

„2,2'-Bisdimedonylidene“ – ein neues elektrophiles Olefin[☆]

Kurt Schank* und Michael Fünfrocken

Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes,
D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 14. August 1991

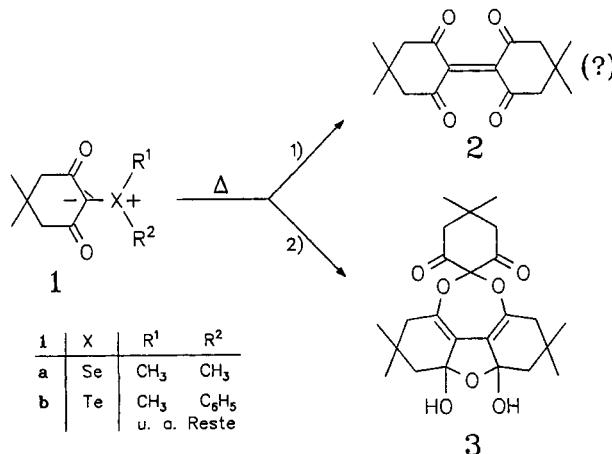
Key Words: 2,2'-Bisdimedonylidene, synthesis and electrophilic reactions of / Olefin, electrophilic

“2,2'-Bisdimedonylidene” – a Novel Electrophilic Olefin*

The title compound has been prepared unambiguously by dehydrogenation of known „2,2'-bisdimedonyl“ (**8**). Its typical electrophilic character leads to additions of various nucleo-

philes which prove the molecular structure. Physical data are in disagreement with those mentioned in the literature.

Im Rahmen von Untersuchungen über Dialkylselenium-ylide wurde 1980 die Synthese von 4,4',4'-Tetramethylbicyclohexyliden-2,2',6,6'-tetrone (**2**) durch Thermolyse des Ylids **1a** beschrieben^[1]; demgegenüber steht die Bildung des hydratisierten Dimedonylidene-„Trimeren“ **3** aus entsprechenden Tellurium-Yliden **1b**^[2].

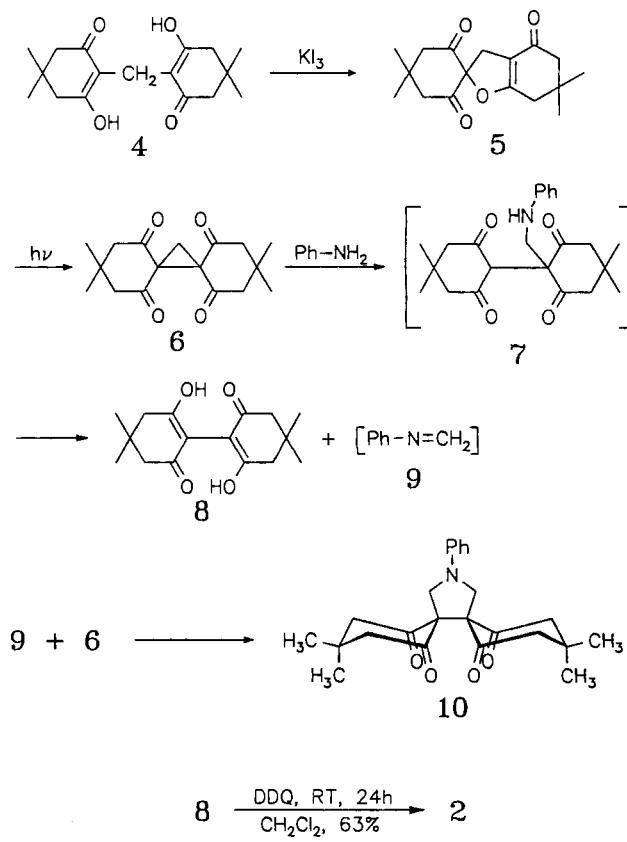


Bei eigenen Untersuchungen über 2,2'-verknüpfte 1,3-Diketone^[3] – die als vinylogre Reduktone und Dehydroreduktone anzusehen sind^[4] – wurde **2** auf unabhängigem und eindeutigem Weg durch Dehydrierung des bekannten^[5] **8** mittels 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) synthetisiert. Ein Vergleich der physikalischen Daten zeigt, daß die beiden Verbindungen nicht identisch sind.

Tab. 1. Vergleich der Literaturdaten von **2** mit den gefundenen Daten

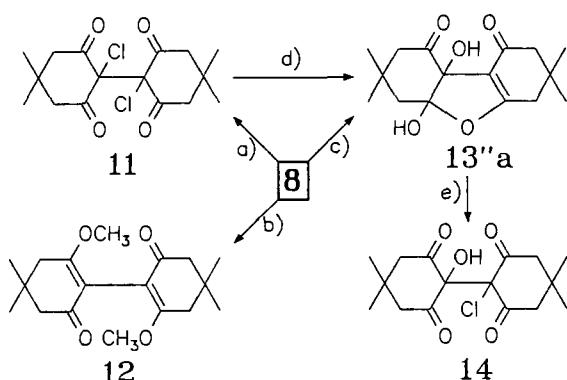
	diese Arbeit	Lit ¹⁾
Schmp.	227 °C	84–85 °C
IR	1710 cm ⁻¹ (breit)	1730 cm ⁻¹ 1680 cm ⁻¹
¹ H-NMR	1.082 (s, 12H, CH ₃) 2.750 (s, 8H, CH ₂)	1.33 (s, 6H, CH ₃) 2.53 (m, 4H, CH ₂)

Die Synthese von **8** konnte optimiert und der postulierte^[5] Bildungsmechanismus über retro-Mannich-Reaktion durch Abfangen der Zwischenstufe **9** in Form von **10** gestützt werden.



Während **8** gegenüber DDQ und wäßriger Natrium-hypobromit-Lösung Redukton-Verhalten zeigt, verhält es sich gegenüber Sulfurylchlorid oder Diazomethan wie ein ambidentes β -Diketon-Enol-System.

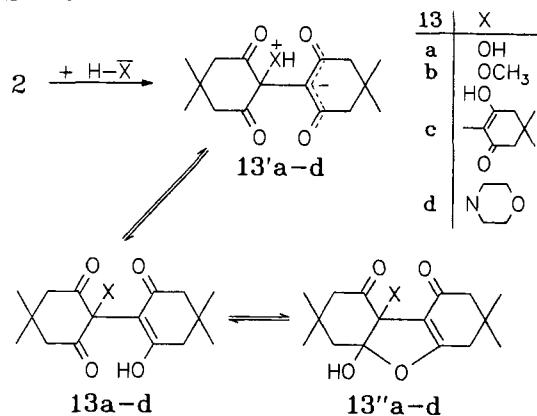
Mit wäßriger Natrium-hypobromit-Lösung kann **2** jedoch nicht erhalten werden, es hydratisiert sofort zum bekannten^[6] **13'a**. Das Dichlorderivat **11** zeigt zwar bei der



- a) SO_2Cl_2 (66%); b) $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{O}-\text{MeOH}$ (76%);
 c) Br_2/NaOH (22%); d) 1. $\text{NaI}/\text{CH}_3\text{COCH}_3$,
 2. $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (20%); e) SO_2Cl_2 (72%).

Umsetzung mit Natriumiodid in Aceton spontane Iodbildung, dessen Reduktion mit wäßriger Natrium-hydrogen-sulfit-Lösung liefert jedoch ebenfalls nur **13''a** bei der Aufarbeitung. Der Bis-Enoether **12** zeigt ein interessantes Protonenresonanzspektrum. Durch behinderte freie Drehbarkeit der zentralen Bindung erhält das Molekül eine Chiralitätsachse (Atropisomerie), weswegen die Signale der geminalen Methylenprotonen in Allylstellung und neben der Carbonylgruppe zu zwei AB-Systemen aufspalten.

Die gleiche hohe Elektrophilie wie gegenüber Wasser zeigt **2** auch gegenüber anderen O-, N- und C-Nucleophilen unter Bildung der Verbindungen **13a–d**. Dabei liegen **13a–c** in einer Halbacetalstruktur **13'a–c**, **13d** in einer Betainstruktur **13'd** vor.



Aus dem mittels Kernresonanz leicht erkennbaren Tautomeriegleichgewicht von **13a** \rightleftharpoons **13''a** lässt sich **13a** sehr leicht durch Sulfurylchlorid zum Chlorhydrinether **14** abfangen.

Da **13''a,c** bekannt sind^[6,7], stellen diese Umsetzungen einen weiteren Strukturbeweis für **2** dar. **2** kann demzufolge nicht das Endprodukt der Thermolyse von **1a**^[1a] sein.

Experimenteller Teil

NMR (CDCl_3 mit TMS als internem Standard): Bruker AM 400, 400 MHz (^1H) oder 100 MHz (^{13}C). – IR (KBr): Beckman IR-33. – UV (CH_2Cl_2): Uvikon 360. – MS: Finnigan MAT-311. – Die Schmelzpunkte wurden auf einem geeichten Koflerheiztisch bestimmt. – Benzin A: Petrolether mit Siedebereich 40–60°C.

4,4,4',4'-Tetramethylbicyclohexyliden-2,2',6,6'-tetron (**2**): 2.78 g (10 mmol) Bisdimedonyl **8**^[5] und 2.27 g (10 mmol) DDQ wurden in 50 ml absol. Methylenchlorid 24 h bei Raumtemp. intensiv gerührt. Das gebildete Hydrochinon wurde abgesaugt, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus absol. Ether kristallisiert: 1.74 g (63%). – Schmp., IR- und ^1H -NMR-Daten s. Tab. 1. – ^{13}C -NMR: δ = 29.03 (CH_3), 31.03 (C_q), 55.69 (CH_2), 147.47 ($\text{C}=\text{C}$), 196.65 ($\text{C}=\text{O}$). – UV (ϵ): $\lambda_{\text{max}} = 256 \text{ nm}$ (8595). – MS (70 eV): m/z (%) = 276 (4.17) [M^+], 83 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (276.33) Ber. C 69.54 H 7.29 Gef. C 69.45 H 7.18

3,3,10,10-Tetramethyl-14-phenyl-14-azadispiro[5.0.5.3]pentadecan-1,5,8,12-tetron (**10**): Nach Lit.^[13] hergestelltes **8** wurde aus Acetonitril umkristallisiert, die Mutterlauge auf ca. 10% des Ausgangsvolumens eingeengt und wieder auf –20°C gekühlt. Dabei kristallisierte **10** aus: 7–10%. – Schmp. 255°C (CH_3CN ; Zers.). – IR: $\tilde{\nu} = 1740 \text{ cm}^{-1}$, 1710 ($\text{C}=\text{O}$), 1600, 1570 ($\text{C}=\text{C}_\text{ar}$). – ^1H -NMR: δ = 0.552 (s, 6H, CH_3), 0.704 (s, 6H, CH_3), 1.832 (d, $J_{\text{AB}} = 14.1 \text{ Hz}$, 4H, CH_2CO), 2.541 (d, $J_{\text{AB}} = 14.1 \text{ Hz}$, 4H, CH_2CO), 3.437 (s, 4H, CH_2N), 6.041 (m, 2H, H_ar), 6.162 (m, 1H, H_ar), 6.671 (m, 2H, H_ar). – ^{13}C -NMR: δ = 24.92, 28.74 (CH_3), 28.22 (C_q), 49.61 (CH_2N), 51.58 (CH_2CO), 70.19 ($\text{C}_\text{q}\text{-CO}$), 109.50, 114.48, 127.03 (CH_ar), 144.42 ($\text{C}_\text{ar}\text{-N}$), 200.71 ($\text{C}=\text{O}$).

$\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{N}$ (395.50) Ber. C 72.89 H 7.39 N 3.54
 Gef. C 72.84 H 7.48 N 3.65

1,1'-Dichlor-4,4,4',4'-tetramethylbicyclohexyl-2,2',6,6'-tetron (**11**): 3 g (11 mmol) **8** wurden bei Raumtemp. mit 10 ml (124 mmol) Sulfurylchlorid versetzt und bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt (ca. 10 min). Das überschüssige Sulfurylchlorid wurde im Wasserstrahlvak. (mit zwischengeschaltetem Calciumchlorid-Trockenrohr) entfernt und der fast farblose, zersetzbare Rückstand aus Ether/Benzin A umkristallisiert: 2.9 (66%). – Schmp. 187°C (Ether/Benzin; ab 140°C Gelbfärbung). – IR: $\tilde{\nu} = 1740 \text{ cm}^{-1}$, 1720 ($\text{C}=\text{O}$). – ^1H -NMR: δ = 1.129 (s, 3H, CH_3), 1.261, 2.372 (d, $J_{\text{AB}} = 14.2 \text{ Hz}$, 2H, CH_2), 3.455 (d, $J_{\text{AB}} = 14.2 \text{ Hz}$, 2H, CH_2). – ^{13}C -NMR: δ = 26.23 (CH_3), 30.32 (C_q), 31.13 (CH_3), 49.42 (CH_2CO), 71.39 (C-Cl), 196.00 ($\text{C}=\text{O}$).

6,6'-Dimethoxy-4,4,4',4'-tetramethylbi-1-cyclohexen-1-yl-2,2'-dion (**12**): Man stellte eine Lösung von ca. 15 mmol Diazomethan in 25 ml Ether her und verdünnte diese mit dem gleichen Volumen Methanol. Zu dieser Lösung gab man unter Eiskühlung portionsweise 1.56 g (5.6 mmol) **8** (jeweils heftiges Aufschäumen) und rührte dann noch 30 min bei Raumtemp. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der feste Rückstand aus Ether umkristallisiert: 1.3 g (76%). – Schmp. 170°C (Ether). – IR: $\tilde{\nu} = 1650 \text{ (C=O) cm}^{-1}$, 1600 ($\text{C}=\text{C}$). – ^1H -NMR: δ = 1.117 (s, 6H, CH_3), 1.173 (s, 6H, CH_3), 2.238 (d, $J_{\text{AB}} = 15.8 \text{ Hz}$, 2H, CH_2), 2.339 (d, $J_{\text{AB}} = 15.8 \text{ Hz}$, 2H, CH_2), 2.398 (d, $J_{\text{AB}} = 17.3 \text{ Hz}$, 2H, CH_2), 2.542 (d, $J_{\text{AB}} = 17.3 \text{ Hz}$, 2H, CH_2), 3.700 (s, 6H, OCH_3). – ^{13}C -NMR: δ = 29.95, 28.68 (2 CH_3), 32.04 (C_q), 39.68 ($\text{CH}_2\text{-C-O}$), 50.32 ($\text{CH}_2\text{-CO}$), 55.45 (OCH_3), 111.72 ($=\text{C}-\text{O}$), 171.18 ($=\text{C}-\text{C}$), 198.30 ($\text{C}=\text{O}$). – UV (ϵ): $\lambda_{\text{max}} = 228.8$ (sh, 3784), 260.0 (10516).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (306.40) Ber. C 70.56 H 8.55 Gef. C 70.38 H 8.39

1,2,3,4,4a,6,7,8,9,9b-Decahydro-4a,9b-dihydroxy-3,3,7,7-tetramethylbibenzofuran-1,9-dion (**13''a**): a) 2.78 g (10 mmol) **8** wurden in 20 ml 1 M Natronlauge gelöst und 0.8 g (5 mmol) Brom zugegeben. Nach 1 stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde die Lösung dreimal mit je 10 ml Essigester extrahiert, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde aus Ether kristallisiert: 0.65 g (22%).

b) 1.74 g (5 mmol) **11** wurden in 20 ml absol. Aceton gelöst, dann wurde eine Lösung von 1.50 g (190 mmol) Natriumiodid in 30 ml

absol. Aceton langsam zugetropft. Dabei bildete sich spontan elementares Iod, das nach 10 min. Röhren bei Raumtemp. durch Zugabe von 50 ml 10 proz. Natriumsulfit-Lösung reduziert wurde. Die Mischung wurde dreimal mit je 30 ml Essigester extrahiert, dieser mit je 30 ml 10 proz. Natriumsulfit-Lösung und Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und der Essigester i. Vak. abdestilliert: 300 mg (20%). – Schmp. 137 °C (Lit.^[6a] 133–134 °C, Lit.^[6b] 137 °C).

1-Chlor-1'-hydroxy-4,4',4'-tetramethylbicyclohexyl-2,2',6,6'-tetron (14): 1 g (3.4 mmol) **13'a** wurden wie zuvor **8** mit 5 ml (62 mmol) Sulfurylchlorid umgesetzt; Ausb. 0.8 g (72%). – Schmp. 161 °C (Ether/Benzin A; Zers.). – IR: $\tilde{\nu}$ = 3400 cm⁻¹ (OH), 1735, 1720 (C=O). – ¹H-NMR: δ = 1.043 (s, 3H, CH₃), 1.138 (s, 3H, CH₃), 1.146 (s, 3H, CH₃), 1.173 (s, 3H, CH₃), 2.554 (d, J_{AB} = 15.2 Hz, 2H, CH₂), 2.739 (d, J_{AB} = 13.8 Hz, 2H, CH₂), 3.042 (d, J_{AB} = 13.8 Hz, 2H, CH₂), 3.151 (d, J_{AB} = 15.2 Hz, 2H, CH₂). – ¹³C-NMR: δ = 27.54, 27.95, 29.49, 30.38, 30.43, 30.66 (4 CH₃, 2 C_q), 50.60, 51.55 (2 CH₂-CO), 69.40 (C-Cl), 86.21 (C=O), 200.81, 201.13 (2 C=O).

Addition von Nucleophilen an das Olefin 2. – a) Wasser: **13'a**. Eine Lösung von 1.38 g (5 mmol) **2** in 50 ml Essigester wurde mit 20 ml Wasser geschüttelt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und wieder eingedampft: 1.42 g **13'a** (97%).

b) **Methanol:** **13'b**. 1.38 g (5 mmol) **2** wurden in 20 ml absol. Methanol gelöst, 15 min bei Raumtemp. gerührt, dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde aus Essigester umkristallisiert: 1.13 g (77%). – Schmp. nicht bestimmbar, bei 137 °C Abspaltung von Methanol, dann ab ca. 200 °C Zers. – IR: $\tilde{\nu}$ = 2240 cm⁻¹ (OH), 1730, 1660 (C=O), 1620 (C=C). – ¹H-NMR (*: sehr breites Signal): δ = 0.905 (s, 3H, CH₃), 1.050 (s, 3H, CH₃), 1.162 (s, 6H, CH₃), 1.78* (s, 2H, CH₂), 2.33* (s, 6H, CH₂), 3.526 (s, 3H, OCH₃). – ¹³C-NMR (*: sehr breites Signal): δ = 28.18, 29.30 (2 C_q), 24.76, 31.75, 33.07, 33.65 (4 CH₃), 38.89*, 48.04*, 50.79* (CH₂-CO und CH₂-C=O), 54.85 (OCH₃), 83.55 (C-OCH₃), 113.95 (O-C-OCH₃).

C₁₇H₂₄O₅ (308.37) Ber. C 66.21 H 7.84 Gef. C 66.34 H 7.93

c) **Dimedon:** **13'c**. Zu 1.38 g (5 mmol) **2** in 40 ml absol. Methylenchlorid wurden 0.7 g (5 mmol) Dimedon gegeben. Dann wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel entfernt: 1.48 g

(71%). – Schmp. 214–215 °C (Essigester, Lit.^[7] 215 °C). – IR- und ¹H-NMR-Daten identisch mit denen in Lit.^[7]. – ¹³C-NMR: δ = 27.66 (C_q), 28.27, 28.47, 30.89 (3 CH₃), 34.22 (C_q), 38.17 (CH₂-C=O), 43.32 (CH₂-C=), 50.65 (CH₂-CO), 62.21 (C_q), 111.75 (O-C-OH), 116.36 (C=C-O), 177.12 (=C-C), 198.04 (C=O).

d) Morphinol: **13'd**. Analog zu **13'c** wurden mit 0.44 g (5 mmol) Morphinol 1.06 g (58%) **13'd** erhalten. – Schmp. 178 °C (Essigester). – IR: $\tilde{\nu}$ = 3600–2600 cm⁻¹ (NH), 1740, 1700 (C=O), 1600, 1530 (O=C-C=C-O⁻). – ¹H-NMR: δ = 0.713 (s, 3H, CH₃), 1.112 (s, 6H, CH₃), 1.116 (s, 3H, CH₃), 2.224 (d, J_{AB} = 12.2 Hz, 2H, CH₂), 2.371 (s, 4H, CH₂), 2.781 (m, 2H, CH₂-N), 2.880 (d, J_{AB} = 12.2 Hz, 2H, CH₂), 3.918 (m, 4H, CH₂-O), 4.097 (m, 2H, CH₂-N), 5.301 (s, 1H, NH⁺). – ¹³C-NMR: δ = 24.71, 28.84, 30.91 (3 CH₃), 31.39, 31.97 (2 C_q), 49.73 (CH₂-N), 50.28, 52.80 (CH₂), 64.19 (CH₂-O), 87.83 (C_q-N), 104.30 (=C=), 192.71 (=C-OH), 197.69 (C=O).

C₂₀H₂₉NO₅ (363.45) Ber. C 66.09 H 8.04 N 3.85
Gef. C 65.99 H 8.08 N 3.59

CAS-Registry-Nummern

2: 138009-43-5 / **8:** 74848-56-9 / **10:** 138059-70-8 / **11:** 138009-44-6 / **12:** 138009-45-7 / **13'a:** 132836-70-5 / **13'b:** 138009-47-9 / **13'c:** 138009-48-0 / **13'd:** 138009-49-1 / **14:** 138009-46-8

* Herr Professor Michael Hanack zum 60. Geburtstag gewidmet.

^[1] N. N. Magdesieva, Le Nguen Ngi, N. M. Koloskova, *J. Org. Chem. USSR* **1980**, 16, 116; *Zh. Org. Khim.* **1980**, 16, 124; *Chem. Abstr.* **1980**, 93, 26141 s.

^[2] I. D. Sadekov, A. I. Usachev, V. I. Minkin, *Zh. Org. Khim.* **1980**, 16, 1044; *Chem. Abstr.* **1981**, 94, 46893 n.

^[3] M. Fünfrocken, Dissertation, Univ. Saarbrücken, **1991**.

^[4] G. Hesse, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1978**, Bd. VI/1d, S. 283.

^[5] K. Ohkata, Y. Kubo, A. Tamaru, T. Hanafusa, *Chem. Lett.* **1975**, 859; statt des Literatur-Schmp. 219 °C wurde 250 °C gefunden; alle anderen Daten stimmten überein.

^[6a] H. H. Wasserman, J. E. Pickett, *Tetrahedron* **1985**, 41, 2155; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4695. – ^[6b] K. Schank, C. Schuhknecht, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3032 und dort zitierte Literatur (Ref. 11).

^[7] R. G. Cooks, D. H. Williams, K. M. Johnston, J. D. Stride, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 2199.

[318/91]