6-Trimethyl-2-phenylcyclohexadienon gibt mit Phenylmagnesiumbromid in der Hauptsache 1,4-Addition, daneben auch in geringer Menge 1,2-Addition. Die Konstitution des 1,4-Additionsproduktes wurde auf Grund von spektroskopischen Daten und durch Umlagerungsreaktionen gesichert<sup>3</sup>.

d) Das Verhalten des 2,4,6-Trimethyl-2-äthylecyclohexadienons, dessen Auftreten als Zwischenprodukt bei der Addition von Äthylmagnesiumbromid an Mesityl-p- und -o-chinolacetat als sehr wahrscheinlich angenommen wird, ist noch nicht genügend untersucht worden<sup>3</sup>.

e) Verbindungen vom Typus eines Cyclohexen-(2)-ons, die man noch zum Vergleich heranziehen könnte, zeigen mit Grignard-Reagens 1,2-Addition<sup>18, 19</sup>. Nur bei Zusatz von Metallhalogeniden zum Reaktionsgemisch tritt 1,4-Addition bzw. eine Reihe anderer Reaktionen auf<sup>19</sup>.

f) Das eventuelle Auftreten einer 1,6-Addition ist auch a priori nicht auszuschließen, da, wie die erste Arbeit dieser Reihe gezeigt hat, Cyclohexadienone sehr wohl dazu befähigt sind<sup>1</sup>.

Es war daher von Interesse zu prüfen, wie das einfachste Dienon, das 2,2-Dimethylcyclohexadienon (I), bei dem die Beeinflussung durch die  $\text{CHCl}_2$ -Gruppe (vgl. oben unter a) bzw. die zusätzlichen Substitu-



<sup>11</sup> K. Auwers, Ann. Chem. **352**, 219 (1906).

<sup>12</sup> K. Auwers und W. Jülicher, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 2167 (1922).

<sup>13</sup> M. S. Newman, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 6454 (1959).

<sup>14</sup> F. Wessely, L. Holzer und H. Vilcsék, Mh. Chem. **84**, 655 (1953).

<sup>15</sup> E. Schinzel und F. Wessely, Mh. Chem. **86**, 912 (1955).

<sup>16</sup> K. Auwers und M. Hessenland, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1790 (1908).

<sup>17</sup> J. Schmitt, Ann. Chem. **547**, 256 (1941).

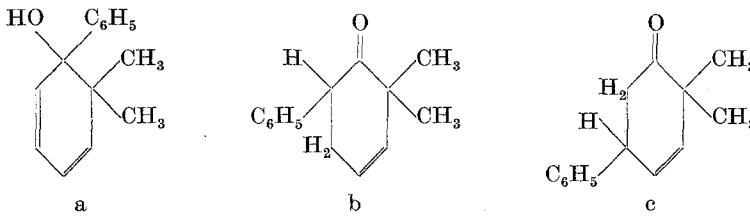
<sup>18</sup> J. P. Ferrin, T. B. Tom, N. L. Koslin, K. W. Greenlee, J. M. Derfer und C. E. Boord, J. Org. Chem. **19**, 923 (1954).

<sup>19</sup> M. S. Kharasch und P. O. Tauney, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2308 (1941); G. Büchi, O. Jeger und L. Ruzicka, Helv. chim. acta **31**, 241 (1948); U. Steiner und H. Schinzel, Helv. chim. acta **34**, 1508 (1951).

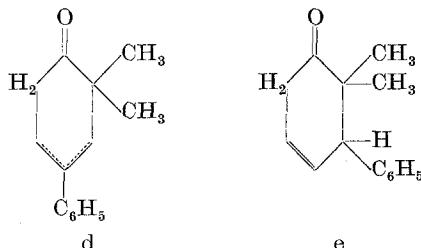
enten (vgl. S. 1045 unter b—e) wegfällt, mit Phenylmagnesiumbromid reagieren würde.

Setzt man I mit einem geringen Überschuß von Phenylmagnesiumbromid um, so erhält man in etwa 60% Ausbeute (ein Teil des eingesetzten Dienons geht immer durch Dimerisierung verloren) ein hellgelbes Öl (A). Die Analyse, die zur Formel  $C_{14}H_{16}O$  führt, deutet auf die Anlagerung von einem Mol *Grignard*-Reagens an ein Mol Dienon, der Hydrierwert auf das Vorliegen einer aliphatischen Doppelbindung hin. Das IR-Spektrum des Reaktionsproduktes zeigt eine Carbonylgruppe, die sich zur  $C=C$ -Bindung nicht in Konjugation befindet (1714 K). Für das Vorliegen einer CO-Gruppe spricht auch die Bildung eines Oxims sowie eines Dinitrophenylhydrazons und die Tatsache, daß A aus dem *Girard*-P-Derivat wieder unverändert zurückgewonnen werden kann. Der Test auf aktive Methylengruppen nach *Feigl*<sup>20</sup> verläuft positiv.

Der oxydative Abbau des Reaktionsproduktes mit alkalischer Permanganatlösung ergab Dimethylmalonsäure und Benzoësäure. Die Bildung von Benzoësäure war zu erwarten, Dimethylmalonsäure konnte aber nur entstehen, wenn benachbart zur 2,2-Dimethylgruppierung des Additionsproduktes (A) je ein unsubstituiertes C-Atom vorhanden ist. Dies schließt eine 1,6-Addition an das konjugierte Carbonylsystem von I aus.



II.

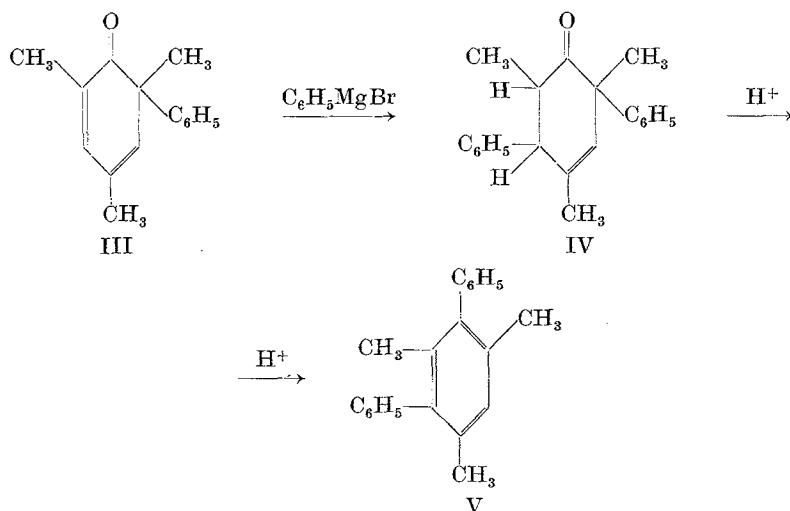


Auf Grund der bisher angeführten Ergebnisse lassen sich somit für das Additionsprodukt A folgende Strukturen ausschließen: IIa ist im Widerspruch mit der Tatsache, daß eine Ketogruppe vorhanden ist und

<sup>20</sup> F. Feigl, Tüpfelanalyse, Org. Teil (Akad. Verlagsges., Frankfurt a. M. 1960), S. 305.

die Hydroxylgruppe fehlt, II b, daß der *Feigl*-Test auf aktive  $\text{CH}_2$ -Gruppen positiv ist, und II e, daß sich unter den Oxydationsprodukten Dimethylmalonsäure (s. o.) findet.

Weitere denkbare Formulierungen mit konjugierter CO-Gruppe sind auf Grund des IR-Spektrums ebenfalls auszuschließen. Es steht somit nur mehr II c und II d zur Diskussion. Der Versuch, A durch Säurekatalyse in das aromatische System umzulagern, wie es bei dem aus 2,4,6-Trimethyl-2-phenylcyclohexadienon (III) durch 1,4-Addition von Phenylmagnesiumbromid entstandenen IV zu V gelang, schlug fehl, was wohl auf die bedeutend geringere Beweglichkeit des Methyl- gegenüber dem Phenylrest zurückzuführen ist.

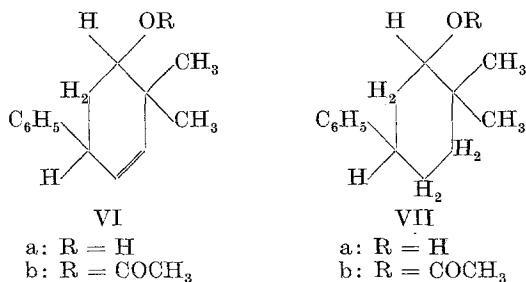


Auch Reduktion der Ketogruppe von A mit  $\text{LiAlH}_4$  zu einem sekundären Alkohol (VI a) und nachfolgende Dehydrierung mit Pd-Kohle führte nicht zu einem V analogen Produkt, sondern unter Eliminierung einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe zu dem 4-Methylbiphenyl, das durch Mischschmp. mit einem authentischen Präparat identifiziert werden konnte. Eine derartige Eliminierung von Methylgruppen bei Dehydrogenierungen ist in der Literatur beschrieben<sup>21</sup>. Da sich im 4-Methylbiphenyl der Phenylrest und die Methylgruppe in p-Stellung zueinander befinden, ist für A die Formel II c bereits sehr wahrscheinlich.

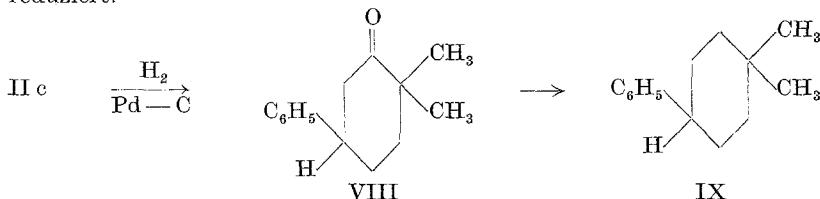
VI a geht beim Behandeln mit Acetanhydrid-Acetylchlorid in sein Acetat VII b über, das sich glatt zu dem entsprechenden Cyclohexanderivat VII b aushydrieren läßt. VII b erhält man auch durch Hydrieren von VI a und nachfolgendes Acetylieren, so daß eine eventuelle Umlagerung von VI a bei der Behandlung mit Acetanhydrid-Acetylchlorid ausgeschlossen werden kann.

<sup>21</sup> R. P. Linstead und S. L. S. Thomas, J. Chem. Soc. [London] **1940**, 1127.

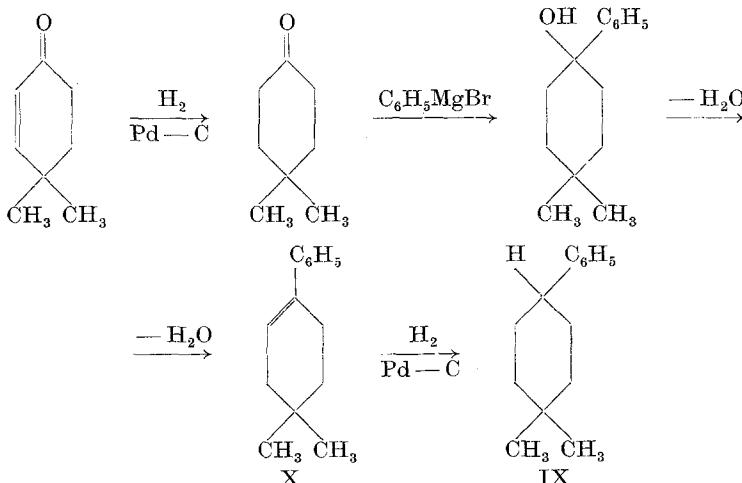
Zum endgültigen Konstitutionsbeweis von A wählten wir schließlich noch folgenden Weg: Es wurde die aliphatische Doppelbindung in IIc



aushydriert und hierauf das so erhaltene Cyclohexanonderivat (VIII) nach *Huang-Minlon*<sup>21a</sup> zu einem 1,1-Dimethyl-4-phenylcyclohexan (IX) reduziert.



Ein Vergleichspräparat stellten wir auf dem durch die folgende Formelreihe angegebenen Weg, ausgehend vom 4,4-Dimethylcyclohexenon<sup>22</sup>, dar. Die Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Verbindungen (IX) wurde durch Vergleich der IR-Spektren erwiesen.



<sup>21a</sup> *Huang Minlon*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2487 (1946).

<sup>22</sup> *W. Franke* und *J. Bueren*, DBP 833 645 (1952), Chem. Abstr. **47**, 2205a (1953).

Über die Einwirkung von Phenyllithium auf das 2,2-Dimethylcyclohexadienon, die einen anderen Verlauf nimmt, soll gesondert berichtet werden.

Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, mit dessen Unterstützung diese Arbeit entstanden ist, sind wir für seine wertvollen Anregungen und sein stetes Interesse zu besonderem Dank verpflichtet.

### Experimenteller Teil

#### 1. Darstellung von *A* (*IIc*):

Zu 0,3 Mol Phenylmagnesiumbromid in 100 ml absol. Äther ließen wir 7,37 g 2,2-Dimethylcyclohexadienon (*I*) (0,06 Mol) (frisch dargestellt aus Cyclopentadien<sup>23</sup>), in 50 ml absol. Äther gelöst, unter Rühren zutropfen. Dabei trat Selbsterwärmung auf. Nach 10 Min. Kochen unter Rückfluß und 10stdg. Stehen des Gemisches war noch überschüssiges *Grignard*-reagens vorhanden (Test nach *Gilman*<sup>24</sup> positiv). Hierauf wurde mit Eis-Ammonchloridlösung zersetzt und mit verd. HCl angesäuert. Die durch Ausäthern erhaltene Lösung wurde mit NaCl getrocknet und der Äther abdestilliert. Aus dem Rückstand erhielten wir nach Abtrennung des Biphenyls durch Destillation bei 0,4 Torr im Kugelrohr (Badtemp. 115—120°) in 65% Ausb. *IIc* als hellgelbes Öl;  $n_D^{20} = 1,5550$ .



Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon von *IIc* schmolz bei 154—155° (aus Methanol).



Das *Oxim* von *IIc* wurde analog zur Vorschrift von *F. M. Beringer* und *I. Ugelow*<sup>25</sup> dargestellt und hat einen Schmp. 110—111° (aus Methanol).



#### 2. Kaliumpermanganatoxydation von *IIc*:

*IIc* wurde mit einer wässr. Lösung von KMnO<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, überschüssiges KMnO<sub>4</sub> mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zerstört, die Lösung mit HCl angesäuert und mit Äther extrahiert. In dem Ätherrückstand ließen sich papierchromatographisch Dimethylmalonsäure und Benzoesäure nachweisen. Nach präparativer Trennung durch Vakuumsublimation konnten die beiden Säuren auch noch durch Mischschmp. mit authentischen Präparaten identifiziert werden.

#### 3. Darstellung von *VIA*:

Zu 0,45 g LiAlH<sub>4</sub> in 80 ml absol. Äther wurden unter Rühren 1,96 g *IIc*, in wenig absol. Äther gelöst, zugetropft. Dabei trat starke Selbsterwärmung auf. Es wurde 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, das überschüssige LiAlH<sub>4</sub> mittels Essigester entfernt, das Reaktionsgemisch mit NH<sub>4</sub>Cl-Lösung zersetzt und mit verd. HCl angesäuert. Nach der Extraktion mit Äther wurde

<sup>23</sup> *K. Alder, F. H. Flock und H. Lessenich*, Chem. Ber. **90**, 1709 (1957).

<sup>24</sup> *H. Gilman und F. Schulze*, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 2002 (1925).

<sup>25</sup> *F. M. Beringer und I. Ugelow*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2635 (1953).

mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand kristallisierte spontan (VIa). Schmp. (aus Äther-Methanol) 68—69°. Ausb. 100%.

Die Verbindung erwies sich als sehr hygroskopisch.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$ . Ber. C 83,1, H 9,0. Gef. C 82,9, H 9,9.

*4. Hydrierung von VIa:*

VIa wurde in Äthanol mit 10proz. Pd—C hydriert und lieferte unter Aufnahme von 1 Mol  $\text{H}_2$  VIIa. Schmp. 82°.

*5. Acetylierung von VIa:*

VIa lieferte bei 2stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid und Acetylchlorid die entsprechende Acetylverbindung (VIb). Schmp. (aus Petroläther) 33—34°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2$ . Ber. C 78,7, H 8,3. Gef. C 78,9, H 8,3.

Das IR-Spektrum zeigt Banden bei 1740 K und 1235 K, die einem Ester zugeordnet werden können.

*6. Hydrierung von VIb:*

VIb lieferte bei der Hydrierung in Äthanol mit 10proz. Pd—C unter Aufnahme von 1 Mol  $\text{H}_2$  eine Verbindung vom Schmp. 44° (VIIb), die sich als mit dem Acetylierungsprodukt von VIIa identisch erwies.

*7. Bildung von p-Methylbiphenyl aus VIa:*

VIa ergab bei 64stdg. Erhitzen mit 10proz. Pd—C auf 300° und nachfolgender Dest. bei 0,1 Torr (Badtemp. 130°) Kristalle vom Schmp. 44—46° (aus Äther), deren Mischschmp. mit einem nach Gomberg und Bachmann<sup>26</sup> hergestellten p-Methylbiphenyl keine Depression zeigte.

*8. Darstellung von VIII:*

IIc wurde in Äthanol mit 10proz. Pd—C hydriert. Die Destillation bei 0,5 Torr (120° Badtemp.) ergab VIII als farbloses Öl. Sein 2,4-Dinitrophenylhydrazon hatte einen Schmp. von 151—152° (aus Methanol).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$ . Ber. N 14,7. Gef. N. 14,8.

*9. Darstellung von IX:*

0,68 g VIII wurden nach Huang Minlon<sup>21a</sup> reduziert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde IX durch Kugelrohrdestillation bei 0,05 Torr (Badtemp. 75°) als farbloses Öl erhalten.

*10. Vergleichssynthese von IX:*

4,4-Dimethylcyclohexen-(2)-on-(1)<sup>22</sup> wurde durch katalyt. Hydrierung in 4,4-Dimethylcyclohexanon übergeführt.

Zu 0,06 Mol Phenylmagnesiumbromid in absol. Äther wurden unter Röhren 0,02 Mol 4,4-Dimethylcyclohexanon, in absol. Äther gelöst, zugeropft. Dabei trat starke Selbsterwärmung auf. Nach 3 stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde mit Ammonchlorid zersetzt und wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 1,75 g *Carbinol*.

<sup>26</sup> M. Gomberg und J. C. Pernert, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 1372 (1926).

0,82 g *Carbinol* wurden zur Wasserabspaltung mit Acetylchlorid und Acetanhydrid 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen auf Eis gegossen. Nach 2stdg. Stehen wurde ausgeäthert, der Ätherauszug mit Wasser, Bicarbonat und Wasser gewaschen, und mit NaCl getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers lieferte der Rückstand bei der Destillation bei 0,01 Torr (Badtemp. 90°) 400 mg X, das bei der katalyt. Hydrierung mit 10proz. Pd—C in Äthanol eine farblose Flüssigkeit lieferte. Das IR-Spektrum bestätigte die Identität dieser Verbindung mit IX.

Die Analysen wurden im Mikrolaboratorium des Organisch-chemischen Instituts von Herrn *H. Bieler* ausgeführt. Die IR-Spektren wurden von Herrn Dr. *J. Derkosc* auf einem IR-Spektrophotometer (Perkin-Elmer, Modell 21) aufgenommen und interpretiert. Der Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich, und ihrer Wiener Vertretung danken wir für die Überlassung von Dicyclopentadien.