

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 Aromatisierung¹⁾. Die umgekehrte Reaktion kann demnach als eine Desaromatisierung betrachtet werden. Desaromatisierungsreaktionen sind schon bei der abnormen *Reimer-Tieman*-Reaktion²⁾, bei der para-*Claisen*-Umlagerung³⁾, sowie bei der Allylierung⁴⁾ und der Oxydation von Alkylphenolen⁵⁾ bekannt.

Ein neues Beispiel einer Desaromatisierung ist die intramolekulare Ringalkylierung von ω -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°⁶⁾. Die spektroskopisch geschätzte Ausbeute war 88 %. Das isolierte Produkt C₁₁H₁₄O (II), Smp. 83,5—84,5°, hatte im ultravioletten Bereich ein Absorptionsmaximum bei 242,5 m μ ($\epsilon = 14\,700$) (in Alkohol) und im infraroten Bereich Banden bei 6,01, 6,16 und 6,25 ?. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmolz bei 161 bis 162°; in Alkohol λ_{max} 391 m μ ($\epsilon = 33\,600$)⁷⁾.

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 μ) zunimmt.

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

²⁾ 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.

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

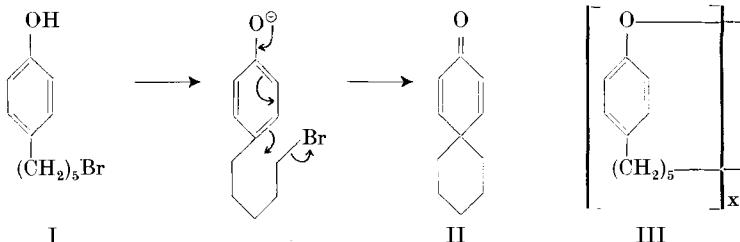
⁴⁾ D. Y. Curtin & R. J. Crawford, Chemistry & Ind. **1956**, 313.

⁵⁾ F. Wessely & F. Sinwel, 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).

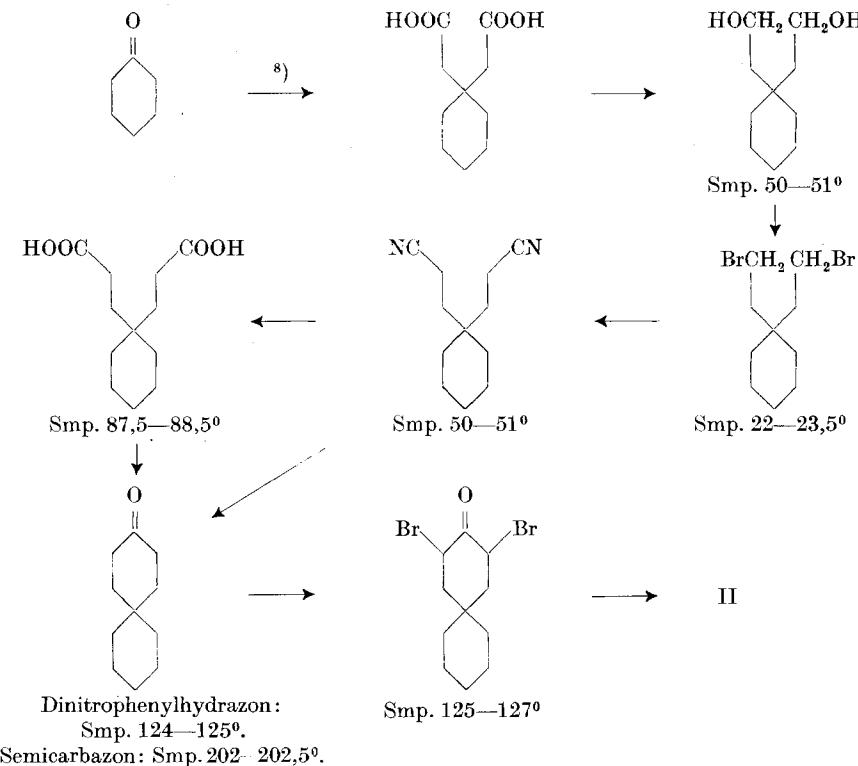
⁶⁾ Eine ähnliche Reaktion wurde vor kurzem in einer vorläufigen Mitteilung von S. Winstein & R. Baird, J. Amer. chem. Soc. **79**, 756 (1957), beschrieben. Diese Autoren bezeichneten die Reaktion als ein Fall von „Ar₁-Participation“.

⁷⁾ Das Spiro-dienon II wurde schon von R. Burnell & W. I. Taylor (J. chem. Soc. **1954**, 3486) hergestellt, die angeben: Smp. 82°, λ_{max} 235 m μ (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 λ_{max} 226; 278,5 μm ($\epsilon = 9940$; 1880)] sowie im IR. (keine Banden in nächster Nähe von 2,75, 2,95 oder 6,01 μ) lassen die Möglichkeit zu, dass diese Substanz ein makrocyclischer dimerer Diäther (III, $x = 2$) oder ein analoges höheres Polymerisat (III, $x > 2$) ist.

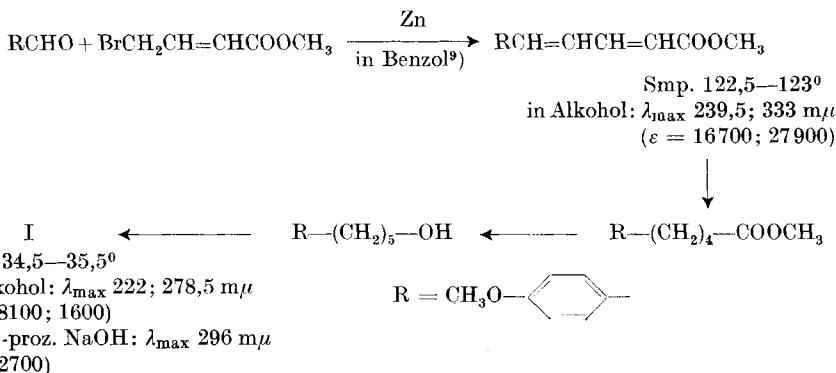


Das durch Desaromatisierung gewonnene Spiro-dienon II ist identisch mit einem authentischen Präparat, welches wir – ähnlich wie *Burnell & Taylor*⁷⁾ – nach folgendem Reaktionsschema hergestellt haben:



⁸⁾ 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-hydroxy-phenyl)-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.

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