

Reaktionen des 2,2-Dimethylcyclohexadienons, 3. Mitt.:¹

Umsetzung mit Phenyllithium

Von

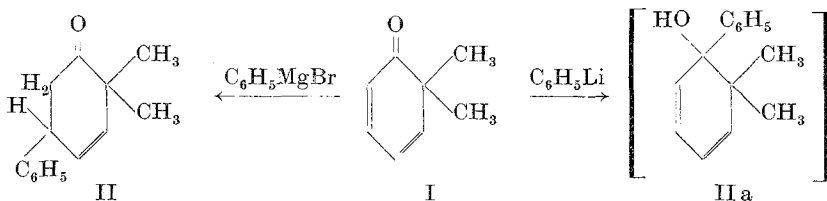
F. Wessely*, H. Budzikiewicz und H. Janda

Aus dem Organisch-chemischen Universitätsinstitut, Wien

(Eingegangen am 6. März 1961)

Phenyllithium wird zum Unterschied von Phenylmagnesiumbromid an das 2,2-Dimethylcyclohexadienon nur in 1,2-Stellung addiert. Das danach zu erwartende Reaktionsprodukt IIa wurde aber nicht isoliert, sondern vielmehr Umwandlungsprodukte dieser Verbindung (IX, XV, XVI). Sie entstehen durch Oxotropie, Prototropie und durch einen H^+ -katalysierten Dismutationsvorgang. Die Untersuchungen zeigen einen Weg auf, von 2,2-disubstituierten Cyclohexadienonen durch Einwirkung von Li-organischen Verbindungen zu in den Stellungen 1, 2, 3 substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen zu kommen.

In einer früheren Arbeit¹ haben wir über die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf 2,2-Dimethylcyclohexadienon (I) berichtet. Es trat hierbei, wie zu erwarten war, 1,4-Addition des Reagens an das konjugierte Carbonylsystem ein (II).



Von Interesse war nun, wie das Dienon I mit Phenyllithium reagieren würde, da Li- und Mg-organische Reagenzien bei der Umsetzung mit

* Herrn Prof. Karl Freudenberg zum 75. Geburtstag.

¹ 2. Mitt.: H. Budzikiewicz und H. Janda, Mh. Chem. **91**, 1043 (1960).

Chinolacetaten in einigen Fällen unterschiedliche Reaktionsprodukte ergaben²⁻⁶.

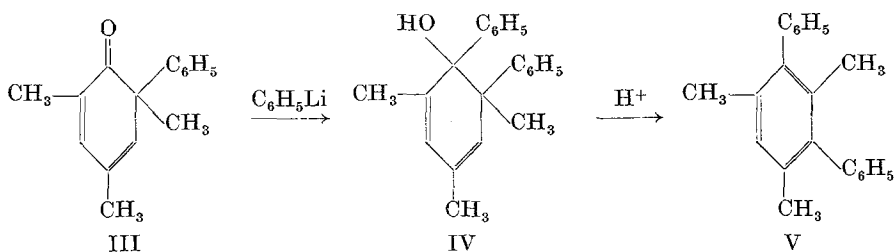
p-Chinole und ihre Acetate liefern mit Li-organischen Verbindungen durchwegs 1,2-Additionsprodukte, während mit *Grignardschen* Reagenzien sowohl 1,2- als auch 1,4-Addition beobachtet wurde. Bei o-Chinolacetaten konnte auch mit den Li-organischen Verbindungen bisher nur 1,4-Addition beobachtet werden; das gleiche finden wir bei dem einzigen bisher untersuchten o-Chinondiacetat⁷.

Von Na-organischen Verbindungen, die man noch zu Vergleichszwecken heranziehen könnte, wurde Na-Acetylid untersucht. Dieses zeigt bei p-Chinolacetaten 1,2-Addition, in der o-Reihe hauptsächlich 1,4- neben wenig 1,2-Addition⁸.

Zn-Organische Verbindungen (*Reformatski*) zeigen in der p-Reihe 1,2-, in der o-Reihe 1,4-Addition⁹.

Was die 2,2-Dialkyl- bzw. 2-Alkyl-2-arylsubstituierten Cyclohexadienone betrifft, konnten wir in der Literatur nur zwei Beispiele beschreiben finden:

Das 2,4,6-Trimethyl-2-phenylcyclohexadienon (III) gibt bei der Reaktion mit einem Mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ einen Stoff, dem auf Grund des IR-Spektrums und vor allem wegen der Tatsache, daß er sich unter Säurekatalyse zu einem m-Terphenylderivat (V) umlagern läßt, die Konstitution IV zugeschrieben wird⁴. Weiters wurde das 2,2,4,6-Tetramethylcyclohexadienon (VI) untersucht.



Bei der *Darzens*-Reaktion lieferte es das erwartete 1,2-Additionsprodukt, bei der *Reformatski*-Reaktion hingegen entsteht ein Produkt, dem die Struktur VII oder VIII zugeschrieben wird. *Schmitt*¹⁰ nimmt eine intra-

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

³ F. Wessely, L. Holzer und H. Vilcsek, Mh. Chem. **84**, 655 (1953).

⁴ F. Wessely, L. Holzer, F. Langer, E. Schinzel und H. Vilcsek, Mh. Chem. **86**, 831 (1955).

⁵ E. Schinzel und F. Wessely, Mh. Chem. **86**, 912 (1955).

⁶ O. Polansky, E. Schinzel und F. Wessely, Mh. Chem. **87**, 24 (1956).

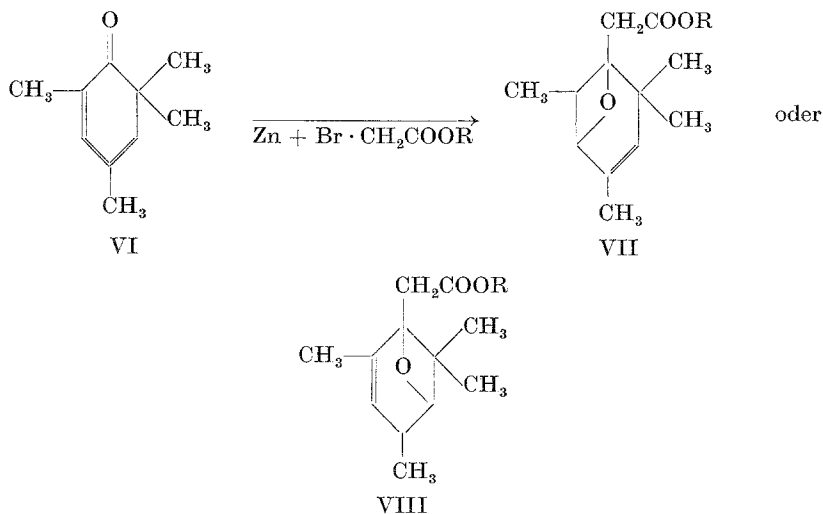
⁷ F. Wessely und J. Kotlan, Mh. Chem. **84**, 124 (1953).

⁸ F. Wessely, E. Zbiral und E. Lahrmann, Chem. Ber. **92**, 2141 (1959).

⁹ A. Siegel und H. Keckeis, Mh. Chem. **84**, 910 (1953).

¹⁰ J. Schmitt, Ann. Chem., **547**, 256 (1941).

molekulare Ätherbindung an, da bei der Decarboxylierung der freien Säure eine Verbindung entsteht, die die Sauerstofffunktion als Oxogruppe enthält. Da er für die Addition der zinkorganischen Verbindung in Analogie zu der oben erwähnten Glycidestersynthese eine 1,2-Addition postuliert, ist die Entstehung eines Ketons nur möglich, wenn der Sauerstoff an eines der allylständigen C-Atome wandert.

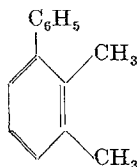


Aus dem bisher Gesagten war also nicht zu ersehen, wie sich das 2,2-Dimethylcyclohexadienon (I) gegenüber $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ verhalten würde. Die bisherigen Versuche zeigen, daß die Verhältnisse wegen des Eintritts von Umlagerungen kompliziert liegen. Sie sind deshalb nur als Vorversuche zu werten, zeigen aber, daß vorwiegend 1,2-Addition eintritt.

Setzt man I mit überschüssigem $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ um, zersetzt das Reaktionsgemisch mit wäßriger NH_4Cl -Lösung und säuert hierauf mit verd. HCl an, so erhält man nach Abtrennung des aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ entstandenen Phenols und Biphenyls ein öliges Reaktionsprodukt, in dem sich IR-spektroskopisch Hydroxyl- und Carbonylgruppen nachweisen lassen. Man kann auch aus dem Reaktionsgemisch ein Keton als Dinitrophenylhydrazon abscheiden. Dieses ist aber nicht identisch mit dem Dinitrophenylhydrazon des durch Einwirkung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ auf I entstandenen Ketons II. Es hat also mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ keine 1,4-Addition wie mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ stattgefunden.

Versucht man eine Trennung des Gemisches mit *Girard*-P-Reagens, so erhält man aus dem wasserlöslichen Hydrazon bei der Spaltung mit verd. Säure kein Keton, sondern einen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ vom Schmp. $41\text{--}42^\circ$. Auf Grund des UV- und IR-Spektrums war es wahrscheinlich, daß es sich bei dem Kohlenwasserstoff um ein Dimethyldiphenyl handelte. Da von den isomeren Dimethyldiphenylverbindungen

mit einem unsubstituierten Phenylkern nur das 3,4-Dimethyl-diphenyl¹¹ als kristallisierte Substanz (Schmp. 33°) beschrieben war, synthetisierten wir diese Verbindung; sie war aber mit unserem Produkt nicht identisch.



IX

Das 2,3-Dimethyl-diphenyl IX, dessen UV-Spektrum¹² mit dem unserer Verbindung gut übereinstimmt, ist in der Literatur¹³ als Öl beschrieben. Der angegebene Brechungsindex ($n_D = 1,5845$) stimmte aber mit dem einer unterkühlten Schmelze unserer Verbindung ($n_D = 1,5842$) überein. Da die Autoren angeben, daß das von ihnen dargestellte Produkt nur schwer zu reinigen sei und es möglicherweise aus diesem Grund nicht kristallisiert erhalten wurde, synthetisierten wir diese Verbindung anders. Wir diazotierten 2,3-Dimethylanilin und kuppelten nach *Gomberg* und *Bachmann*¹⁴ mit Benzol. Das so erhaltene Reaktionsprodukt erwies sich nach Schmp. und Misch-Schmp. mit unserem Kohlenwasserstoff als identisch. Das Auftreten dieses Kohlenwasserstoffes IX bei der Zersetzung der *Girard*-P-Verbindung eines Ketons war zunächst sehr auffällig. Weiter unten, S. 628, wird dafür eine Erklärung gegeben.

Zersetzt man das Reaktionsgemisch des Dienons I mit C_6H_5Li nur mit NH_4Cl -Lösung, ohne nachträglich noch anzusäuern, so kann man in dem so gewonnenen Rohprodukt kein Keton nachweisen. Im IR-Spektrum findet man nur OH-Frequenzen. Es lag somit der Schluß nahe, daß an den unterschiedlichen Reaktionsprodukten die Verschiedenheit der Aufarbeitung Schuld getragen habe, und durch Versetzen des mit NH_4Cl -Lösung zersetzten Reaktionsgemisches mit verd. HCl anscheinend eine säurekatalysierte Umlagerung eines zu erwartenden Carbinols in ein Keton eingetreten war.

Wir haben, um diese Annahme zu erhärten, zunächst das durch das IR-Spektrum nachgewiesene, ketonfreie Carbinol nicht rein dargestellt, sondern mit dem Rohprodukt gearbeitet. Zusatz von einigen Tropfen konz. HCl zu einer methanol. Lösung des Carbinols führte in kurzer Zeit zu dem bereits erwähnten 2,3-Dimethyldiphenyl (IX). Schüttelt man aber

¹¹ W. Zerweck und K. Schütz, U.S.P. 2 280 504; Chem. Abstr. **36**, P 5658(5) (1942).

¹² X. Beaven, Proc. Conference on Molecular Spectroscopy, S. 78, Pergamon Press.

¹³ C. S. Rondestvedt jr. und H. S. Blanchard, J. Org. Chem. **21**, 229 (1956).

¹⁴ M. Gomberg und J. C. Pernert, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 1372 (1926).

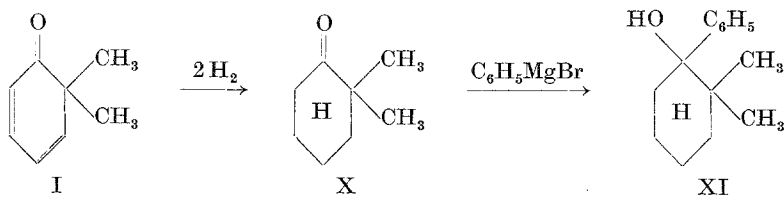
eine äther. Lösung des Rohcarbinols mit einer wäbr. Lösung von NH_4Cl und HCl , so tritt tatsächlich die erwartete Umlagerung in ein Keton ein, das seinerseits mit einigen Tropfen konz. HCl in 2,3-Dimethyldiphenyl übergeführt werden kann.

Man erhält also bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung, die man bei der Einwirkung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ auf das 2,2-Dimethylcyclohexadienon (I) erhält, abhängig vom p_{H} der Zersetzungslösung, folgende Reaktionsprodukte:

Ein Carbinol A, ein Keton B und einen Kohlenwasserstoff der Molekularformel $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ und der bewiesenen Konstitution IX; er entsteht sowohl aus dem Carbinol als auch aus dem Keton, für die beide Molekularformeln mit 14 C-Atomen wahrscheinlich waren.

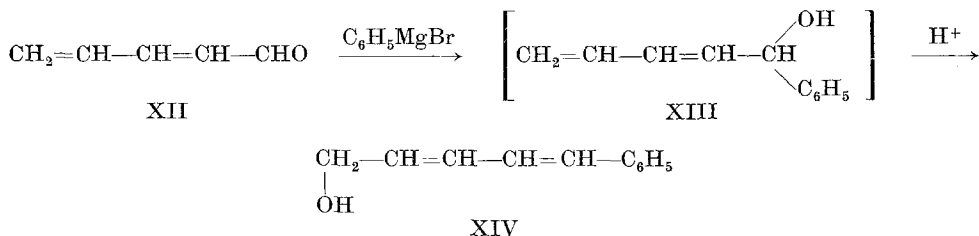
Wir sprechen hier von einem Carbinol A und einem Keton B und wollen damit zum Ausdruck bringen, daß diese zwei Stoffe von uns nicht rein dargestellt wurden. Wir haben wegen ihrer Empfindlichkeit nur die Konstitution von stabilen Endprodukten festgestellt, die aus ihnen als Rohprodukten in guter Ausbeute entstehen. Diese Umsetzungen erlauben, für die Hauptbestandteile des Carbinols A und des Ketons B genaue Konstitutionsformeln aufzustellen. Wenn wir also im folgenden vom Carbinol und vom Keton sprechen, so meinen wir den Hauptbestandteil des Rohcarbinols A bzw. des Rohketons B, dessen Konstitution sichergestellt wurde. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß sowohl das Carbinol A als auch das Keton B Gemische von Isomeren darstellen. Auf deren Art wird weiter unten eingegangen. Besonders für das Carbinol A ist das Vorliegen einer Mischung sehr wahrscheinlich.

Das Carbinol kann keine tertiäre Hydroxylgruppe enthalten, denn das auf dem folgenden Wege erhaltene perhydrierte Carbinol XI ist mit dem



Perhydroprodukt des von uns erhaltenen Carbinols A nicht identisch. Dieses mußte eine andere Konstitution mit einer sekundären Hydroxylgruppe besitzen. Dementsprechend ließ sich auch aus der Perhydroverbindung des Carbinols mit Chromsäure ein Keton der sichergestellten Molekularformel $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$ erhalten, von dem ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon mit einem Schmp. $165\text{--}170^\circ$ dargestellt werden konnte. Dieses erwies sich als nicht identisch mit dem entsprechenden Derivat aus dem perhydrierten Keton B ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$).

In alle zunächst etwas verwirrenden Tatsachen konnte qualitativ eine Klärung gebracht werden durch die Berücksichtigung von Ergebnissen, die von anderen Autoren¹⁵ bei der Einwirkung metallorganischer Verbindungen auf offenkettige Analoga des Dienons I erhalten wurden. Setzt man z. B. 2,4-Pentadienal XII mit C_6H_5MgBr um, so erhält man bei der Aufarbeitung ein Reaktionsprodukt, das nicht durch eine 1,2- oder 1,4-Addition entstanden ist. Man erhält vielmehr die Verbindung XIV, das

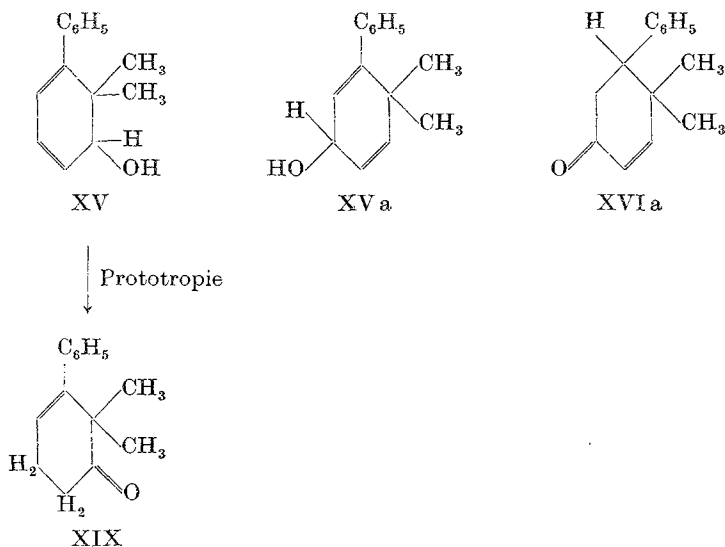


5-Phenyl-2,4-pentadien-1-ol. Dessen Entstehung erklärt sich durch eine Oxotropie, eine spezielle Art der Anionotropie, die die Verbindung XIII, die als Primärprodukt der Einwirkung zu erwarten ist, unter der Einwirkung von H^+ -Ion erleidet. Dies wurde durch den Übergang des auf einem anderen unabhängigen Weg dargestellten XIII in XIV unter dem Einfluß von H^+ -Ionen bestätigt.

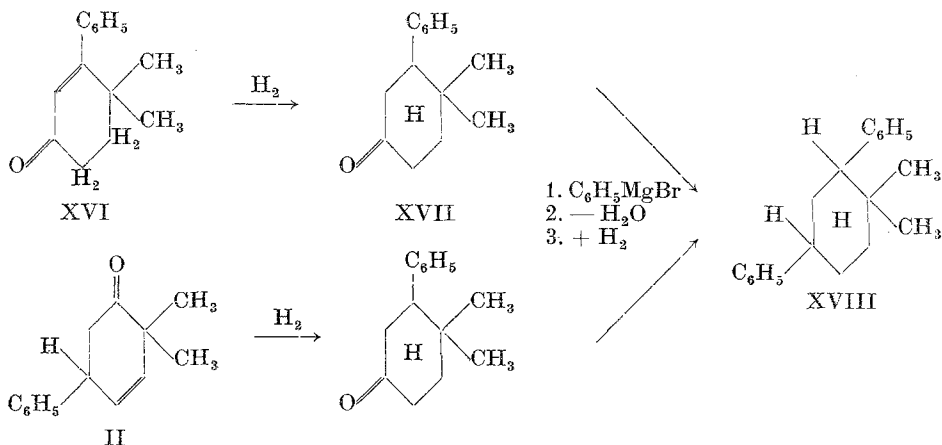
Überträgt man diese Ergebnisse auf unsere cyclische Verbindung I, so könnte dem Carbinol A die Konstitution XV oder XVa zukommen, oder es kann eine Mischung von beiden sein. Die erstere Verbindung entsteht durch eine 5-Kohlenstoff-Oxotropie, die letztere durch eine 3-Kohlenstoff-Oxotropie. Beide Konstitutionen sind mit den Beobachtungen (sekundärer Alkohol, Oxydierbarkeit der Tetrahydroverbindung zu einem Keton) in Einklang. Auch die Dehydratisierung mit Säuren unter Bildung des Kohlenwasserstoffs IX läßt sich von XV durch eine *Wagner*-Eliminierung, von XVa durch eine vinyloge *Wagner*-Eliminierung erklären. Daß in dem Rohcarbinol A eine Verbindung der Konstitution XV in großer Menge enthalten ist, läßt sich auf folgendem Weg beweisen:

Wir haben schon oben erwähnt, daß aus dem Rohcarbinol A nach Hydrierung und darauffolgender Chromsäureoxydation ein Keton erhalten wurde, dessen Dinitrophenyllhydrazon den Schmp. $165-170^\circ$ zeigte. Dieses ist nicht identisch mit dem Dinitrophenyllhydrazon des Hauptbestandteiles des perhydrierten Ketons B, dem, wie weiter unten gezeigt wird, die Konstitution XVI zukommt. Damit bleibt also für das Carbinol nur die Konstitution XV übrig.

¹⁵ Zusammenfassung: *E. A. Braude*, Quart. Rev. Chem. Soc. **4**, 422 (1950).



Dem Keton kommt die Konstitution XVI zu. Dies folgt aus der Identität des Kohlenwasserstoffs XVIII, der aus dem Keton XVI und dem in seiner Konstitution II sichergestellten Keton¹ entsprechend dem folgenden Formelschema entsteht:

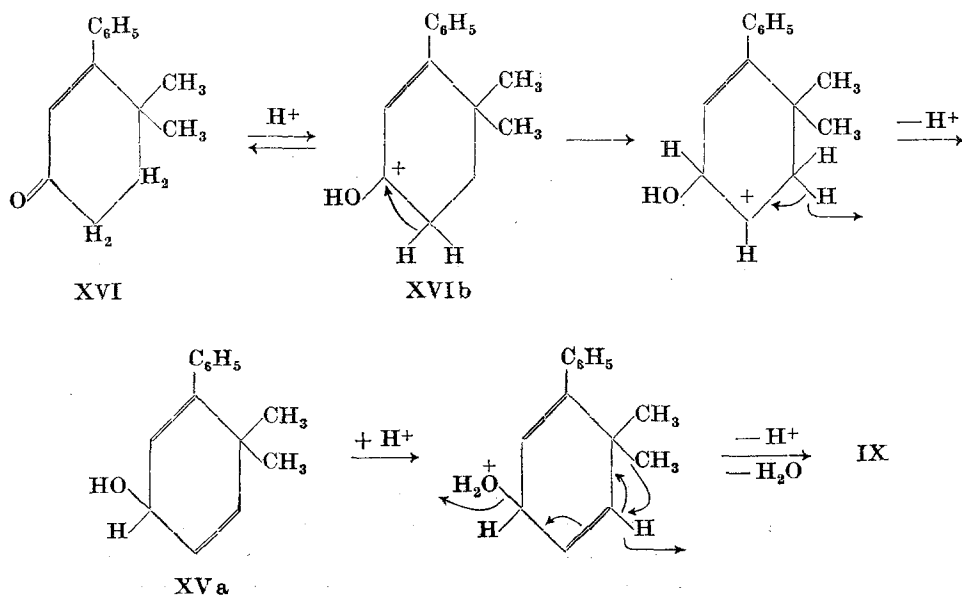


Die auf Grund dieser Umsetzungen noch mögliche Formel XVIa für den Keton B glauben wir auf Grund theoretischer Überlegungen ausschließen zu können; in dem Keton XVI ist wegen der größeren Zahl von Konjugationen die Delokalisationsenergie größer und die Verbindung daher energieärmer. Genau so wenig wie für das Carbinol A können

wir für das Keton B behaupten, daß es einheitlich ist. Es könnte etwas von XIX enthalten sein.

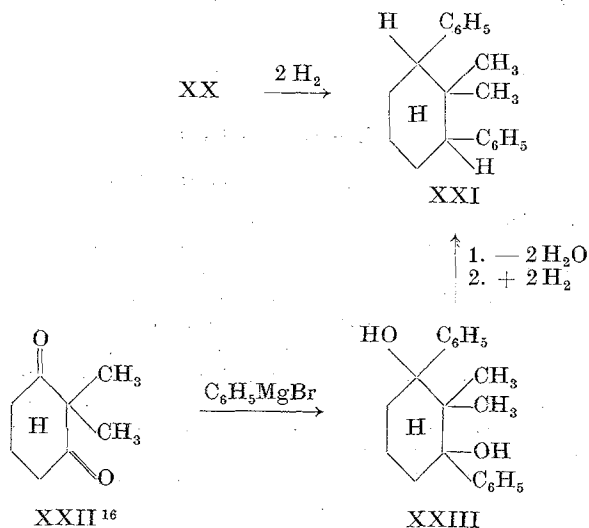
Es bleibt jetzt noch die Frage nach der Entstehung des Ketons zu erörtern. Es ist leicht, dessen Entstehung aus XV a durch eine Prototropie zu erklären. Aus XV könnte es aber nur durch eine Oxotropie, der ein prototroper Vorgang folgt, entstehen. Ob ein solcher tatsächlich erfolgt oder überhaupt möglich ist, kann erst entschieden werden, wenn man im Besitz reiner Carbinole der Formel XV und XV a ist. Wir vermuten, daß aus XV durch eine *Wagner*-Eliminierung leichter der Kohlenwasserstoff IX entsteht. Warum hat aber das Keton die Konstitution XVI und nicht die Konstitution XIX, die sich durch eine einfache Prototropie aus XV ableiten ließe, während XVI eine rückläufige Oxotropie von XV zu XV a verlangt? Hier sind noch weitere Versuche nötig, ehe diese Frage beantwortet werden kann.

Wenn also auch die Entstehung des Carbinols XV und des Ketons XVI prinzipiell ihre Erklärung durch Oxotropie und Prototropie finden kann, bedarf die Bildung des Kohlenwasserstoffs IX noch einer Erörterung. Aus XV entsteht der Kohlenwasserstoff IX, wie eben erwähnt, durch eine *Wagner*-Eliminierung, und wie schon früher erwähnt, kann auch aus XV a durch eine vinyloge *Wagner*-Eliminierung der gleiche Kohlenwasserstoff gebildet werden. Die Entstehung aus dem Keton XVI erfordert aber auf jeden Fall eine Hydridverschiebung und das untenstehende Schema verdeutlicht einen möglichen intramolekularen Mechanismus:



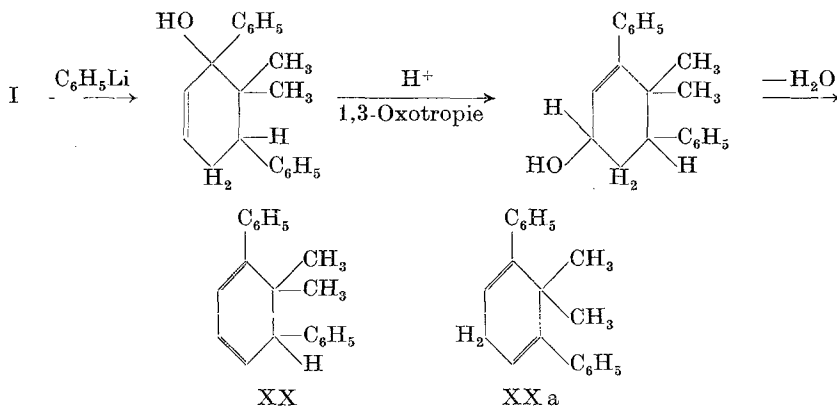
Man wird mit der Annahme wohl nicht fehl gehen, daß das Gleichgewicht zwischen XVI und XVIb praktisch völlig auf der Seite von XVI liegt, oder anders ausgedrückt, daß die Basizität des Carbonylsauerstoffs sehr gering ist. Die irreversiblen Vorgänge aber, die dieser Primärreaktion folgen und zu dem energiearmen Aromaten führen, bedingen, daß die Reaktion unter recht milden Bedingungen quantitativ unter Bildung von IX abläuft.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß nach der *Girard*-Trennung aus der Nichtketonfraktion des Reaktionsgemisches von I mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ in geringer Ausbeute ein Kohlenwasserstoff isoliert werden konnte, dem nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ (XX) zukommt. Dieser muß durch Addition von 2 Molekülen $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ an das Dienon I entstanden sein. Das Hydrierergebnis weist auf das Vorliegen zweier aliphatischer Doppelbindungen hin. Dem hydrierten Kohlenwasserstoff $\text{C}_{20}\text{H}_{24}$ kommt auf Grund einer Synthese, deren Verlauf durch die folgende Formelreihe dargestellt wird, die Konstitution XXI zu; die Identität wurde durch Misch-Schmp. festgestellt.



Damit ist die Stellung der Substituenten, aber nicht die Lage der Doppelbindungen festgelegt. Dem Kohlenwasserstoff kommt mit großer Wahrscheinlichkeit die Konstitution XX zu, weil seine Bildung auf dem folgenden Weg plausibel ist:

¹⁶ I. N. Nazarov, S. I. Zav'yalov, M. S. Burmistrova, J. A. Gurvich und L. I. Shmonina, J. Obschtsch. Chim. **26**, 441 (1956). Chem. Abstr. **50**, 13847 h (1956).



Die Entstehung einer Verbindung der Konstitution XXa verlangte eine unwahrscheinlichere Reaktionsfolge. Auch spektrale Untersuchungen sprechen für XX. Das UV-Spektrum zeigt ein Maximum bei 282 m μ ($\log \epsilon = 3,63$). Da in XX eine Phenylpentadienstruktur vorliegt, so ist das UV-Spektrum dieser Verbindung (1-Phenyl-pentadien-[1,3], $\lambda_{\max} = 283 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,4$)¹⁷ eine weitere Stütze für die Konstitution XX unseres Kohlenwasserstoffs.

Experimenteller Teil

I. Gemisch: Carbinol A (XV) + Keton B (XVI) + XX

Zu 4,52 g Dienon I¹⁸ (0,037 Mol), in absol. Äther gelöst, wurde in Stickstoffatmosphäre 0,11 Mol C₆H₅Li in absol. Äther unter Rühren zugetropft und anschließend 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach 12stdg. Stehen war der Gilmanstest¹⁹ noch immer positiv. Dann wurde mit Eis-NH₄Cl-Lösung zersetzt, mit verd. HCl angesäuert und der Ätherauszug mit NaCl getrocknet. Von einem Teil des Ätherrückstandes konnte nach Abtrennung von Diphenyl durch Destillation bei 0,2 Torr (Badtemp. 100–105°) ein hellgelbes Öl erhalten werden, in dem die Verbindungen XV und XVI enthalten waren, denn das IR-Spektrum zeigt das Vorliegen von Keton- und Carbinolgruppen an. Daß auch XX darin enthalten war, folgte aus dessen Isolierung.

Das Keton XVI ließ sich aus dem Gemisch als Dinitrophenylhydrazon (Schmp. 236–240°, aus Eisessig) isolieren.

C₂₀H₂₀N₄O₄. Ber.: C 63,2, H 5,3, N 14,7. Gef.: C 63,5, H 5,2, N 14,7.

Versuch zur Abtrennung des Ketons mit Girard-P-Reagens

Aus obigem Gemisch führten wir das Keton mit Girard-P in ein wasserlösliches Hydrazon über. Nach dessen Zersetzung mit verd. H₂SO₄ konnte aber aus dem Ätherrückstand durch Destill. bei 0,08 Torr (Badtemp. 70–95°)

¹⁷ M. Pestemer und L. Wilgüt, Mh. Chem. **66**, 119 (1935).

¹⁸ K. Alder, F. H. Flock und H. Lessenich, Chem. Ber. **90**, 1709 (1957).

¹⁹ H. Gilman und F. Schulze, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 2002 (1925).

kein Keton regeneriert, sondern vielmehr der Kohlenwasserstoff IX als farbloses Öl mit $n_D = 1,5842$ (Lit. Fußnote 13: $n_D = 1,5845$) erhalten werden, welcher aus Äther bei -70° kristallisierte und den Schmp. $41-42^\circ$ zeigte. Das UV-Spektrum stimmte mit dem für das 2,3-Dimethyldiphenyl¹² beschriebenen überein. Die Molekulargewichtsbestimmung nach *Rast* ergab 188 (ber.: 182).

Die Vergleichssynthese des 2,3-Dimethyldiphenyls bestätigte die Identität der beiden Verbindungen. Es wurde das von *Gomberg* und *Pernert*¹⁴ beschriebene Verfahren sinngemäß variiert. 12 g 2,3-Dimethylanilin, in 18,5 ml HCl ($d = 1,2$) gelöst, wurden unter Rühren mit dem Vibromischer und Eiszugabe mit NaNO_2 diazotiert und diese Lösung zu einer in gleicher Weise heftig gerührten Mischung aus 30 ml Wasser, 15 g NaOH und 100 ml Benzol zugetropft. Die Temp. überstieg dabei nicht 5° . Nach 1stdg. Rühren bei 5° und 4stdg. bei Zimmertemp. erhielt man aus dem über CaCl_2 getrockneten Benzol-extrakt bei 2 Torr (Badtemp. $100-120^\circ$) ein rotes Öl, welches, bei 0,5 Torr (Badtemp. $100-120^\circ$) über Na destilliert, ein hellgelbes Öl ergab. Dieses konnte, in Petroläther gelöst, durch Filtration über Al_2O_3 (nach *Brockmann*) gereinigt werden. Neuerliche Destill. bei 0,8 Torr (Badtemp. $95-100^\circ$) lieferte ein farbloses Öl, welches, mit dem oben erhaltenen 2,3-Dimethyldiphenyl angeimpft, kristallisierte. Die Identität konnte durch Mischschmp. und durch das IR-Spektrum bewiesen werden.

Aus der nach der *Girard*-Abtrennung des Ketons verbleibenden Ätherlösung konnte nach Destill. bei 0,005 Torr (Badtemp. 80°) XX mit dem Schmp. $69-71^\circ$ (aus Äther) erhalten werden.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ (260). Ber.: C 92,3, H 7,7.

Gef.: C 91,8, H 8,1; MG (*Rast*) 248, 260.

Das UV-Spektrum von XX zeigt ein Maximum bei $282\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,63$). Im IR-Spektrum sind nur CH_3 - resp. CH_2 -Gruppen, sowie ein monosubst. Benzolring nachweisbar. Bei der Hydrierung von XX mit Pd-Mohr in Äthanol entstand unter Aufnahme von 2 Mol H_2 XXI mit einem Schmp. $122-126^\circ$.

Das oben beschriebene Gemisch (Addition von $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ an Dienon I, Zersetzung des Reaktionsgemisches mit NH_4Cl -Lsg. und HCl) lieferte bei der Hydrierung mit 10proz. Pd—C in Äthanol das *hydrierte Keton XVII*. Wir trennten es mit *Girard*-P-Reagens ab. Zerlegung des gebildeten Hydrazons lieferte bei der Destill. ein bei 0,01 Torr und $100-140^\circ$ übergehendes Öl, aus dem das *Dinitrophenylhydrazon* des hydrierten Ketons XVII mit einem Schmp. von $118-119^\circ$ (aus Methanol) erhalten werden konnte. Die Nichtketonfraktion ergab bei der Dest. bei 0,1 Torr (Badtemp. $95-110^\circ$) das *Hydrierungsprodukt* von XV als farbloses Öl. Beim gleichen Druck und etwas höherer Badtemp. (120°) erhielten wir das *Perhydroprodukt XXI* mit einem Schmp. $124-126^\circ$ (aus Petroläther).

Das *Perhydroprodukt* von XV wurde als sekundäres Carbinol durch 10 Min. Erwärmen mit einem Überschuß $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und H_2SO_4 am Wasserbad zum gesättigten *Keton* oxidiert, dessen *Dinitrophenylhydrazon* bei $165-170^\circ$ (aus Methanol) schmilzt.

II. Gemisch: Carbinol A (XV) und XX

Zu 17,6 g Dienon I¹⁸ (0,145 Mol), in absol. Äther gelöst, wurden 0,5 Mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ in absol. Äther zugetropft, dann $1/2$ Stde. am Rückfluß erwärmt, nach 14stdg. Stehen mit NH_4Cl -Lsg. und Eis zersetzt, der Ätherauszug mit

NaCl getrocknet und aus dem Ätherrückstand durch Destill. bei 0,008 Torr (Badtemp. 90—110°) 14,92 g hellgelbes Öl erhalten; in diesem sind IR-spektroskopisch Carbinolfrequenzen und ein monosubstit. Benzolring nachweisbar, wogegen die Carbonylfrequenz eines Ketons fehlt.

Umsetzungen des Gemisches

A: Bildung von IX

1. mit Acetylchlorid—Acetanhydrid

1,5 g des oben erhaltenen Öles reagierten bei der Behandlung mit Acetylchlorid—Acetanhydrid unter starker Selbsterwärmung. Bei der Aufarbeitung erhielt man nach der Destill. bei 0,02 Torr (Badtemp. 80—100°) ein farbloses Öl, das, zur Kristallisation gebracht, durch Schmp. und Misch-Schmp. als 2,3-Dimethyldiphenyl (IX) identifiziert werden konnte.

2. mit konz. HCl

Das in Äthanol gelöste Gemisch reagiert mit konz. HCl ebenfalls unter Wärmeentwicklung zu 2,3-Dimethyldiphenyl (IX).

B: Umlagerung des Carbinols A zum Keton B. Isolierung des Perhydroproduktes XVII:

1. mit BF₃-Ätherat:

Das Gemisch wurde in absol. Äther gelöst und mit BF₃-Ätherat versetzt, wobei schwache Selbsterwärmung auftrat. Nach 12stdg. Stehen verdünnten wir mit Äther. Mit Wasser säurefrei gewaschen, ergab der Ätherrückstand bei der Destill. bei 0,03 Torr (Badtemp. 45—70°) ein hellgelbes Öl, welches mit 10proz. Pd—C hydriert wurde. Die durchgeführte Girardtrennung ergab in der Nichtketonfraktion 2,3-Dimethyldiphenyl IX, aus der Ketonfraktion konnte das hydrierte Keton XVII durch Destill. bei 0,1 Torr (Badtemp. 85—100°) als hellgelbes Öl erhalten werden, dessen Dinitrophenylhydrazon einen Schmp. von 116—118° (aus Methanol) hatte.

C₂₀H₂₂N₄O₄. Ber.: N 14,7. Gef.: N 14,5.

2. mit NH₄Cl—HCl

0,5 g des Gemisches wurden in 10 ml Äther gelöst, mit einer Lsg. aus 5 ml gesätt. NH₄Cl-Lsg. und 50 ml 0,2 n HCl unterschichtet und 2 Monate stehen gelassen. Dann ergab die abgetrennte Ätherphase einen Rückstand, der bei der Destill. bei 0,01 Torr (Badtemp. 90—110°) ein Öl lieferte, in dem sich IR-spektroskopisch keine Carbinol-, hingegen aber Carbonylfrequenzen fanden. Außerdem war auch 2,3-Dimethyldiphenyl entstanden.

III. Darstellung von XI

2,0 g 2,2-Dimethylcyclohexadienon (I)¹⁸ lieferten mit 10proz. Pd—C in Äthanol unter Aufnahme von 2 Mol H₂ 2,2-Dimethylcyclohexanon (X), das bei 14 Torr und 61° Badtemp. überging.

0,77 g dieser Verbindung X, d. s. 0,006 Mol, in absol. Äther gelöst, wurden zu 0,018 Mol C₆H₅MgBr in absol. Äther zugetropft und das Reaktionsgemisch 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zersetzung mit NH₄Cl-Lsg. konnte aus dem Ätherextrakt nach Abtrennung des Diphenyls durch Destill. bei 0,01 Torr und 80—100° Badtemp. 1-Phenyl-2,2-dimethylcyclohexanol-(I) (XI) erhalten werden. Dieses erwies sich jedoch nach dem IR-Spektrum als mit dem Perhydroprodukt von XV nicht identisch.

IV. Synthese von XVIII

Zum Keton XVII, in absol. Äther gelöst, ließen wir einen Überschuß von $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in absol. Äther zutropfen, erhitzen das Reaktionsgemisch 2 Stdn. unter Rückfluß und zersetzten es dann mit verd. HCl . Das im Ätherrückstand enthaltene Carbinol²⁰ erwärmten wir zur Wasserabspaltung 2 Stdn. mit Acetylchlorid und Acetanhydrid unter Rückfluß, gossen die Mischung nach dem Abkühlen auf Eis und ätherten nach 3 Stdn. aus. Der mit NaHCO_3 -Lsg. gewaschene und mit NaCl getrocknete Ätherextrakt lieferte nach der Destill. bei 0,1 Torr und einer Badtemp. von 140° ein Öl, welches mit Pd-Mohr in Äthanol hydriert wurde. Die Destill. bei 0,2 Torr (Badtemp. 130°) ergab ein Öl, dessen Lösung in Petroläther zur Reinigung über Al_2O_3 (nach Brockmann) filtriert wurde. Nach neuerlicher Destill. bei 0,01 Torr ging XVIII bei einer Badtemp. $110\text{--}115^\circ$ als Öl über.

Vergleichssynthese von XVIII

2,2-Dimethyl-5-phenylcyclohex-3-enon-(1) (II) hydrierten wir wie beschrieben¹ zum 2,2-Dimethyl-5-phenylcyclohexanon und führten es analog wie oben mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in ein Carbinol²⁰ über. Das durch Wasserabspaltung mit Acetylchlorid und Acetanhydrid daraus entstandene Alken²⁰ hydrierten wir mit Pd-Mohr in Äthanol. Nach der Reinigung des Hydrierungsproduktes durch Filtration der Lösung in Petroläther über Al_2O_3 (nach Brockmann) lieferte die Destill. bei 0,1 Torr bei einer Badtemp. von $105\text{--}110^\circ$ ein Öl, welches nach dem IR-Spektrum mit dem auf dem ersten Weg erhaltenen XVIII identisch ist.

V. Vergleichssynthese von XXI

2,36 g 2,2-Dimethyldihydroresorcin (XXII)¹⁶, d. s. 0,017 Mol, lösten wir in 80 ml absol. Äther, tropften unter Rühren 0,017 Mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in absol. Äther zu, wobei schwache Selbsterwärmung eintrat, und erhitzen das Reaktionsgemisch 10 Min. unter Rückfluß. Nach 12stdg. Stehen zersetzten wir mit NH_4Cl -Lsg. und verd. HCl und unterwarfen den Ätherextrakt einer Girardtrennung. Nach Zersetzung des gebildeten Hydrazons mit verd. H_2SO_4 konnten 1,27 g einer Substanz gewonnen werden, die sich als nicht umgesetztes Dimethyldihydroresorcin (0,009 Mol) erwiesen.

Der nichtketonische Anteil der Girardtrennung ergab nach Abtrennung des von der Grignardreaktion stammenden Diphenyls durch Wasserdampfdestill. im Vak. das Carbinol XXIII, welches durch Ätherextraktion der zurückbleibenden wäßr. Phase und anschließende Sublimation des Ätherrückstandes bei 0,001 Torr (Badtemp. $180\text{--}200^\circ$) als weiße Krist. mit einem Schmp. $289\text{--}291^\circ$ gewonnen werden konnte. (Ausb. 1,32 g, d. s. 0,004 Mol).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Ber.: C 81,0, H 8,2. Gef.: C 81,4, H 7,9.

XXIII erhitzen wir zur Wasserabspaltung 1 Stde. mit Acetylchlorid und Acetanhydrid unter Rückfluß und arbeiteten wie üblich auf. Das entstandene Alken²⁰ lieferte bei der Hydrierung mit Pd-Mohr in Äthanol unter Aufnahme von 2 Mol H_2 eine Substanz, welche wir zur Reinigung in Petroläther—Benzol (1:1) gelöst, über Al_2O_3 (nach Brockmann) filtrierten. Nach Abdestill. des Lösungsmittels konnten weiße Kristalle vom Schmp. $122\text{--}125^\circ$ (aus Methanol) erhalten werden, die sich nach Misch-Schmp. als mit XXI identisch erwiesen.

²⁰ Diese Stoffe wurden nicht isoliert.

Die Analysen führte Herr *H. Bieler* im Mikrolaboratorium des Organisch-chemischen Instituts aus. Die IR-Spektren wurden von Herrn Dr. *J. Derkosch* auf einem IR-Spektrophotometer (Perkin-Elmer, Modell 21) aufgenommen und interpretiert. Die UV-Spektren wurden auf einem Beckman-Spektrophotometer DU in 96proz. Äthanol gemessen.

Der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich und ihrer Wiener Vertretung danken wir für die Überlassung von Dicyclopentadien.