

## Synthese von 3,3-Dialkyl-2-phenylacetylcyclopentanonen

Von

Karl Eichinger

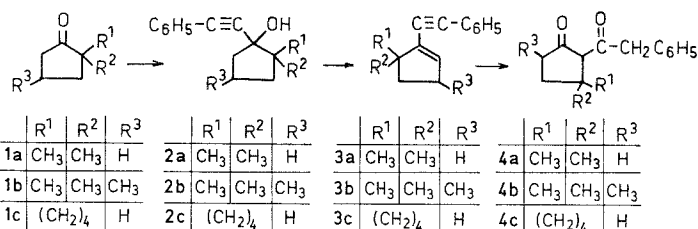
Abteilung für Analytische Chemie, Institut für Organische Chemie,  
Technische Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 8. Februar 1977)

### *Synthesis of 3,3-Dialkyl-2-phenylacetylcyclopentanones*

Syntheses of 3,3-dialkyl-2-phenylacetylcyclopentanones starting from 2,2-disubstituted cyclopentanones are described.

In der Umsetzung der 2,2-dialkylsubstituierten Cyclopentanone **1 a**, **1 b** bzw. **1 c** mit Phenylethynylmagnesiumbromid, Dehydratisierung der entstandenen *tert.* Acetylenalkohole und Reaktion der so erhaltenen Enine **3 a**, **3 b** bzw. **3 c** mit  $\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$  zu den entsprechenden 1,3-Diketonen **4 a**, **4 b** und **4 c** konnte ein einfacher Syntheseweg gefunden werden, welcher gegenüber der Enamin-acylierungsmethode, die von in Stellung 3 substituierten Cyclopentanonen ausgeht und die beiden möglichen isomeren Acylcyclopentanone liefert (Lit.<sup>1, 2</sup>), den Vorzug hat, isomerenfreie Produkte zu liefern und von einfach darstellbaren Ausgangsmaterialien auszugehen. Eine Verkürzung der beschriebenen Arbeitsweise, durch die praktisch gleiche Ausbeuten an 1,3-Diketonen erhalten wurden, ergab sich im Verzicht auf Reindarstellung der *tert.* Acetylenalkohole 2: Dehydratisierung der Rohprodukte aus den Grignardreaktionen mit **1 a**, **1 b** und **1 c** führt zu den Eninen **3 a**, **3 b** und **3 c** unter gleichen Bedingungen wie für die reinisolierten Acetylenalkohole.



### Experimenteller Teil

#### 2,2-Dimethyl-1-phenylethinylcyclopentanol (2 a)

Zu einer Grignardlösung aus 0,55 g Mg und 2,5 g C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br in 50 ml absol. Äther wurden 2,7 g Phenylacetylen zugetropft, 3 Stdn. gekocht, bei Raumtemp. 2,2 g 2,2-Dimethylcyclopentanon (Lit.<sup>3</sup>) zugefügt und 16 Stdn. gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung 4,0 g farbloses Öl, Sdp.<sub>0,001</sub> 95—100° (Kugelrohr).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 84,07, H 8,47. Gef. C 84,23, H 8,61.

IR:  $\nu = 3440$  (sehr breit), 3060, 2960, 2870, 2220 (sehr schwach), 1600, 1490, 1440, 1365, 1130, 1070, 990, 975, 760, 690 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 7,6-7,1$  (M, 5 H, ar-H), 2,4—1,3 [M, 6 H, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 2,15 (S, 1 H, OH, D<sub>2</sub>C-tauschbar), 1,10 (S, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1,03 (S, 3 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

3,5-Dinitro-benzoat von 2 a: aus EtOH farblose Kristalle, Schmp. 190—195° (Zers.).

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 64,70, H 4,94, N 6,86.  
Gef. C 64,41, H 5,07, N 6,80.

#### Epimerengemisch von 1-Phenylethynyl-2,2,4-trimethylcyclopentanol (2 b)

Ansatz: 7,9 g C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br, 1,8 g Mg, 9,9 g Phenylacetylen, 6,1 g 2,2,4-Trimethylcyclopentanon\* (Lit.<sup>4</sup>). Ausb. 9,5 g, Sdp.<sub>0,001</sub> 100—105° (Kugelrohr).

#### 1-Phenylethynyl-spiro[4.4]nonan-1-ol (2 c)

Ansatz: 4,9 g Mg, 21,8 g C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br, 30,6 g Phenylacetylen, 22,5 g Spiro-[4.4]nonan-1-on (Lit.<sup>5</sup>). Ausb. 36,5 g farbloses Öl, Sdp.<sub>0,004</sub> 120—125° (Kugelrohr).

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 84,96, H 8,39. Gef. C 84,97, H 8,22.

IR:  $\nu = 3425$  (sehr breit), 3060, 2950, 2870, 2215 (sehr schwach), 1600, 1490, 1440, 755, 690 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 7,8-7,2$  (M, 5 H, ar-H), 2,7—1,3 [M, 14 H, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> und (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>], 2,10 (S, 1 H, OH, D<sub>2</sub>O-tauschbar) ppm.

3,5-Dinitro-benzoat von 2 c: aus Cyclohexan—Benzol (5 : 1, V : V) farblose Kristalle, Schmp. 185—190° (Zers.).

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 66,35, H 5,10, N 6,45.  
Gef. C 66,15, H 5,07, N 6,58.

#### 5,5-Dimethyl-1-phenylethinylcyclopenten (3 a)

Zu 4,0 g 2 a, in 20 ml absol. Pyridin, wurden 5,7 g POCl<sub>3</sub> in 20 ml absol. Pyridin getropft und 4 Stdn. auf dem sied. Wasserbad erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung 3,1 g farbloses Öl, Sdp.<sub>0,001</sub> 70—75° (Kugelrohr).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 91,78, H 8,22. Gef. C 91,63, H 8,28.

IR:  $\nu = 3060, 3040, 2960, 2870, 2200, 1600, 755, 690$  cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 7,6-7,1$  (M, 5 H, ar-H), 6,00 (T, 1 H, J = 3 Hz, C=CHCH<sub>2</sub>), 2,6—2,1 (M, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2,0—1,4 (M, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1,15 (S, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>) ppm.

\* Für die kostenlose Überlassung von 100 ml eines Gemisches von 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylcyclopentanon wird der Fa. VEBA-Chemie, Gelsenkirchen-Buer herzlich gedankt.

*1-Phenylethinyll-3,5,5-trimethylcyclopenten (3 b)*

Ansatz: 9,0 g **2 b**, 15 g POCl<sub>3</sub>, 100 ml absol. Pyridin. Ausb. 7,4 g schwach gelbliches Öl, Sdp.<sub>0,05</sub> 100—110° (Kugelrohr).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 91,37, H 8,63. Gef. C 91,40, H 8,75.

IR:  $\nu = 3050, 2960, 2935, 2870, 2210, 1600, 1490, 1445, 760, 690 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 7,7\text{--}7,1$  (*M*, 5 H, ar-H), 8,85 (*D*, 1 H, *J* = 3 Hz, C=CHCH), 3,1—2,4 (*M*, 1 H, =CHCHCH<sub>2</sub>), 2,2—1,3 (*M*, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1,2—1,0 (9 H, überlagerte Signale der 3 CH<sub>3</sub>) ppm.

*1-Phenylethinyll-spiro[4.4]non-1-en (3 c)*

Ansatz: 35,0 g **2 c**, 31 g POCl<sub>3</sub>, 130 ml absol. Pyridin. Ausb. 25,8 g schwach gelbliches Öl, Sdp.<sub>0,04</sub> 110—120° (Kugelrohr).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 91,84, H 8,16. Gef. C 91,70, H 8,32.

IR:  $\nu = 3060, 2950, 2860, 2205$  (sehr schwach), 1600, 1490, 1445, 760, 690 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 7,6\text{--}7,0$  (*M*, 5 H, ar-H), 6,00 (*T*, 1 H, C=CHCH<sub>2</sub>), 2,5—0,8 [*M*, 12 H, (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] ppm.

*3,3-Dimethyl-2-phenylacetyl-cyclopentanon (4 a)*

Zu einer kräftig gerührten Suspension von 4,4 g **3 a** in 50 ml 98proz. HCOOH wurden bei 32—35° binnen 2 Stdn. 2,3 ml 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zuge- tropft und nach völligem Verbrauch des Peroxides 4 Stdn. auf 60—70° erwärmt, 18 Stdn. bei Raumtemp. belassen, im Vak. eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen, mit gesätt. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung von Säuren befreit, **4 a** durch Extraktion mit eiskalter 2*N*-NaOH abgetrennt und wie üblich isoliert. 2,1 g gelbliches Öl, Sdp.<sub>0,005</sub> 80—90° (Kugelrohr).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 78,23, H 7,88. Gef. C 77,95, H 8,03.

IR:  $\nu =$  etwa 3400 (sehr breit), 3100, 2950, 2870, 1740, 1700, 1635, 1610, 1600, 1365, 1230, 720, 700 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 14,8$  (*S*, etwa ½ H, COC=COH, D<sub>2</sub>O-tauschbar), 7,30 (*S*, 5 H, ar-H), 3,75, 3,62, 3,28 (3 *S*, zusammen 5/2 H, COCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, =COHCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, COCHCO), 2,6—1,4 [*M*, 4 H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 1,25 (*S*, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1,04 (*S*, 3 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

*Phenylmethyl-[5,5-dimethyl-2-(4-nitrophenylhydrazono)]-cyclopentyl-keton* aus **4 a**: aus EtOH gelbe Nadeln, Schmp. 165,5—167°. (*Konstitutionsbeweis* durch IR, Carbonylbande bei 1690 cm<sup>-1</sup>).

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 69,02, H 6,34, N 11,50.

Gef. C 68,95, H 6,34, N 11,46.

IR:  $\nu = 3280, 3030, 2960, 1690, 1600, 1330, 1270, 1110 \text{ cm}^{-1}$ .

*3,3,5-Trimethyl-2-phenylacetyl-cyclopentanon (4 b)*

Ansatz: 6,2 g **3 b**, 30 ml 98proz. HCOOH, 3,0 ml 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ausb. 2,8 g gelbliches Öl, Sdp.<sub>0,005</sub> 90—100° (Kugelrohr).

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 78,65, H 8,25. Gef. C 78,75, H 8,35.

IR:  $\nu =$  etwa 3400 (sehr breit), 3030, 2960, 2870, 1740, 1700, 1640, 1600, 1450, 1370, 1170, 705 cm<sup>-1</sup>.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 14,6$  (*S*, etwa  $\frac{1}{2}$  H,  $\text{COC}=\text{COH}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ -tauschbar), 7,22 (*S*, 5 H, ar-H), 3,74, 3,62, 3,25 (3 *S*, zusammen  $\frac{5}{2}$  H,  $\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $=\text{COHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{COCHCO}$ ), 2,7—1,4 (*M*, 3 H,  $\text{CH}_3\text{CHCH}_2$  und  $\text{CH}_3\text{CHCH}_2$ ), 1,32 (*S*, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1,19 (*S*, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1,05 (*S*, 3 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

*1-Phenylacetyl-spiro[4.4]nonan-2-on (4 c)*

Ansatz: 27,0 g **3 c**, 200 ml 98proz.  $\text{HCOOH}$ , 14,0 ml 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ausb. 11,7 g gelbliches Öl, Sdp.<sub>0,005</sub> 130—140° (Kugelrohr).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$ . Ber. C 79,65, H 7,86. Gef. C 79,43, H 7,87.

IR:  $\nu =$  etwa 3400 (sehr breit), 3030, 2950, 2870, 1740, 1700, 1635, 1600, 1450, 1225, 705  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 14,8$  (*S*, etwa  $\frac{1}{3}$  H,  $\text{COC}=\text{COH}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ -tauschbar), 7,13 (*S*, 5 H, ar-H), 3,67, 3,50, 3,28 (3 *S*, zusammen etwa  $\frac{8}{3}$  H,  $\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $=\text{COHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{COCHCO}$ ), 2,5—1,2 [*M*, 12 H,  $(\text{CH}_2)_6$ ] ppm.

*Phenylmethyl-[2-(4-nitrophenylhydrazono)-spiro[4.4]non-1-yl]-keton* aus **4 c**: aus Essigester gelbe Kristalle, Schmp. 172—173°.

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3$ . Ber. C 70,57, H 6,43, N 10,73.

Gef. C 70,34, H 6,41, N 10,78.

IR:  $\nu =$  3310, 3035, 3010, 2965, 2950, 2880, 1690, 1600, 1320, 1275, 1110, 1090, 835, 750, 700  $\text{cm}^{-1}$ .

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *J. Zak* im Mikroanalytischen Laboratorium des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Wien ausgeführt. Die Schmelzpunkte wurden nach *Kofler* bestimmt. Alle IR-Spektren kristalliner Substanzen wurden in 0,3proz.  $\text{KBr}$ -Preßlingen, jene von Flüssigkeiten ohne Lösungsmittel mit einem Perkin-Elmer 377 IR-Spektrometer aufgenommen. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden in 10proz. Lösungen in  $\text{CDCl}_3$  mit *TMS* als innerem Standard mit einem Perkin-Elmer R 12 A Spektrometer erhalten. Als Trockenmittel aller org. Lösungen diente  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Abkürzungen: *S* = Singulett, *D* = Dublett, *T* = Triplett, *M* = Multipllett.

### Literatur

- <sup>1</sup> *E. Demole* und *M. Stoll*, *Helv. Chim. Acta* **45**, 692 (1962).
- <sup>2</sup> *H. L. Lochte* und *A. G. Pittmann*, *J. Org. Chem.* **25**, 1462 (1960).
- <sup>3</sup> *H. O. House* und *B. M. Trost*, *J. Org. Chem.* **30**, 2502 (1965).
- <sup>4</sup> *G. Slomp*, *M. Inatome*, *L. E. Bowers*, *J. M. Derfner*, *K. W. Greenlee* und *C. E. Boord*, *J. Org. Chem.* **25**, 514 (1960).
- <sup>5</sup> *D. J. Cram* und *H. Steinberg*, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 2753 (1954).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Dr. K. Eichinger*  
*Institut für Organische Chemie*  
*Technische Universität Wien*  
*Getreidemarkt 9*  
*A-1060 Wien*  
*Österreich*