

## 187. Eine Desaromatisierungsreaktion. Synthese von Spiro-[5:5]-undecadien-(1,4)-on-(3).

Vorläufige Mitteilung

von André S. Dreiding.

(1. VII. 57.)

Die Umlagerung eines Cyclohexadienons in ein Phenol ist ein spezieller Fall einer Aromatisierung<sup>1)</sup>. Die umgekehrte Reaktion kann demnach als eine Desaromatisierung betrachtet werden. Desaromatisierungsreaktionen sind schon bei der abnormen *Reimer-Tieman-Reaktion*<sup>2)</sup>, bei der *para-Claisen-Umlagerung*<sup>3)</sup>, sowie bei der Allylierung<sup>4)</sup> und der Oxydation von Alkylphenolen<sup>5)</sup> bekannt.

Ein neues Beispiel einer Desaromatisierung ist die intramolekulare Ringalkylierung von  $\omega$ -Bromo-p-alkylphenolaten, welche zu Spiro-Verbindungen führt. So entstand Spiro-[5:5]-undecadien-(1,4)-on-(3) (II) beim Erhitzen einer 0,00156-m. Lösung des Kaliumsalzes von 5-(p-Hydroxyphenyl)-1-brompentan (I) in t-Butanol im geschlossenen Rohr auf 170°<sup>6)</sup>. Die spektroskopisch geschätzte Ausbeute war 88%. Das isolierte Produkt C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O (II), Smp. 83,5—84,5°, hatte im ultravioletten Bereich ein Absorptionsmaximum bei 242,5 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 14700) (in Alkohol) und im infraroten Bereich Banden bei 6,01, 6,16 und 6,25  $\mu$ . Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmolz bei 161 bis 162°; in Alkohol  $\lambda_{\max}$  391 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 33600)<sup>7)</sup>.

Die intramolekulare C-Alkylierung, welche zu II führt, steht wahrscheinlich in Konkurrenz mit der intermolekularen O-Alkylierung, da bei derselben Reaktion mit zunehmender Konzentration die spektroskopisch gemessene Ausbeute von II geringer wird, während die Ausbeute von Phenoläther (charakterisiert durch ein gegenüber Alkali unempfindliches Absorptionsmaximum bei 278,5 m $\mu$ ) zunimmt.

<sup>1)</sup> A. L. Wilds & C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1715 (1946).

<sup>2)</sup> K. v. Auwers, Ber. deutsch. chem. Ges. **32**, 3598 (1899); K. v. Auwers & F. Winternitz, *ibid.* **35**, 465 (1902); K. v. Auwers & G. Keil, *ibid.* **35**, 4207 (1902), sowie viele spätere Beispiele.

<sup>3)</sup> H. Schmid & K. Schmid, Helv. **36**, 489 (1953); Ch. D. Hurd & M. A. Pollack, J. org. Chemistry **3**, 550 (1939).

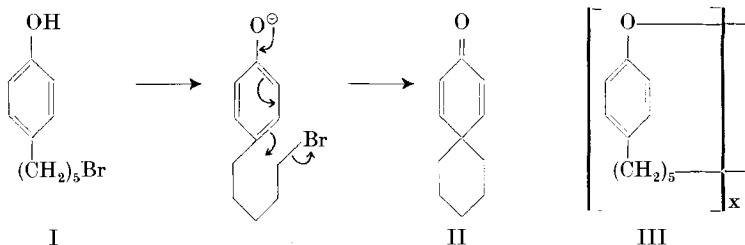
<sup>4)</sup> D. Y. Curtin & R. J. Crawford, Chemistry & Ind. **1956**, 313.

<sup>5)</sup> F. Wessely & F. Simmel, Mh. Chem. **81**, 1055 (1950), sowie spätere Publikationen; E. Bamberger, Ber. deutsch. chem. Ges. **33**, 3600 (1900); Th. Zinke, *ibid.* **28**, 3121 (1895); **34**, 253 (1901); K. v. Auwers, *ibid.* **35**, 455 (1902).

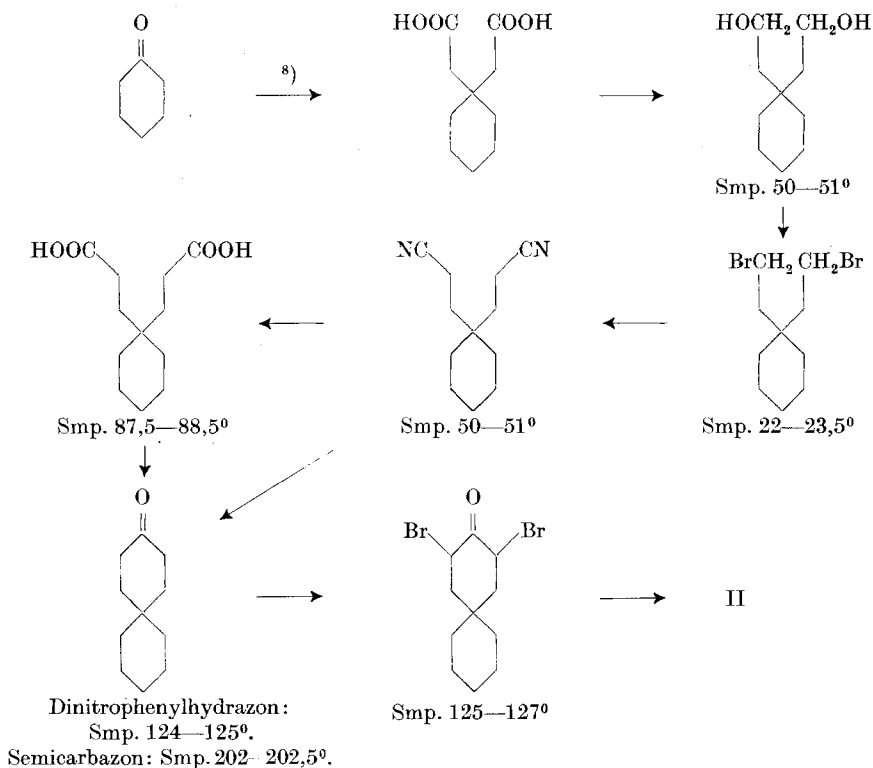
<sup>6)</sup> Eine ähnliche Reaktion wurde vor kurzem in einer vorläufigen Mitteilung von S. Winstein & R. Baird, J. Amer. chem. Soc. **79**, 756 (1957), beschrieben. Diese Autoren bezeichneten die Reaktion als ein Fall von „Ar<sub>1</sub>-Participation“.

<sup>7)</sup> Das Spiro-dienon II wurde schon von R. Burnell & W. I. Taylor (J. chem. Soc. **1954**, 3486) hergestellt, die angeben: Smp. 82°,  $\lambda_{\max}$  235 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4,2); 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Smp. 163—164°.

Bei einem in 0,0068-m. Lösung ausgeführten Versuch wurde neben dem Dienon II eine weitere neutrale Substanz vom Smp. 93,5–95,5° in kleiner Menge isoliert. Ihr Absorptionsspektrum im UV. [in Alkohol  $\lambda_{\max}$  226; 278,5 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 9940; 1880)] sowie im IR. (keine Banden in nächster Nähe von 2,75, 2,95 oder 6,01  $\mu$ ) lassen die Möglichkeit zu, dass diese Substanz ein makrocyclischer dimerer Diäther (III,  $x = 2$ ) oder ein analoges höheres Polymerisat (III,  $x > 2$ ) ist.

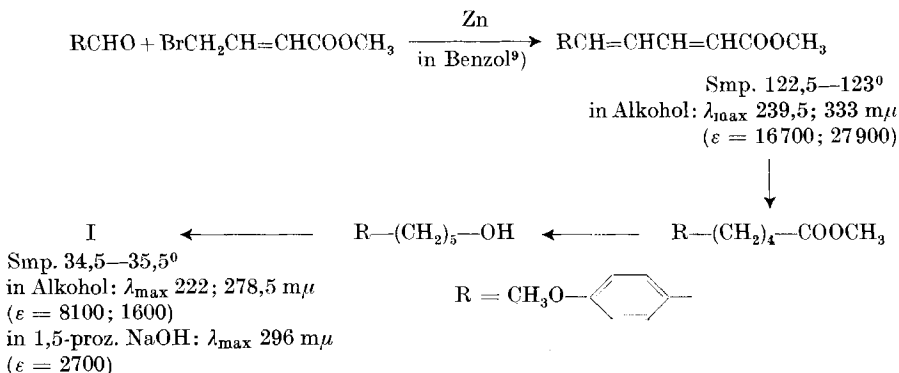


Das durch Desaromatisierung gewonnene Spiro-dienon II ist identisch mit einem authentischen Präparat, welches wir – ähnlich wie *Burnell & Taylor*<sup>7)</sup> – nach folgendem Reaktionsschema hergestellt haben:



<sup>8)</sup> F. B. Thole & J. F. Thorpe, J. chem. Soc. **99**, 422 (1911).

Das Ausgangsmaterial für die Desaromatisierungsreaktion, 5-(p-Hydroxyphenyl)-1-brompentan (I), wurde wie folgt synthetisiert:



Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sei für die Unterstützung dieser Arbeit herzlichst gedankt.

#### SUMMARY.

By heating a dilute solution of the potassium salt of 5-(p-hydroxyphenyl)-1-bromopentane (I) it is possible to obtain spiro-[5:5]-undeca-1,4-diene-3-one (II) in good yield. During this intramolecular alkylation a phenolic ring is changed into a cyclohexadienone. The term desaromatisation is applied to this reaction.

A method for the preparation of the bromophenol I and an alternative synthesis of the spirodienone II are outlined.

Chemisches Institut der Universität, Zürich.

<sup>9)</sup> A. S. Dreiding & R. J. Pratt, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3717 (1953).