

Bol. inst. quím. univ. nal. autón. Méx. VIII, pág. 23-29 (1956).

ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE COMPUESTOS  
CICLICOS\* IV. LA DESHIDRATACION DE  
CARBINOLES ALILICOS CICLICOS\*\*

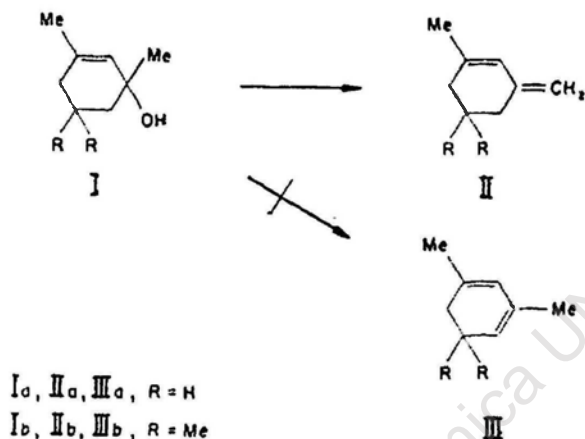
O. H. Wheeler.

Durante una investigación anterior (1) se encontró que el 1, 3-dimetilciclohex-2-enol (Ia) produce al deshidratarse el 1-metil-3-metilen-ciclohexeno (IIa) en vez del 1, 3-dimetilciclohexadieno IIIa). Esta estructura se deduce debido a que el hidrocarburo tiene  $\lambda$  máx. 232  $m\mu$ ,  $\epsilon = 9,500$ . Un dimetilciclohexadieno tendría  $\lambda$  máx. 265,  $\epsilon = 5,000$  [ $\alpha$ -felandreno tiene  $\lambda$  máx. 263,  $\epsilon = 2,500$  (2)], mientras que un 3-metilenciclohexeno tendría 232  $m\mu$  [ $\beta$ -felandreno tiene  $\lambda$  máx. 232  $m\mu$ ,  $\epsilon = 9,200$  (2)]. Se supone generalmente que los alcoholes alílicos terciarios, semejantes a (I), sufren deshidratación cíclica para dar un ciclohexadieno, pero el resultado anterior indica que esto puede no ser cierto y con este motivo hemos investigado otros ejemplos.

Se hizo reaccionar isoforona con yoduro de metil magnesio y el carbinol resultante (Ib), fue deshidratado destilándolo sobre bisulfato de potasio. El dieno tuvo  $\lambda$  máx. 235  $m\mu$ ,  $\epsilon = 10,500$  y no mostró máximo a 260  $m\mu$ , lo cual está de acuerdo con la estructura (IIb). Además, la ozonolisis produjo formaldehído, mostrando la presencia del grupo metileno. No se pudo obtener el aducto con anhídrido maleico en condiciones normales y la formación de un aducto de la estructura (IIb) sería contraria a la regla de Bredt

\* Parte III, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 63 (1956). Este Boletín, pág.

\*\* Traducido del *J. Org. Chem.*, 20, 1672 (1955), con permiso de los editores.



(3). Por lo tanto el producto debe de ser 1, 5, 5-trimetil-3-metilen-ciclohexeno (IIb). Kharasch y Tawney (4) obtuvieron mediante estas reacciones un hidrocarburo que formularon como 1, 3, 5, 5-tetrametilciclohexadieno y del cual obtuvieron un aducto con anhídrido maleico. Cuando al producto que estamos describiendo se le hizo reaccionar con anhídrido maleico en benceno, en presencia de ácido sulfúrico (5), se obtuvo un aducto aparentemente idéntico al aducto ácido de estos investigadores.

Similarmente la carvona (IV) se hizo reaccionar con reactivo de Grignard (yoduro de metilmagnesio) y el carbinol intermedio, fue deshidratado a un hidrocarburo, con  $\lambda$  máx. 234 m $\mu$ ,  $\epsilon =$



9,500. Esta absorción puede ser dada solamente por 2-metil-3-metilen-5-insopropenilciclohexeno (V), por lo que ocurrió de nuevo una deshidratación exocíclica. Rupe y Liechtenham (6), han llevado a

cabo esta reacción, pero no estuvieron seguros de la estructura del producto.

La 2-metilcicloheptenona (VI) fue preparada oxidando metilciclohepteno con bióxido de selenio. El producto mostró  $\lambda$  máx. 233  $\mu$ , que es la longitud de onda apropiada para una cicloheptenona monoalquilada (7). Su semicarbazona fue idéntica a la de la cetona obtenida haciendo reaccionar cicloheptandiona con yoduro de metilmagnesio. En esta forma la oxidación del metilciclohepteno,



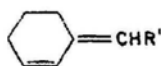
tiene lugar en la posición alílica adyacente al grupo metilo, en la misma forma que la oxidación de metilciclopenteno (8) y del metilciclohexeno (9). Se hizo reaccionar la 2-metilcicloheptenona con yoduro de metil magnesio y el producto mostró  $\lambda$  máx. 235  $\mu$ ,  $\epsilon = 13,000$ . Por lo tanto ocurrió una deshidratación exocíclica, produciendo el compuesto (VII).

Una búsqueda en la literatura mostró que se han reportado anteriormente reacciones similares. Heilbron, Spring y Bann (10) hicieron reaccionar  $\Delta^{5-7}$ -cetocolesteno con bromuro de metilmagnesio y obtuvieron el hidrocarburo  $\Delta^{5-7}$ -metilen-colesteno y Weinhouse y Karasch (11) encontraron que la misma reacción tiene lugar con  $\Delta^{5-3}$ -acetoxi-7-cetocolesteno. Recientemente Musgrave (12), encontró que la 4-colesten-3-ona, produjo  $\Delta^{4-3}$ -metilen-colesteno en una reacción similar. Estos resultados sugieren que la deshidratación de los compuestos del tipo (I) a compuestos del tipo (II) y no a compuestos del tipo (III), es un fenómeno general.

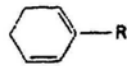
En vista de este hecho, probablemente la estructura de varios dienos obtenidos por deshidratación de alcoholes alílicos cíclicos, ha sido formulada incorrectamente. Haworth (13) hizo reaccionar 2 y 3-metilciclohexenona con yoduro de metilmagnesio y consideró el producto como ciclohexadieno, lo cual es incorrecto, como se de-

mostró anteriormente. Downes, Gill y Lions (14) llevaron a cabo la misma reacción con 3, 4, 6-trimetilciclohexenona y obtuvieron un supuesto tetrametilciclohexadieno, que produjo solamente un aducto gomoso con el anhídrido maleico, pero este producto es probablemente el metilenciclohexeno. Similarmente, Galloway, Dewar y Reed (15), llevaron a cabo esta reacción con criptona, (4-isopropilciclohexenona) y consideraron el producto como el ciclohexadieno  $\alpha$ -felandreno. Sin embargo, sus resultados indicarían la formación de  $\beta$ -felandreno como el producto más probable.

La explicación de este tipo de deshidratación, debe de ser que, mientras que para los 1-alkilciclohexanoles la deshidratación más favorecida es la endocíclica, puesto que una doble ligadura es más estable dentro de un anillo de ciclohexano (16), en los otros casos, el 1-alkiliden-ciclohexeno-2 (VIII), debe de ser el producto más estable, puesto que tiene una energía de resonancia más alta que



VIII



IX

el ciclohexadieno (IX). Además, el anillo de ciclohexadieno es una estructura altamente tensionada (17), mientras que la tensión en (VIII), se reduce flexionando el átomo de carbono número 5 fuera del plano del anillo.

## PARTE EXPERIMENTAL

### *Reacción de Grignard con isoforona.*

Agitando durante media hora a 0° C., se agregaron 13.8 g. de isoforona en 50 ml. de éter, a una solución de Grignard preparada con yoduro de metilo (14.2 g.) y magnesio (2.4 g.) en éter (100 ml.) Después de agitar a temperatura ambiente durante media hora, se trató el producto de la reacción en la forma usual, con solución acuosa de cloruro de amonio. El residuo que quedó después de

eliminar el disolvente, fue destilado de bisulfato de potasio bajo presión reducida (100 mm.) con el baño a 120-130°. El destilado fue seado con sulfato de sodio y redestilando se obtuvo el hidrocarburo (6.5 g.) p.e. 98-100° a 200 mm.;  $n_D^{20}$  1.4705. Absorción en el ultravioleta,  $\lambda$  máx. 235 m $\mu$ ,  $\epsilon = 10,500$ , en etanol purificado al 95%. No se encontró producto de la adición en 1:4.

El hidrocarburo (1.36 g.) se dejó a temperatura ambiente durante 2 horas con anhídrido maleico (0.90 g.) en benceno (2 ml.) conteniendo una gota de ácido sulfúrico concentrado. El precipitado (150 mg.) fue recrystalizado de metanol acuoso, p.f. 155°. Kharasch y Tawney (4) dan p. f. 154.5° para el aducto ácido.

*Anál.* Calc. para  $C_{14}H_{20}O_4$ : C, 66.6; H, 8.0  
Encontrado: C, 66.5; H, 8.0.

No se formó el aducto al reflujar en solución bencénica en ausencia de ácido.

El hidrocarburo (1.2 g.) en acetato de etilo (20 ml.), fue enfriado en baño de hielo con sal y se hizo pasar oxígeno ozonizado durante 30 minutos. Los gases de salida fueron pasados a través de dos frascos lavadores conteniendo metona al 5% en etanol-agua al 10%. Se calentaron estas soluciones hasta hervir y se dejaron a temperatura ambiente durante la noche. El precipitado, p.f. 191°, 1.53 g. correspondiendo a 60% de formaldehído [Horning y Horning (18) dan p.f. 191-191.5° para este derivado].

#### *Reacción de Grignard con carvona.*

Se hicieron reaccionar en la forma anterior 5.0 g. de carvona en 30 ml. de éter con una solución etérea de yoduro de metil magnesio [yoduro de metilo (5.3 g.) y magnesio (0.9 g.) en éter (40 ml.)] El producto (3.0 g.; 60%) mostró p.e. 81-83°/18 mm.,  $n_D^{20}$  1.4975;  $\lambda$  máx. 234 m $\mu$ ,  $\epsilon = 9,500$ . El producto no precipitó con solución de 2, 4-dinitrofenilhidrazina y produjo solamente polímeros resinosos con anhídrido maleico y benceno hirviendo.

*Metilciclohepteno.*—Se hizo reaccionar en la forma usual cicloheptanona (12 g.) en éter (100 ml.) con solución de yoduro de

metil magnesio y el carbinol crudo obtenido, fue deshidratado destilándolo con yodo. El hidrocarburo (6.5 g.; 60%) mostró p.e. 92-98° a 580 mm.,  $n_D^{27}$  1.4540. Ruzicka y Seidel (19) dan p.e. 133.5 a 720 mm.,  $n_D^{22}$  1.4575.

*2-Metilcicloheptenona A.*—Se agitó reflejando durante 15 minutos 2-metilciclohepteno (5.5 g.) en agua (50 ml.) y dioxano purificado (30 ml.) y se agregó durante  $\frac{1}{4}$  de hora dióxido de selenio (7.9 g.) en agua caliente (20 ml.) Se agitó y reflujo la solución durante  $1\frac{1}{2}$  horas más. Se decantó la capa superior, se vertió sobre agua helada y se extrajo con éter. La solución etérea fue lavada con agua y secada. Se eliminó el disolvente. Se destiló el residuo obteniéndose la cetona (3.0 g.; 50%) p.e. 85-88° a 20 mm.,  $n_D^{25}$  1.4938;  $\lambda$  máx. 233  $m\mu$   $\epsilon = 11,900$ .

Se preparó una semicarbazida de la manera usual y mostró un p.f. 202°, de etanol.

*Anál.* Calc. para  $C_9H_{15}N_3O$ : C, 59.7; H, 8.35; N, 23.2

Encontrado: C, 59.6; H, 8.5; N, 23.4.

B.—Se hizo reaccionar cicloheptandiona, preparada por oxidación con dióxido de selenio de la cicloheptanona, con yoduro de metil magnesio en la forma usual. El producto crudo, p.e. 86-90° a 22 mm.,  $n_D^{25}$  1.4930, fue convertido a la semicarbazona (40%), p.f. 202°, de etanol; no mostró depresión al mezclarse con la semicarbazona mencionada anteriormente.

*Reacción de Grignard con la 2-metilcicloheptenona.*—La 2-metilcicloheptenona (2.2 g.) en éter (20 ml.) se hizo reaccionar en la misma forma con exceso de yoduro de metil magnesio [de yoduro de metilo (2.7 g.) y magnesio (0.45 g.)] en éter (30 ml.) El producto (1.2 g.; 55%), p.e. 80-82° a 20 mm.,  $n_D^{25}$  1.4948, no dió precipitado con 2, 4-dinitrofenilhidrazina, ni tampoco aducto sólido con anhídrido maleico en benceno.  $\lambda$  máx. 235  $m\mu$ ,  $\epsilon = 13,000$ .

Este trabajo fue hecho con donativos de la Fundación Rockefeller de Nueva York.

## RESUMEN

Se ha encontrado que los 1-alquilcicloalc-2-enoles no producen al deshidratarse, los alquil-cicloalcadienos, como se creía generalmente, sino los isómeros alquiliden-cicloalc-2-enos.

## BIBLIOGRAFIA

1. Wheeler, Tesis, Londres, 1953.
2. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1123 (1941).
3. Fawcett, *Chem. Revs.*, **47**, 219 (1950).
4. Kharasch y Tawney, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2308 (1941).
5. Conroy, *ibid.*, **74**, 3046 (1952).
6. Rupe y Liechtehan, *Ber.*, **39**, 1119 (1906).
7. Gillam y West, *J. Chem. Soc.*, 483 (1942).
8. Dane, Schmitt y Rautenstrauch, *Ann.*, **532**, 29 (1937).
9. Butz, Davis y Gaddis, *J. Org. Chem.*, **12**, 122 (1947).
10. Bann, Heilbron y Spring, *J. Chem. Soc.*, 1274 (1936).
11. Weinhouse y Kharasch, *J. Org. Chem.*, **1**, 490 (1936).
12. Musgrave, *J. Chem. Soc.*, 3121 (1951).
13. Haworth, *ibid.*, **103**, 1242 (1913).
14. Downes, Gill y Lions, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3464 (1950).
15. Galloway, Dewar y Reed, *J. Chem. Soc.*, 1595 (1936).
16. Brown, Brewster y Schechter, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 467 (1954).
17. Pitzer, *Science*, **101**, 672 (1945).
18. Horning y Horning, *J. Org. Chem.*, **11**, 95 (1946).
19. Ruzicka y Seidel, *Heuv. Chim. Acta*, **19**, 419 (1936).