

Synthese von 3,3-Dialkyl-2-phenylacetylcyclopentanonen

Von

Karl Eichinger

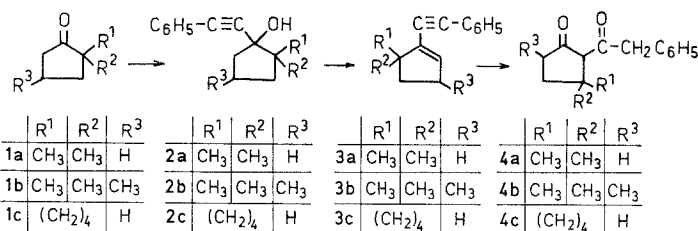
Abteilung für Analytische Chemie, Institut für Organische Chemie,
Technische Universität Wien, Österreich

(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.^{1, 2}), 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 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ in 50 ml absol. Äther wurden 2,7 g Phenylacetylen zugetropft, 3 Stdn. gekocht, bei Raumtemp. 2,2 g 2,2-Dimethylcyclopentanon (Lit.³) zugefügt und 16 Stdn. gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung 4,0 g farbloses Öl, Sdp._{0,001} 95–100° (Kugelrohr).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$. 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^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7,6\text{--}7,1$ (M, 5 H, ar-H), $2,4\text{--}1,3$ [M, 6 H, $(\text{CH}_2)_3$], 2,15 (S, 1 H, OH, D_2O -tauschbar), 1,10 (S, 3 H, CH_3), 1,03 (S, 3 H, CH_3) ppm.

3,5-Dinitro-benzoat von **1 a**: aus EtOH farblose Kristalle, Schmp. 190–195° (Zers.).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$. 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 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, 1,8 g Mg, 9,9 g Phenylacetylen, 6,1 g 2,2,4-Trimethylcyclopentanone* (Lit.⁴). Ausb. 9,5 g, Sdp._{0,001} 100–105° (Kugelrohr).

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

Ansatz: 4,9 g Mg, 21,8 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, 30,6 g Phenylacetylen, 22,5 g Spiro-[4.4]nonan-1-on (Lit.⁵). Ausb. 36,5 g farbloses Öl, Sdp._{0,004} 120–125° (Kugelrohr).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$. 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^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7,8\text{--}7,2$ (M, 5 H, ar-H), $2,7\text{--}1,3$ [M, 14 H, $(\text{CH}_2)_3$ und $(\text{CH}_2)_4$], 2,10 (S, 1 H, OH, D_2O -tauschbar) ppm.

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

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$. 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_3 in 20 ml absol. Pyridin getropft und 4 Stdn. auf dem sied. Wasserbad erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung 3,1 g farbloses Öl, Sdp._{0,001} 70–75° (Kugelrohr).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}$. Ber. C 91,78, H 8,22. Gef. C 91,63, H 8,28.

IR: $\nu = 3060, 3040, 2960, 2870, 2200, 1600, 755, 690 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7,6\text{--}7,1$ (M, 5 H, ar-H), 6,00 (T, 1 H, $J = 3 \text{ Hz}$, $\text{C}=\text{CHCH}_2$), 2,6–2,1 (M, 2 H, CH_2), 2,0–1,4 (M, 2 H, CH_2), 1,15 (S, 6 H, 2 CH_3) ppm.

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

1-Phenylethynyl-3,5,5-trimethylcyclopenten (3 b)

Ansatz: 9,0 g **2 b**, 15 g POCl₃, 100 ml absol. Pyridin. Ausb. 7,4 g schwach gelbliches Öl, Sdp._{0,05} 100—110° (Kugelrohr).

C₁₆H₁₈. Ber. C 91,37, H 8,63. Gef. C 91,40, H 8,75.

IR: ν = 3050, 2960, 2935, 2870, 2210, 1600, 1490, 1445, 760, 690 cm⁻¹.

¹H-NMR: δ = 7,7—7,1 (*M*, 5 H, ar-H), 8,85 (*D*, 1 H, *J* = 3 Hz, C=CHCH), 3,1—2,4 (*M*, 1 H, =CHCHCH₂), 2,2—1,3 (*M*, 2 H, CH₂), 1,2—1,0 (9 H, überlagerte Signale der 3 CH₃) ppm.

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

Ansatz: 35,0 g **2 c**, 31 g POCl₃, 130 ml absol. Pyridin. Ausb. 25,8 g schwach gelbliches Öl, Sdp._{0,04} 110—120° (Kugelrohr).

C₁₇H₁₈. Ber. C 91,84, H 8,16. Gef. C 91,70, H 8,32.

IR: ν = 3060, 2950, 2860, 2205 (sehr schwach), 1600, 1490, 1445, 760, 690 cm⁻¹.

¹H-NMR: δ = 7,6—7,0 (*M*, 5 H, ar-H), 6,00 (*T*, 1 H, C=CHCH₂), 2,5—0,8 [*M*, 12 H, (CH₂)₆] 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. H₂O₂ 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. NaHCO₃-Lösung von Säuren befreit, **4 a** durch Extraktion mit eiskalter 2*N*-NaOH abgetrennt und wie üblich isoliert. 2,1 g gelbliches Öl, Sdp._{0,005} 80—90° (Kugelrohr).

C₁₅H₁₈O₂. Ber. C 78,23, H 7,88. Gef. C 77,95, H 8,03.

IR: ν = etwa 3400 (sehr breit), 3100, 2950, 2870, 1740, 1700, 1635, 1610, 1600, 1365, 1230, 720, 700 cm⁻¹.

¹H-NMR: δ = 14,8 (*S*, etwa ½ H, COC=COH, D₂O-tauschbar), 7,30 (*S*, 5 H, ar-H), 3,75, 3,62, 3,28 (3 *S*, zusammen 5/2 H, COCH₂C₆H₅, =COHCH₂C₆H₅, COCHCO), 2,6—1,4 [*M*, 4 H, (CH₂)₂], 1,25 (*S*, 3 H, CH₃), 1,04 (*S*, 3 H, CH₃) 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⁻¹).

C₂₁H₂₃N₃O₃. Ber. C 69,02, H 6,34, N 11,50.

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

IR: ν = 3280, 3030, 2960, 1690, 1600, 1330, 1270, 1110 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. H₂O₂. Ausb. 2,8 g gelbliches Öl, Sdp._{0,005} 90—100° (Kugelrohr).

C₁₆H₂₀O₂. Ber. C 78,65, H 8,25. Gef. C 78,75, H 8,35.

IR: ν = etwa 3400 (sehr breit), 3030, 2960, 2870, 1740, 1700, 1640, 1600, 1450, 1370, 1170, 705 cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 14,6$ (*S*, etwa $\frac{1}{2}$ H, $\text{COC}=\text{COH}$, D_2O -tauschbar), 7,22 (*S*, 5 H, ar-H), 3,74, 3,62, 3,25 (3 *S*, zusammen $\frac{5}{2}$ H, $\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $=\text{COHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, COCHCO), 2,7—1,4 (*M*, 3 H, CH_3CHCH_2 und CH_3CHCH_2), 1,32 (*S*, 3 H, CH_3), 1,19 (*S*, 3 H, CH_3), 1,05 (*S*, 3 H, CH_3) ppm.

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

Ansatz: 27,0 g **3 c**, 200 ml 98proz. HCOOH , 14,0 ml 30proz. H_2O_2 . Ausb. 11,7 g gelbliches Öl, Sdp._{0,005} 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 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 14,8$ (*S*, etwa $\frac{1}{3}$ H, $\text{COC}=\text{COH}$, D_2O -tauschbar), 7,13 (*S*, 5 H, ar-H), 3,67, 3,50, 3,28 (3 *S*, zusammen etwa $\frac{8}{3}$ H, $\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $=\text{COHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, 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 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. 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 CDCl_3 mit *TMS* als innerem Standard mit einem Perkin-Elmer R 12 A Spektrometer erhalten. Als Trockenmittel aller org. Lösungen diente Na_2SO_4 . Abkürzungen: *S* = Singulett, *D* = Dublett, *T* = Triplett, *M* = Multiplett.

Literatur

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