

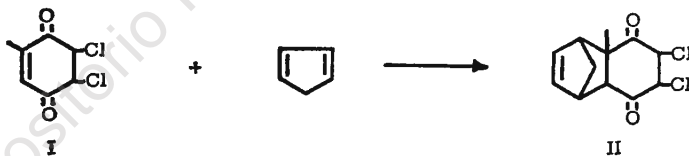
## CONDENSACION DE LA 2-METIL-5,6-DICLORO-CICLOHEX-2-EN-1,4-DIONA CON CICLOPENTADIENO

*M. C. Pérezamador, J. Delgadillo, M. Salmón y F. Walls.*

Contribución No. 234 del Instituto de Química.

Recibido, octubre 18, 1966.

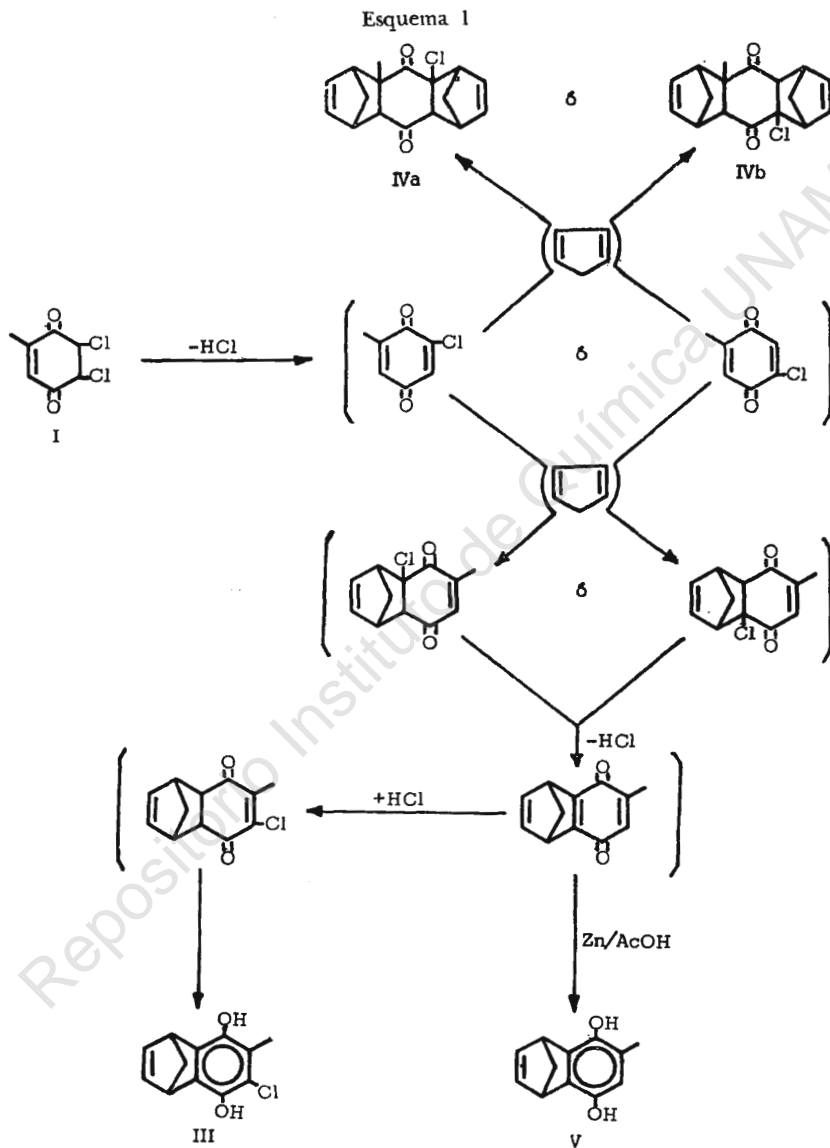
Al tratar de sintetizar el 1a-metil-5,8-diceto-6,7-dicloro-1,4-metano-octahidronaftaleno (II), por medio de una reacción de Diels-Alder (1), se encontró que el derivado diclorado I (2) es muy inestable, por lo que en la reacción se producen otros compuestos diferentes al esperado (esquema 1). Ya que se trata de compuestos poco usuales, se dan a conocer los productos obtenidos así como sus constantes espectroscópicas.



### PARTE EXPERIMENTAL\*

El derivado diclorado I se preparó disolviendo 12.2 g de toluquinona en 85 g de ácido fórmico al 98% y pasándole corriente de cloro hasta completar el peso teórico requerido (7 g). Este producto es inestable

\* Ver nota en la pág. 1.



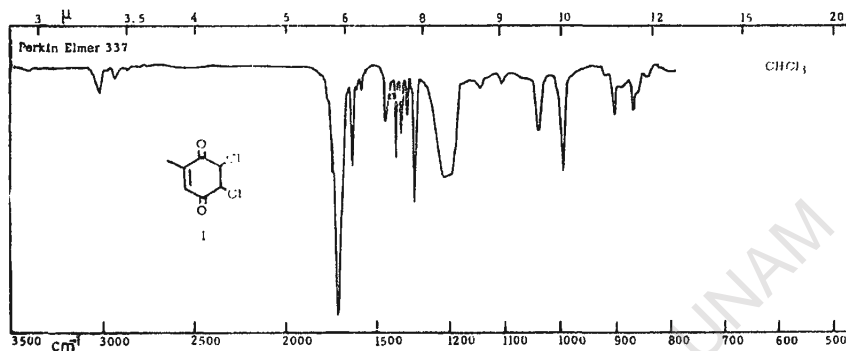


Fig. 1

y pierde espontáneamente HCl. Durante el transcurso de la reacción precipitaron cristales ligeramente amarillos del derivado diclorado que se filtraron, se lavaron con agua y se secaron al vacío (8.8 g). P. f. 135-136°;  $\lambda_{\text{max}}$  205 (5900), 250 (11430), 356  $\text{m}\mu$  (100); IR, Fig. 1; rmn, Fig. 2.

La condensación de Diels-Alder se efectuó agregando al derivado

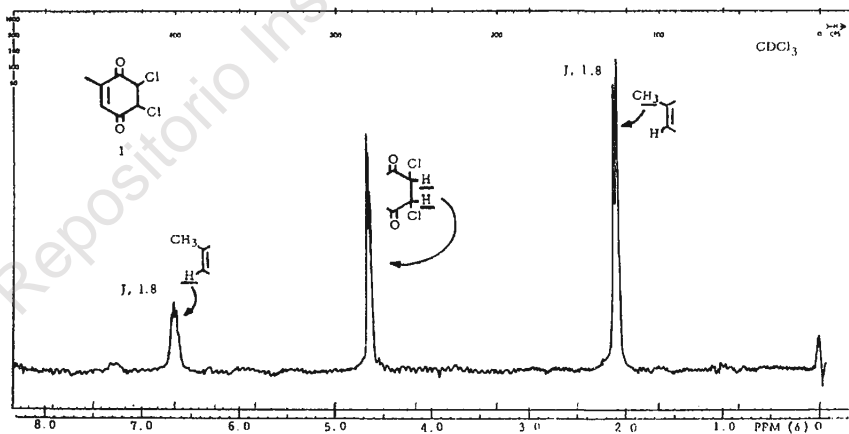


Fig. 2

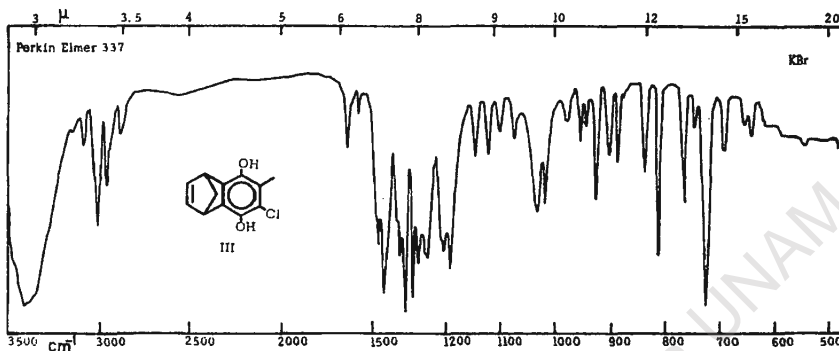


Fig. 3

halogenado I (4.4 g), 150 ml de metanol y 1.5 g de ciclopentadieno (2) y dejando la mezcla a temperatura ambiente durante 48 horas. El metanol se evaporó en frío al vacío, quedando un residuo aceitoso café rojizo oscuro (5.2 g).

De este aceite se cromatografiaron 1.5 g en 15 g de sílice eluyendo con B-AEt 95-5 y colectando 28 fracciones de 100 ml. De las fraccio-

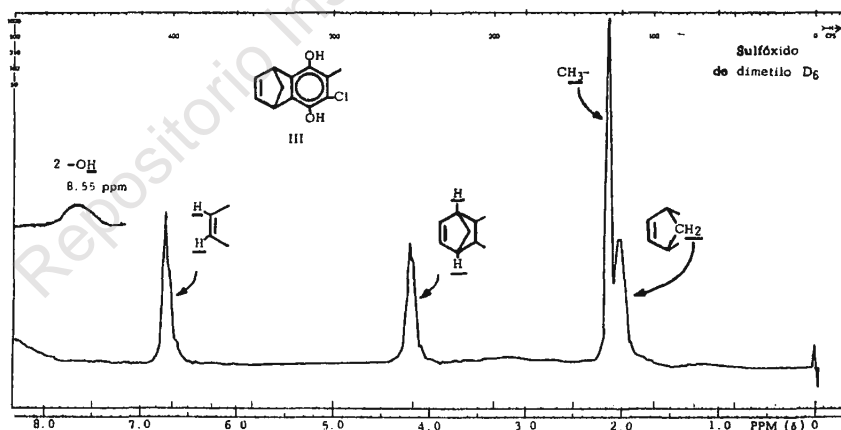


Fig. 4

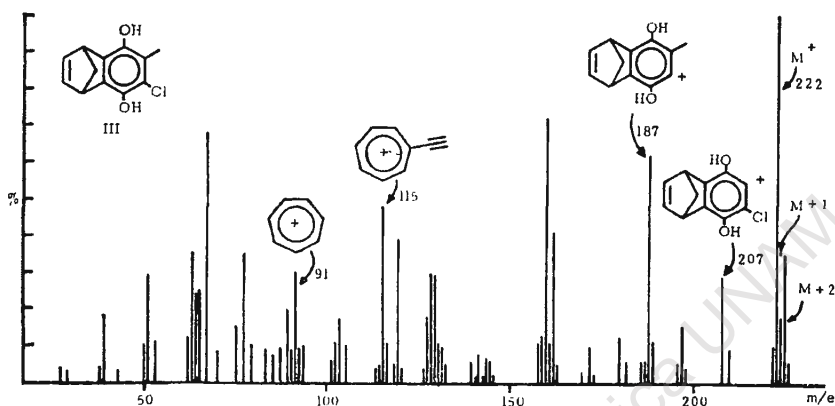


Fig. 5

nes 9 a 13 se obtuvieron 0.5 g de una sustancia que se cristalizó de cloroformo y cuyos datos espectroscópicos están de acuerdo para el 5,8-dihidroxi-6-cloro-7-metil-1,4-metano-dihidronaftaleno (III). P. f. 176-177°;  $\lambda$  max 204 (27000), 300  $\mu$  (3960); IR, Fig. 3; rmn, Fig. 4; EM, Fig. 5. La formación de este compuesto se explica considerando que en el medio hay HCl proveniente de la descomposición es-

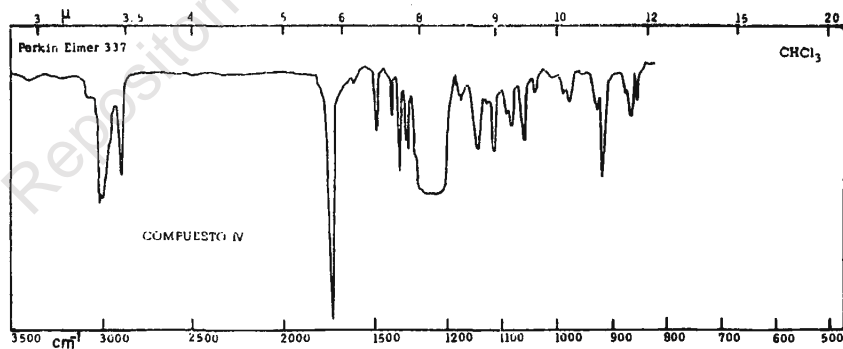


Fig. 6

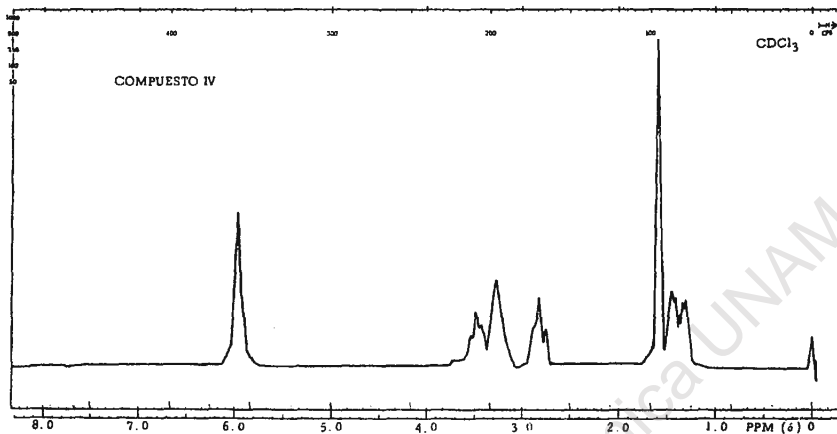


Fig. 7

pontánea de los productos clorados. Se sigue estudiando esta reacción para comprobar si es correcto el mecanismo propuesto.

De las fracciones 14 a 22 se obtuvo un segundo producto de condensación (0.2 g) que se cristalizó de acetona y cuya estructura, determinada espectroscópicamente, puede corresponder al 1*a*-metil-8*a*-cloro-9,10-diceto-1,4:5,8-dimetano-decahidroantraceno (IVa) o al 1*a*-metil-5*a*-cloro-9,10-diceto-1,4:5,8-dimetano-decahidroantraceno (IVb). P. f. 159-

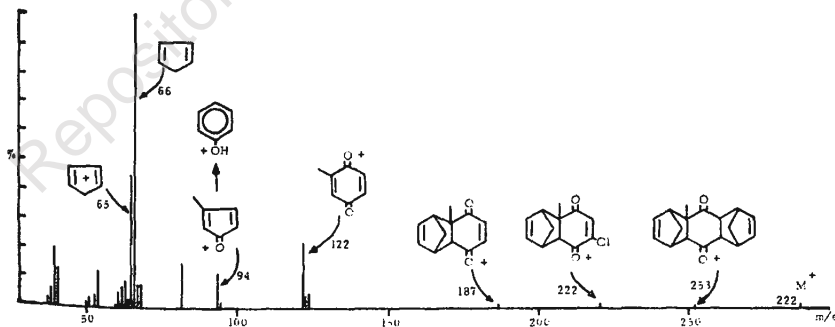


Fig. 8

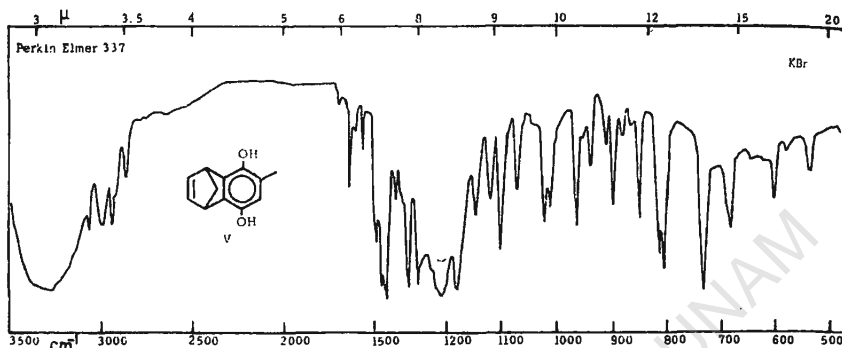


Fig. 9

160°;  $\lambda$  max 204 (2240), 297  $m\mu$  (56); IR, Fig. 6;  $\tau$ mn, Fig. 7; EM, Fig. 8.

Para eliminar el cloro, el producto crudo de la condensación de Diels-Alder (0.5 g) se calentó a ebullición durante media hora con 10 ml de ácido acético y 2 g de granalla de zinc. En seguida se vertió en agua y extrajo con acetato de etilo, obteniéndose 0.4 g de un aceite

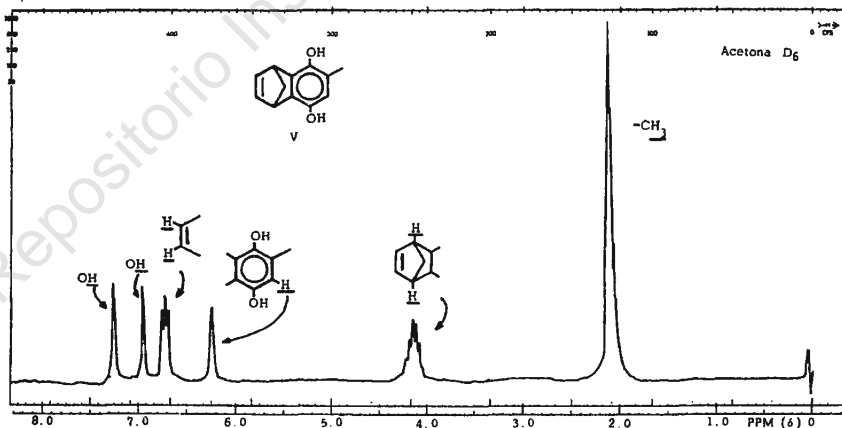


Fig. 10

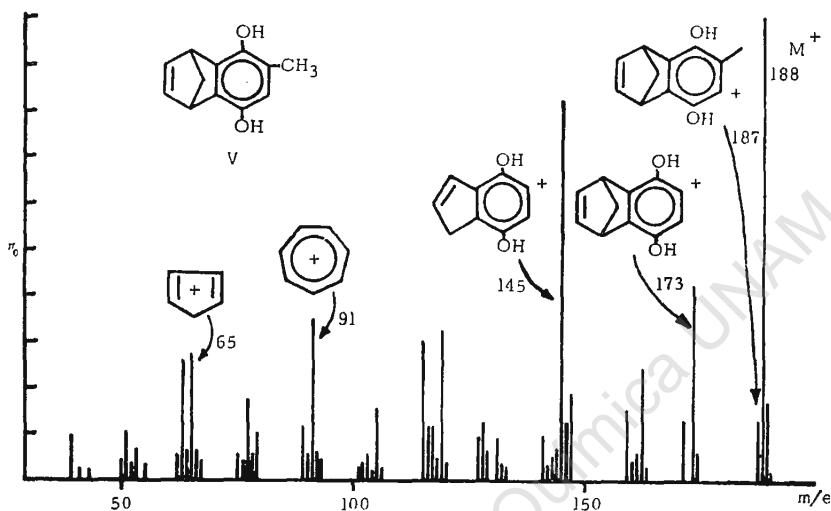


Fig. 11

café oscuro que se cromatografió en 40 g de sílice, eluyendo con B-AEt 95-5 y colectando 36 fracciones de 25 ml.

De la fracción 9 se obtuvo el compuesto III (92 mg). De las fracciones 11 a la 17, el IVa o IVb (168 mg) y de la 26 a la 31 se obtuvo

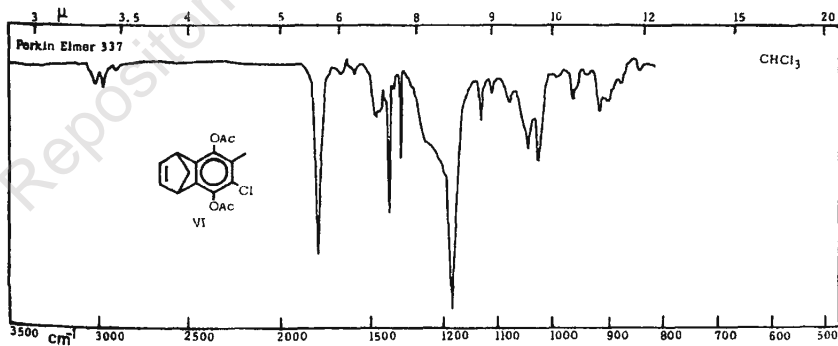


Fig. 12



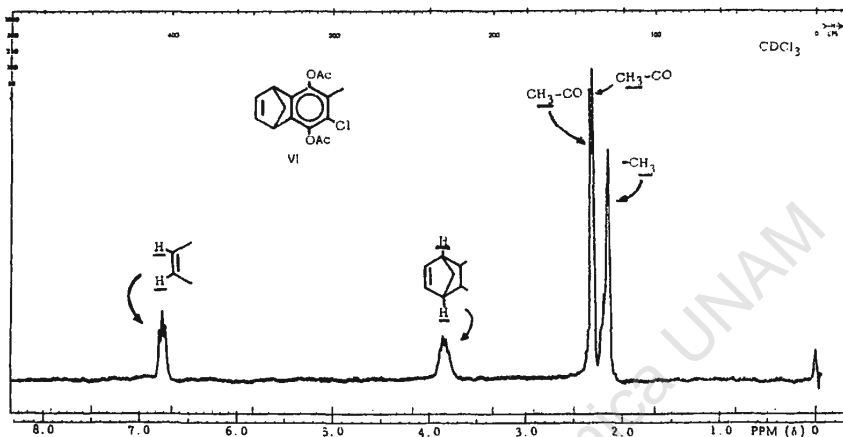


Fig. 13

el producto libre de cloro (50 mg) que resultó ser el 5,8-dihidroxi-7-metil-1,4-metano-dihidronaftaleno (V). Este compuesto se purificó por sublimación a  $110^\circ$  y 0.05 mm. P. f.  $171-172^\circ$ ;  $\lambda_{\text{max}}$  207 (22400), 300  $\mu$  (3980); IR (Fig. 9);  $\text{rmn}$  (Fig. 10); EM (Fig. 11).

Por acetilación del compuesto III con anhídrido acético y acetato de sodio, a temperatura ambiente (2 horas) y trabajando el producto de reacción en la forma habitual, se obtuvo el diacetato correspon-

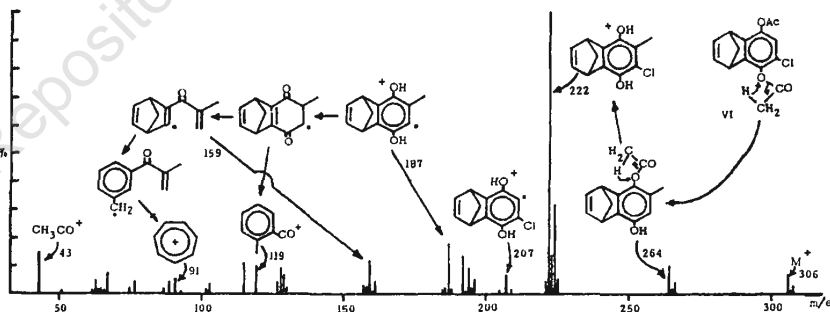


Fig. 14

diente VI que se cristalizó de acetona-hexano. P. f. 106-107°;  $\lambda$  max 213 m $\mu$  (37900); IR, Fig. 12; rmn Fig. 13; EM, Fig. 14.

### ABSTRACT

Reaction of the dichlorocyclohexenedione I with cyclopentadiene under Diels Alder conditions does not lead to the expected product II. Instead, the course of the reaction appears to involve an initial, spontaneous dehydrohalogenation of I to a mixture of the possible chloroquinones. These dienophiles then proceed to condense with the cyclopentadiene producing a series of 1:1 and 1:2 adducts (compounds III and IVa or IVb). The 1:1 adducts have been identified as their hydroquinone reduction products III and V. Full details of the evidence supporting the structures assigned to each of the adducts is presented.

Further considerations of the course of the reactions leading to these products must await the results of work presently in progress in these laboratories.

### BIBLIOGRAFIA

1. K. Alder, F. H. Flock, H. Beumling, *Ber.*, **93**, 1896 (1960).
2. T. H. Clark, *J. Am. Chem. Soc.*, **14**, 573 (1892).
3. *Org. Synth. Coll. Vol. IV*, 238.