

Umlagerungsprodukte des 1,7-Dimethoxy-1,1,7,7-tetraphenyl-2,5-heptadiin-4-ons mit Halogenwasserstoffsäuren

Walter Ried* und Albrecht Marhold¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt,
D-6000 Frankfurt am Main, Robert-Mayer-Straße 7/9

Eingegangen am 12. März 1973

1,7-Dimethoxy-1,1,7,7-tetraphenyl-2,5-heptadiin-4-on (**4**) wurde dargestellt; seine Reaktionen mit Halogenwasserstoffsäuren wurden untersucht. Es reagiert mit wässriger Salzsäure zu einem Diallenketon **1** und einem Cyclohexadienon **2**. Die Reaktionen mit Brom- und Jodwasserstoffsäure liefern ebenfalls Cyclohexadienonderivate.

Rearrangement Products from the Reaction of 1,7-Dimethoxy-1,1,7,7-tetraphenyl-2,5-heptadiyne-4-one with Halogen Hydracids

1,7-Dimethoxy-1,1,7,7-tetraphenyl-2,5-heptadiyne-4-one (**4**) was synthesized and the reaction with halogen hydracids studied. **4** reacts with aqueous hydrochloric acid to give the diallene ketone **1** and the cyclohexadienone **2**. The reaction with hydrobromic acid and hydroiodic acid also affords cyclohexadienone derivatives.

Umlagerungen von α,ω -Dihydroxy(bzw. alkoxy)diacetylenen sind schon beschrieben worden^{2–4)}. Dagegen gab es bisher noch keine Untersuchungen über die Reaktionsweisen von symmetrischen α,ω -Dimethoxyalkandiionen. Zu diesem Zwecke wurde das 1,7-Dimethoxy-1,1,7,7-tetraphenyl-2,5-heptadiin-4-on (**4**) nach einer allgemeinen Methode⁵⁾ für symmetrische Acetylenketone dargestellt und die Reaktivität gegenüber Halogenwasserstoffsäuren untersucht.

Halogenwasserstoffsäuren sollten die Methoxygruppen unter Einführung eines Halogenids in das Molekül abspalten. Es könnte, wie bei einfacheren Systemen dieser Art, eine Meyer-Schuster-Umlagerung⁶⁾ unter Bildung eines Allenderivates eintreten. **4** reagiert mit konz. Salzsäure in diesem Sinne zu dem Diallenketon **1**. Daneben entsteht noch ein Folgeprodukt von **1**, und zwar das Cyclohexadienon **2**.

Das Diallenketon **1** lässt sich mit Salzsäure ebenfalls in **2** überführen, woraus geschlossen wurde, daß die Bildung von **2** über **1** läuft.

Die Struktur von **1** wurde aufgrund spektroskopischer Daten ermittelt. Das IR-Spektrum zeigt eine aufgespaltene Allen-Bande bei 1935 und eine C=O-Schwingung bei 1700 cm⁻¹. Im NMR-Spektrum finden sich nur Signale für aromatische Protonen.

¹⁾ Teil der geplanten Dissertation A. Marhold, Univ. Frankfurt am Main.

²⁾ H. Tani und F. Toda, Bull. Chem. Soc. Japan **37**, 470 (1964).

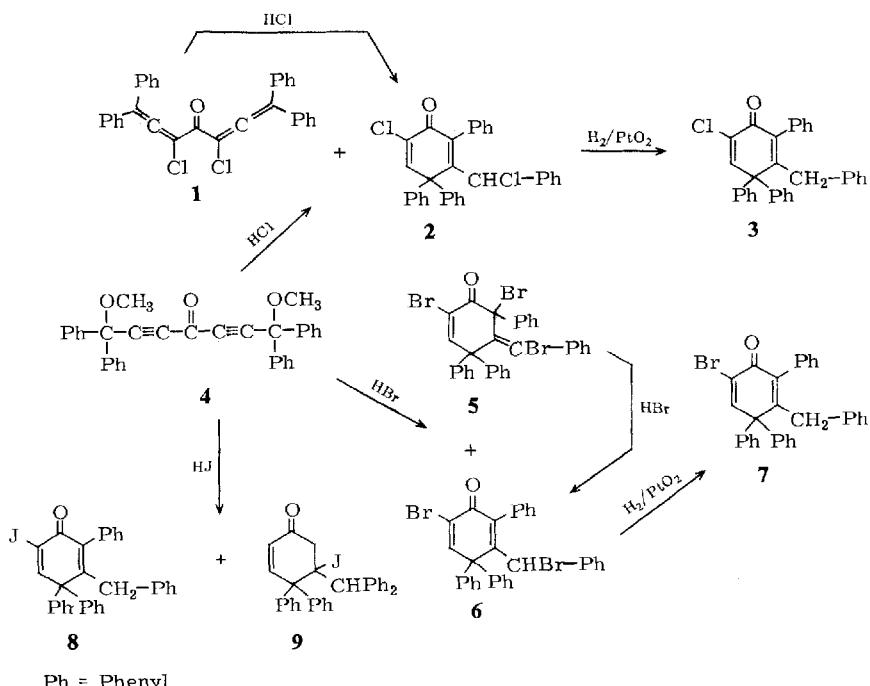
³⁾ J. Salkind und A. Kruglow, Ber. Deut. Chem. Ges. **61**, 2306 (1928).

⁴⁾ P. Yates und J. A. Weisbach, J. Amer. Chem. Soc. **85**, (19) 2943 (1963).

⁵⁾ G. H. Coleman und D. Craig, Org. Syn. **15**, 11 (1935); Coll. Vol. II, 179 (1943).

⁶⁾ S. Swaminathan und K. V. Narayanan, Chem. Rev. **71**, 429 (1971).

Schema 1



Verbindung **2** besitzt im IR-Spektrum eine C=O-Bande bei 1720 cm^{-1} , was für ein ungesättigtes Keton spricht. Das NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei τ 5.5 (1 Proton) und ein Multiplett bei 3.2 – 2.6 (21 Protonen). Das olefinische Proton vinylog zur Carbonylgruppe absorbiert im Aromatenbereich.

Die 1,3-Phenylverschiebung von der Seitenkette zum Ring muß wegen des erhaltenen Hydrierungsproduktes angenommen werden. Die Hydrierung mit PtO_2 als Katalysator ersetzt nur ein Chlor durch Wasserstoff; im NMR-Spektrum ist das Signal für das Methin-Proton verschwunden, und es tritt neu ein Singulett bei τ 7.15 (2 Protonen) auf.

Mit Bromwasserstoffsäure reagiert **4** ebenfalls zum analogen Cyclohexadienon **6** und dem Cyclohexenon **5**. Das zu **1** analoge Diallenketon konnte nicht mehr erhalten werden, da die stärkere Bromwasserstoffsäure das Allensystem schneller protoniert.

5 muß auch eine Vorstufe von **6** sein, denn mit Bromwasserstoffsäure erfolgt die Reaktion zu **6**. Die Hydrierung von **6** in Gegenwart von PtO_2 liefert ebenfalls das zu **3** analoge Produkt **7**.

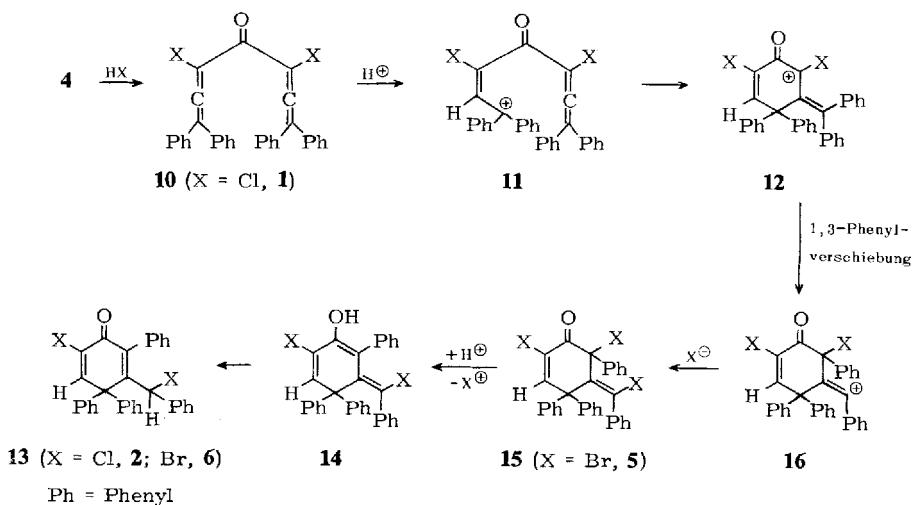
Mit konz. Jodwasserstoffsäure wird sofort das reduzierte Cyclohexadienon **8** erhalten. Daneben entsteht noch ein weiteres Produkt, dem auf Grund des IR- und NMR-Spektrums die Struktur **9** zugeordnet wurde.

Diskussion des Reaktionsverlaufs

Die Reaktion beginnt mit der Protonierung der Methoxygruppen und deren anschließender Abspaltung. In Anschluß an Meyer-Schuster-Umlagerungen treten dann zwei Halogenid-Ionen in das Molekül; dies geschieht leichter als die Protonierung des entstandenen Allensystems **1**. Bei der Reaktion mit konz. Salzsäure läßt sich diese Stufe im Gegensatz zu den Umsetzungen mit stärkeren Säuren (Brom- und Jodwasserstoffsäure) abfangen. Die Addition eines Protons an ein Allensystem führt zu einem mesomeren Allyl-Kation **11**, das die zweite Allenbindung unter Bildung eines 6-Ringes elektrophil angreift. Das entstandene Allyl-Kation stabilisiert sich unter 1,3-Phenylverschiebung und anschließender Absättigung durch ein Halogenid-Ion zu **15**. Nach Protonierung der Carbonylgruppe spaltet sich ein Halogen-Kation ab, und das Enol **14** geht in das stabilere Cyclohexadienonsystem **13** über.

Bei den Reaktionen mit Brom- und Jodwasserstoffsäure konnte die Bildung von elementarem Halogen beobachtet werden. Aufgrund der Verbindungen **1** und **5**, die sich als Zwischenstufen erweisen, erscheint der Reaktionsverlauf nach Schema 2 sinnvoll.

Schema 2



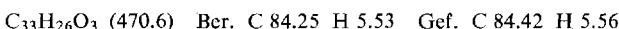
Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und den *Farbwerken Hoechst AG* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Gitterspektrographen, Modell 337 (KBr-Preßlinge), die NMR-Spektren mit dem Varian HA 100 aufgenommen. — Die Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt und sind unkorrigiert. — Die Ausbeuten beziehen sich auf die reinen kristallinen Substanzen.

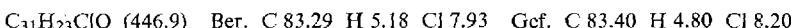
1,7-Dimethoxy-1,1,7,7-tetraphenyl-2,5-heptadien-4-on (4): Aus 1.55 g (63.8 mmol) Magnesiumspänen und 5 ml (67 mmol) Äthylbromid in 50 ml absol. THF wird eine Grignard-Lösung bereitet, zu der man bei Raumtemp. unter Rühren 13.3 g (60 mmol) 3-Methoxy-3,3-

diphenyl-1-propin in 50 ml absol. THF tropft. Die exotherme Umgrignardierung ist nach 15 min beendet, die gelbbraune Lösung wird auf -5°C abgekühlt. Nun werden rasch 2.2 g (30 mmol) Ameisensäure-äthylester in 20 ml absol. THF zugetropft. Die Farbe schlägt bald nach beige um. Es wird noch 3 h bei -5°C gerührt, zur Hydrolyse mit 150 ml 5proz. Ammoniumchlorid-Lösung versetzt und mehrmals mit insgesamt 250 ml Äther extrahiert; die vereinigten Ätherphasen werden mit 50 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 sicc. getrocknet. Das im Rotationsverdampfer vom Äther befreite Reaktionsprodukt wird in 250 ml Aceton p. a. gelöst und auf eine Innentemp. von $0-5^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Dazu werden innerhalb 30 min 2 g (20 mmol) Chromsäureanhydrid, gelöst in 10 ml Wasser und 1.6 ml konz. Schwefelsäure, getropft. Es wird noch 40 min bei $0-5^{\circ}\text{C}$ weitergerührt, dann mit 500 ml Wasser versetzt und mit 250 ml Äther in kleinen Portionen ausgeäthert. Die vereinigten Ätherphasen werden mit 50 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 sicc. getrocknet. Das im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreite Produkt wird mit 100 ml siedendem Methanol aufgenommen, woraus es in farblosen Prismen kristallisiert. Ausb. 65-70%, Schmp. 88°C . — IR: C=C 2200, C=O 1640 cm^{-1} .



Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Hydrierung: 200 mg des Cyclohexadienons **2** bzw. **6** werden in 25 ml absol. THF mit einer Spatelspitze PtO₂ versetzt. Die Hydrierung ist nach ca. $1-1\frac{1}{2}$ h beendet. Die Lösung wird filtriert, dann im Rotationsverdampfer das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt umkristallisiert.

3-Benzyl-6-chlor-2,4,4-triphenyl-2,5-cyclohexadien-1-on (3): Gelbe Prismen aus Äthanol. Ausb. 70-80%, Schmp. $250-251^{\circ}\text{C}$. — IR: C=O 1720 cm^{-1} .

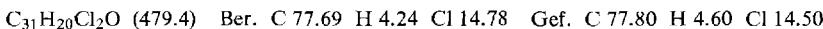


3-Benzyl-6-brom-2,4,4-triphenyl-2,5-cyclohexadien-1-on (7): Gelbe Prismen aus Äthanol. Ausb. 70-80%, Schmp. $256-258^{\circ}\text{C}$. — IR: C=O 1720 cm^{-1} .

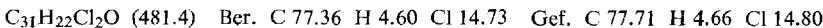


Reaktion von 4 mit konz. Salzsäure: 940 mg (2.0 mmol) **4** in 10 ml absol. THF werden unter starkem Rühren mit 10 ml konz. Salzsäure versetzt. Die trübe Suspension wird 20 min auf 65°C erhitzt. Nach Erkalten wird von dem braunen Öl am Boden des Reaktionsgefäßes dekantiert.

3,5-Dichlor-1,1,7,7-tetraphenyl-1,2,5,6-heptatetraen-4-on (1): Das Öl wird unter Rühren in 10 ml siedendem Äther aufgenommen und sofort mit 10 ml kaltem Methanol versetzt. Innerhalb von 30 min kristallisiert das Produkt in seidenfarbenen Kristallen. Seidenfarbene Prismen aus Chloroform/Methanol, Ausb. 15-30%, Schmp. $229-230^{\circ}\text{C}$. — IR: C=C=C 1935, C=O 1700 cm^{-1} .



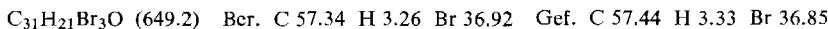
6-Chlor-3-(*o*-chlorbenzyl)-2,4,4-triphenyl-2,5-cyclohexadien-1-on (2): Beide Mutterlaugen (konz. Salzsäure/THF und Äther/Methanol) werden vereinigt und mehrmals mit Äther extrahiert. Die Auszüge werden vereinigt, mit wenig Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 sicc. getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt in 10 ml Chloroform aufgenommen und über Kieselgel mit Chloroform chromatographiert. Die zitronengelbe Fraktion wird vom Lösungsmittel befreit und aus Äthanol umkristallisiert. Gelbe Kristalle, Ausb. 30-40%, Schmp. $220-221^{\circ}\text{C}$. — IR: C=O 1720 cm^{-1} .



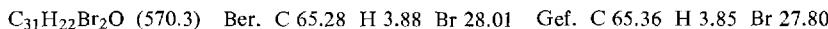
Reaktion von 1 mit konz. Salzsäure: 240 mg (0.5 mmol) **1** in 10 ml absol. THF werden mit 5 ml konz. Salzsäure unter starkem Röhren 30 min auf 65°C erhitzt. Die erkaltete Lösung wird im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, das braune Öl mehrmals aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 40–50% an mit **2** identischem Produkt.

Reaktion von 4 mit Bromwasserstoffsäure: 940 mg (2.0 mmol) **4** in 20 ml Eisessig werden unter Röhren mit 5 ml 48 proz. Bromwasserstoffsäure/Eisessig-Lösung versetzt. Die Lösung erwärmt sich, wobei die Farbe nach Tiefrot umschlägt. Es wird noch 20 min auf 100°C erwärmt. Nach Entfernen des Eisessigs im Rotationsverdampfer wird in 50 ml Benzol aufgenommen und dieses ebenfalls abdestilliert. Der ölige Rückstand wird in 10 ml Chloroform gelöst und über Kieselgel mit Chloroform chromatographiert.

2,6-Dibrom-5-(*α*-brombenzyliden)-4,4,6-triphenyl-2-cyclohexen-1-on (5): Das Lösungsmittel der ersten farblosen Fraktion wird im Rotationsverdampfer entfernt und das farblose Öl aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Prismen, Ausb. 15–20%, Schmp. 210°C. — IR: C=O 1725 cm⁻¹.



6-Brom-3-(*α*-brombenzyl)-2,4,4-triphenyl-2,5-cyclohexadien-1-on (6): Von der zweiten gelben Fraktion wird das Lösungsmittel entfernt und das Öl aus Äthanol umkristallisiert. Gelbe Prismen, Ausb. 55–60%, Schmp. 218°C. — IR: C=O 1710 cm⁻¹.

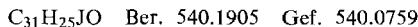


Reaktion von 5 mit Bromwasserstoffsäure: 195 mg (0.3 mmol) **5** in 10 ml Eisessig werden unter Röhren mit 5 ml 48 proz. Bromwasserstoffsäure/Eisessig-Lösung versetzt. Es wird 20 min auf 100°C erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird der Rückstand zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 60–65% an mit **6** identischem Produkt.

Reaktion von 4 mit konz. Jodwasserstoffsäure: 940 mg (2.0 mmol) **4** in 20 ml Eisessig werden unter Röhren mit 5 ml 57 proz. Jodwasserstoffsäure versetzt. Die Lösung färbt sich sofort schwarzviolett. Man erhitzt 15 min auf 100°C und gießt auf 100 g Eis. Der braune, voluminöse Niederschlag wird abfiltriert und in 100 ml Äther aufgenommen. Die organische Phase wird mit 5 proz. Natriumhydrogensulfit-Lösung gewaschen, bis die dunkelrote Farbe des Jods verschwindet. Die Ätherphase wird über Na₂SO₄ sicc. getrocknet und das vom Lösungsmittel befreite Produkt über Kieselgel mit Chloroform chromatographiert.

5-Benzhydryl-5-jod-4,4-diphenyl-2-cyclohexen-1-on (9): Nach kleineren Vorläufen kommt eine farblose Fraktion, die vom Lösungsmittel befreit und aus Äthanol umkristallisiert wird. Farblose Prismen oder Würfel, Ausb. ca. 10%, Schmp. 210°C (Zers.). Wegen der Empfindlichkeit gegenüber Licht und Luftsauerstoff konnte keine Analyse angefertigt werden.

IR: C=O 1730 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 6.5$ (s, CH), 6.0 (d, $J = 7$ Hz), 5.05 (d, $J = 7$ Hz), 3.7 (d, $J = 5$ Hz), 2.15 (s, $J = 5$ Hz), 2.7–3.4 (m, aromat. Protonen).



3-Benzyl-6-jod-2,4,4-triphenyl-2,5-cyclohexadien-1-on (8): Bei der nächsten gelben Fraktion wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und das Öl aus Äthanol umkristallisiert. Gelbe Blättchen, Ausb. ca. 40%, Schmp. 250–251°C. — IR: C=O 1720 cm⁻¹.

