

HERMANN STETTER und KARL KIEHS

Thermolyse des 2-Diazo-dihydroresorcins

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 16. Oktober 1964)

Die thermische Spaltung von 2-Diazo-5.6-dihydroresorcin ergab eine kristalline Verbindung $C_{12}H_{12}O_4$, für welche auf Grund der Spektren und des chemischen Verhaltens die Konstitution II bewiesen werden konnte. Die gleiche 1.4-Addition des durch WOLFF-Umlagerung primär entstandenen Ketens wurde auch bei der Thermolyse von äquimolaren Gemischen des 2-Diazo-5.6-dihydroresorcins mit 2-Diazo-cyclohexanon oder Diphenylketen beobachtet. Für diese Thermolyseprodukte konnten die Konstitutionen VI und IX bewiesen werden.

Die Darstellung des 2-Diazo-5.6-dihydroresorcins (I)¹⁾ konnte wesentlich vereinfacht und verbessert werden, indem ausgehend von 2-Nitro-resorcin die Hydrierung und Diazotierung in einer Operation ohne Isolierung der Aminoverbindung durchgeführt wurden. Die thermische Spaltung von 2-Diazo-5.6-dihydroresorcin (I) in Xylol bei 140° ergab eine farblose, kristalline Verbindung $C_{12}H_{12}O_4$, die Permanganat und Brom entfärbt. Bei der Hydrolyse mit Salzsäure wurde unter gleichzeitiger Decarboxylierung 5-Oxo-nonan-dicarbonensäure-(1.9) (III) erhalten. Die symmetrische Lage der Carbonyl-Gruppe in III ist nur verständlich, wenn beide Molekülfragmente vor der Dimerisierung eine WOLFF-Umlagerung durchlaufen haben.

Das IR-Spektrum zeigt im Bereich der Carbonylschwingungen Absorptionen bei 1786, 1744, 1672 und 1647/cm. Diese Absorptionen lassen sich am besten deuten, wenn man eine der Formel II entsprechende ungesättigte δ -Lacton-Struktur annimmt, die durch 1.4-Addition der beiden Ketten-Moleküle zustande gekommen ist. Auch das UV-Spektrum mit einem Absorptionsmaximum bei 277 m μ (Tab. 2) bestätigt das Vorhandensein eines konjugierten Systems. Die katalytische Hydrierung verlief unter Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff zu der Dihydroverbindung IV. Eine analoge Ketten-Dimerisierung ist bereits früher bei der Dimerisierung des Campherketens beobachtet worden²⁾.

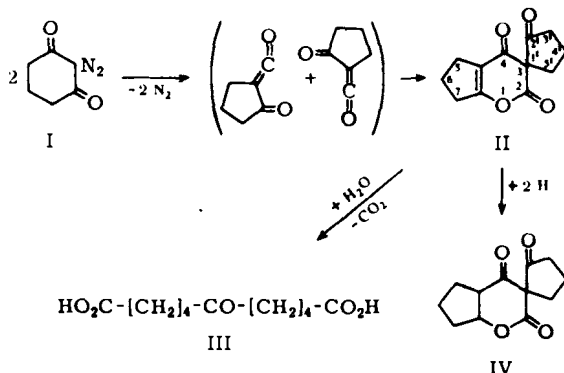
Eine weitere Bestätigung der Konstitution II wurde durch die Ergebnisse bei der Thermolyse von I in Gegenwart von 2-Diazo-cyclohexanon (V) und Diphenylketen erhalten.

Die thermische Spaltung eines äquimolaren Gemisches von I und 2-Diazo-cyclohexanon (V), das erstmals nach M. P. CAVA, R. L. LITTLE und D. R. NAPIER³⁾ aus dem Mono-*p*-toluolsulfonylhydrazon des Cyclohexandions-(1.2) durch alkalische Spaltung erhalten wurde, ergab eine kristalline Verbindung der erwarteten Zusammensetzung

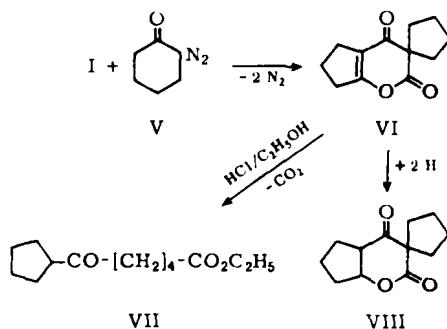
1) H. STETTER und K. E. HOEHNE, Chem. Ber. **91**, 1123 [1958].

2) P. YATES und E. A. CHANDROSS, Tetrahedron Letters [London] **20**, 1 [1959]; J. E. BALDWIN, J. org. Chemistry **29**, 1880 [1964].

3) J. Amer. chem. Soc. **80**, 2257 [1958].



$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Auch diese Verbindung entfärbt Brom und Permanganat. Es finden sich ebenfalls die charakteristischen Absorptionen im IR- und UV-Spektrum wie bei II (Tabb. 1 und 2), so daß auch hier die Formel VI gesichert erscheint. Bei der Alkohololyse mit äthanolischer Salzsäure wurde als Reaktionsprodukt 5-Oxo-5-cyclopentyl-pentancarbonsäure-(1)-äthylester (VII) erhalten. Die katalytische Hydrierung gab die Dihydroverbindung VIII.



Durch Eintropfen eines äquimolaren Gemisches von I und Diphenylketen in Xylol bei 140° wurde eine kristalline Substanz $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3$ erhalten. Die Hydrolyse mit Salzsäure ergab unter gleichzeitiger Decarboxylierung 2-Diphenylacetyl-cyclopentanon (X), dessen Konstitution durch Synthese aus Diphenylacetylchlorid und dem Morpholin-Enamin des Cyclopentanons nach S. HÜNIG, E. BENZING und E. LÜCKE⁴⁾ gesichert wurde. Da das Thermolyseprodukt ebenfalls Permanganat entfärbt und die gleichen charakteristischen Absorptionen im IR- und UV-Spektrum zeigt, erscheint die Formel IX als gesichert. Die Tabellen 1 und 2 geben einen Überblick über die charakteristischen Banden der drei Thermolyseprodukte.

Die katalytische Hydrierung von IX führte zu der gesättigten Verbindung XI. Um eine weitere Sicherung der Konstitutionen der strukturell gleichartigen Thermolyseprodukte zu erreichen, wurde XI mit Salzsäure zu 1-Diphenylacetyl-cyclopenten-(1) (XII) gespalten, aus dem durch katalytische Hydrierung Diphenylmethyl-cyclopentylketon (XIII) entstand. Durch Lithiumalanat-Reduktion und Dehydratisierung in

⁴⁾ Chem. Ber. 90, 2833 [1957].

Tab. 1. Vergleich der IR-Absorptionen im Bereich der Carbonylbanden in cm^{-1} (in KBr)

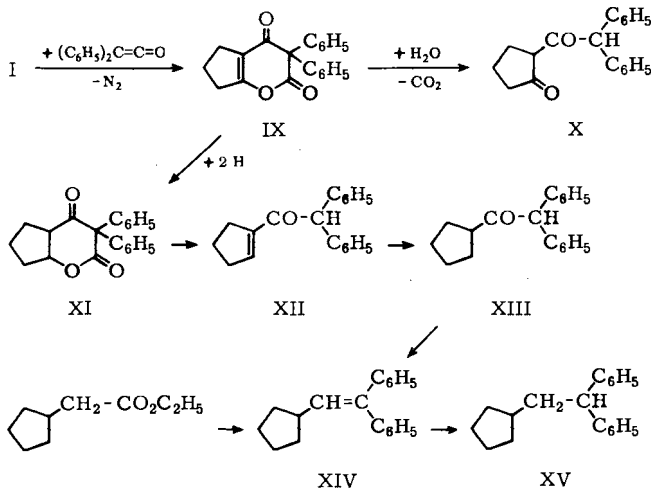
Verbindung				
II	1786,	1744,	1672,	1647
VI	1776,		1669,	1642
IX	1776,		1672,	1642

Tab. 2. Absorptionsmaxima im UV-Spektrum (in Chloroform)

Verbindung	λ_{max} (m μ)	ϵ
II	277	7900
VI	279	7600
IX	272	8000

einem Arbeitsgang wurde aus XIII 1-Cyclopentyl-2.2-diphenyl-äthylen (XIV) erhalten, das bei der katalytischen Hydrierung in 1-Cyclopentyl-2.2-diphenyl-äthan (XV) übergeführt wurde.

Die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs konnte durch eine unabhängige Synthese gesichert werden. Als Ausgangsmaterial diente Cyclopentyl-essigsäure-äthylester, der mit Phenylmagnesiumbromid nach Wasserabspaltung aus dem primären, nicht isolierten Additionsprodukt XIV ergab. Durch katalytische Hydrierung von XIV konnte auch auf diesem Wege XV erhalten werden.



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2-Diazo-5.6-dihydroresorcin (I): 31.0 g *2-Nitro-resorcin* werden in einer Lösung von 16 ccm konz. Salzsäure in 200 ccm Wasser aufgeschlämmt und nach Zugabe von ca. 200 mg Palladium/Kohle (10-proz.) unter Normaldruck bei 40–50° hydriert. Nach etwa 3 Stdn. ist die ber. Wasserstoff-Menge aufgenommen. Die nunmehr farblose Lösung wird nach dem Erkalten vom Katalysator abfiltriert. Dann versetzt man mit 16.0 g NaOH und ca. 15 g Raney-Nickel. Unter intensivem Schütteln hydriert man bei 50°, bis nach Aufnahme von 4.4 l Wasserstoff die Reaktion zum Stillstand kommt. Man rührt das Filtrat unter guter Kühlung in 100 ccm 60-proz. Schwefelsäure ein und tropft dazu innerhalb einer Stde. unter Rühren bei 0° eine Lösung von 14.0 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser. Die gelbe Reaktionslösung wird 8 Stdn. mit Äther perforiert und der über Na₂SO₄ getrocknete Ätherextrakt i. Vak. bis auf ca. 50 ccm eingengt. Durch Kühlen auf –25° läßt sich das Diazoketon I quantitativ ausfrieren. Aus Petroläther lange blaß-strohgelbe Kristallnadeln. Ausb. 20–23 g (73–84%), Schmp. 47–48°.

Thermolyse von I zu 2.4.2'-Trioxo-2.3.4.5.6.7-hexahydro-spiro-[cyclopenta[b]pyran-3.1'-cyclopentan] (II): In einen 100-ccm-Zweihalskolben (Tropftrichter, Rückflußkühler) gibt man 30 ccm trockenes Xylol und erhitzt in einem Metallbad auf 140° (Badtemp.). Dazu tropft man innerhalb von 30 Min. eine Lösung von 6.9 g I in 25 ccm trockenem Xylol. Sobald nach weiteren 15 Min. die Gasentwicklung zum Stillstand kommt, wird die heiße Lösung mit Aktivkohle geschüttelt und filtriert. Nach Abdestillieren des Solvens i. Vak. wird ein honigfarbenedes Öl erhalten, das beim Anreiben kristallisiert. Man saugt auf der Nutsche scharf ab, wäscht mit 5 ccm eiskaltem Äther und kristallisiert aus Äther um. Ausb. 4.7 g (84%), Schmp. 87.5–88.5°.

C₁₂H₁₂O₄ (220.2) Ber. C 65.44 H 5.49

Gef. C 65.64 H 5.28 Mol.-Gew. 226 (osmometr. in Dioxan)

Hydrolyse von II zu 5-Oxo-nonan-dicarbonsäure-(1.9) (III): 2.20 g II werden mit 15 ccm konz. Salzsäure 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aus der klaren Lösung kristallisiert die Säure beim Kühlen in farblosen Blättchen aus, die aus Wasser umkristallisiert werden können. Ausb. 2.05 g (90%), Schmp. 110–111.5° (Lit.⁵⁾: 110–111°. *Semicarbazon*: Schmp. 190–191° (Lit.⁵⁾: 190–191°. Die weitere Identifizierung erfolgte durch Misch-Schmp. und durch Vergleich der IR-Spektren mit einer authent. Probe⁶⁾.

Hydrierung von II zu 2.4.2'-Trioxo-perhydro-spiro-[cyclopenta[b]pyran-3.1'-cyclopentan] (IV): 6.0 g II werden in 100 ccm über P₂O₅ destilliertem Essigester gelöst und nach Zugabe von ca. 3 ccm Acetanhydrid mit Palladium/Kohle bei 25° und 50 atü 8 Stdn. im Rührautoklaven hydriert. Nach Absaugen des Katalysators wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und das Reaktionsprodukt aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert. Man erhält 5.3 g (88%) farblose, schuppenförmige Kristalle vom Schmp. 121°.

C₁₂H₁₄O₄ (222.2) Ber. C 64.85 H 6.35 Gef. C 64.75 H 6.22

2-Diazo-cyclohexanon (V): Im Eisbad tropft man innerhalb von 40 Min. zu einer Lösung von 19.0 g Cyclohexandion-(1.2) in 20 ccm Methanol unter Rühren eine 40° warme, gesätt. methanol. Lösung von 31.6 g *p-Toluolsulfonylhydrazin*. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 30 Min. unter Eiskühlung weiter. Das Monotosylhydrazon wird abgesaugt und mit wenig kaltem Methanol gewaschen. Ausb. 40 g (83%), Schmp. 150° (Zers.).

28.0 g des festen Monotosylhydrazons gibt man unter Rühren bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 4.4 g NaOH in 500 ccm Wasser und unterschichtet mit 150 ccm Methylenchlorid, sobald das Hydrazon gelöst ist. Nach einer Stde. heftigem Rühren wird die untere gelbe Schicht

⁵⁾ L. F. FIESER und J. SZMUSZKOWICZ, J. Amer. chem. Soc. 70, 3354 [1948].

⁶⁾ L. J. DURHAM, D. J. MCLEOD und J. CASON, Org. Syntheses, Col. Vol. IV, 555 [1963].

abgetrennt. Die wäßr. Phase wird noch 3 mal in derselben Weise mit Methylenchlorid ausgewaschen. Die vereinigten Methylenchlorid-Extrakte werden mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleibt ein gelbes Öl, das durch Vakuumdestillation gereinigt wird. Ausb. 9.3 g (75%), Sdp._{1.5} 69–70°.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ (124.1) Ber. C 58.05 H 6.50 Gef. C 57.73 H 6.77

Thermolyse eines Gemisches von I und V unter Bildung von 2.4-Dioxo-2.3.4.5.6.7-hexahydro-spiro-[cyclopenta[b]pyran-3.1'-cyclopentan] (VI): In einem Zweihals-Kolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler erhitzt man 25 ccm trockenes Xylol im Metallbad auf 140° (Badtemp.). Im Laufe von 60 Min. tropft man hierzu eine Lösung von 13.8 g I und 12.4 g V in 100 ccm trockenem Xylol. Nach beendeter Zugabe hält man noch 10 Min. bei 140° und destilliert darauf das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der gelbe, ölige Rückstand erstarrt beim Anreiben kristallin und wird aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 14.4 g (70%), Schmp. 54–55°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (206.2) Ber. C 69.88 H 6.84 Gef. C 69.74 H 6.72

Alkoholyse von VI zu 5-Oxo-5-cyclopentyl-pentan-carbonsäure-(1)-äthylester (VII): 5.0 g VI werden mit 15 ccm Äthanol und 1 ccm konz. Salzsäure 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird gekühlt, mit 40 ccm Wasser verdünnt und 3 mal mit je 30 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte werden mit NaHCO_3 -Lösung und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Abdestillieren des Äthers wird der ölige Rückstand i. Vak. fraktioniert. Ausb. 4.05 g (73%), Sdp.₂ 137–138°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (226.3) Ber. C 68.99 H 9.80 Gef. C 68.61 H 9.72

Hydrierung von VI zu 2.4-Dioxo-perhydro-spiro-[cyclopenta[b]pyran-3.1'-cyclopentan] VIII: 8.4 g VI werden, wie bei der Hydrierung zu IV beschrieben, hydriert. Aus Petroläther farblose Nadeln vom Schmp. 82–83.5°. Ausb. 7.2 g (85%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (208.3) Ber. C 69.21 H 7.74 Gef. C 69.30 H 7.83

Thermolyse eines Gemisches von I und Diphenylketen unter Bildung von 2.4-Dioxo-3.3-diphenyl-2.3.4.5.6.7-hexahydro-cyclopenta[b]pyran (IX): In einem Zweihals-Kolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler erhitzt man 10 ccm trockenes Xylol bis zu einer Badtemp. von 140°. Dazu tropft man innerhalb von 60 Min. eine Lösung von 20.0 g I und 28.4 g frisch dest. Diphenylketen in 100 ccm trockenem Xylol und erhitzt nach beendeter Zugabe noch weitere 10 Min. Nach 6stdg. Aufbewahren des Reaktionsgemisches im Eisschrank bei 0° ist das Reaktionsprodukt in dicken, farblosen Tafeln auskristallisiert. Man kristallisiert aus Chloroform/Petroläther um. Aus der Mutterlauge erhält man durch Zugabe von Petroläther noch 1.5 g stark verunreinigte Substanz. Ausb. 34.5 g (81%), Schmp. 180°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (304.3) Ber. C 78.93 H 5.30 Gef. C 78.74 H 5.24

2-Diphenylacetyl-cyclopentanon (X): 4.0 g IX werden mit 20 ccm Äthanol und 1 ccm konz. Salzsäure 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Solvens nimmt man den Rückstand in 50 ccm Äther auf, wäscht die äther. Lösung mit je 15 ccm Wasser, NaHCO_3 -Lösung und Wasser und trocknet über Na_2SO_4 . Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene ölige Rückstand wird durch Fraktionierung i. Hochvak. gereinigt. Ausb. 3.2 g (88%), Sdp._{0.01} 162–162.5°, n_D^{20} 1.5960.

Die Substanz erwies sich in allen Eigenschaften (auch im IR-Spektrum) als identisch mit der auf folgendem Wege erhaltenen Verbindung: Die Lösung von 15.3 g *N-Cyclopentenyl-(1)-morpholin*⁷⁾ in 100 ccm trockenem Dioxan wird auf 0–10° gekühlt. Dazu tropft man unter Rühren innerhalb von 1–2 Stdn. eine Lösung von 11.5 g *Diphenylacetylchlorid* in 100 ccm

⁷⁾ E. D. BERGMANN und R. IKAN, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1482 [1956].

trockenem Dioxan, läßt über Nacht bei Raumtemp. stehen und erhitzt dann noch 1 Stde. unter Rückfluß. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und 2mal mit je 20 ccm Dioxan gewaschen. Zum Filtrat gibt man 75 ccm 3*n* HCl, erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß, verdünnt mit 150 ccm gesätt. NaCl-Lösung und extrahiert mit Äther. Der Ätherextrakt wird mit Wasser, NaHCO₃-Lösung sowie Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene ölige Rückstand wird durch Fraktionierung i. Hochvak. gereinigt. Ausb. 22.4 g (81%), Sdp._{0.01} 162—163°, n_D^{20} 1.5959.

C₁₉H₁₈O₂ (278.3) Ber. C 81.98 H 6.52 Gef. C 82.12 H 6.76

Hydrierung von IX zu 2.4-Dioxo-3.3-diphenyl-perhydro-cyclopenta[b]pyran (XI): 4.0 g IX werden, wie bei der Hydrierung zu IV beschrieben, katalytisch hydriert. Aus Äthanol erhält man 3.65 g (91%) vom Schmp. 153°.

C₂₀H₁₈O₃ (306.3) Ber. C 78.41 H 5.92 Gef. C 78.49 H 5.92

1-Diphenylacetyl-cyclopenten-(1) (XII): 5.1 g XI werden nach Zugabe von 50 ccm Äthanol und 3 ccm konz. Salzsäure 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das noch heiße Reaktionsgemisch wird mit dem gleichen Vol. Wasser versetzt und im Eisbad gekühlt. Die ausgefallenen Kristalle werden aus Äthanol oder Petroläther umkristallisiert. Ausb. 3.1 g (71%), Schmp. 110°.

C₁₉H₁₈O (262.3) Ber. C 86.98 H 6.91 Gef. C 87.03 H 6.90

Diphenylacetyl-cyclopentan (XIII): Eine Lösung von 5.0 g XII in 50 ccm Essigester hydriert man unter Zusatz von 50 mg Palladium/Kohle bei 40—50° unter Normaldruck. Nach Aufnahme der *Wasserstoff*-Menge saugt man vom Katalysator ab, engt das Filtrat i. Vak. ein und kristallisiert den Rückstand aus Äthanol um. Ausb. 4.8 g (95%), Schmp. 61°.

C₁₉H₂₀O (264.4) Ber. C 86.32 H 7.63 Gef. C 86.45 H 7.85

1-Cyclopentyl-2.2-diphenyl-äthylen (XIV)

a) Man erhitzt eine Suspension von 1.5 g *Lithiumalanat* in 50 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran zum Sieden und tropft innerhalb von einer Stde. unter Rühren eine Lösung von 5.0 g XIII in 50 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran zu, worauf man noch weitere 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird durch vorsichtige Zugabe von ca. 10 g Eis hydrolysiert und der Niederschlag mit der nötigen Menge konz. Salzsäure in Lösung gebracht. Man wäscht die organische Schicht mit Wasser und destilliert ohne zu trocken das Solvens auf dem Wasserbad ab. Den Rückstand erhitzt man mit 50 ccm Äthanol und ca. 4 ccm konz. Salzsäure 6 Stdn. unter Rückfluß. Nach Abdestillieren des Äthanols i. Vak. wird der ölige, braune Rückstand mit Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit Wasser, NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ und Abdestillieren des Äthers fraktioniert man i. Vak. Ausb. 3.0 g (63%), Sdp._{0.01} 160°.

b) Aus 15.7 g frisch dest. *Brombenzol* und 2.5 g *Magnesiumspänen* wird in 100 ccm absol. Äther eine Grignard-Lösung bereitet. Dazu tropft man unter Eiskühlung 7.0 g *Cyclopentyl-essigsäure-äthylester*⁸⁾, gelöst in 50 ccm absol. Äther, und erhitzt über Nacht unter Rückfluß. Man hydrolysiert durch Zugabe von 10 g Eis und bringt den Niederschlag mit der nötigen Menge verd. Schwefelsäure in Lösung. Die organische Phase wird abgetrennt und der Äther abdestilliert. Zur Wasserabspaltung erhitzt man den Rückstand in 80 ccm Eisessig mit 2 ccm konz. Schwefelsäure 4 Stdn. zum Sieden. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs i. Vak. nimmt man den Rückstand in Äther auf und wäscht mit Hydrogencarbonatlösung bis zur neutralen Reaktion. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen über Na₂SO₄ destilliert man den Äther ab und fraktioniert den Rückstand i. Vak. Ausb. 9.1 g (75%), Sdp._{0.01} 160°.

⁸⁾ H. MOUREU, P. CHOVIN, G. BLOCH und G. RIVOAL, Bull. Soc. chim. France 1949, 475.

Die auf beiden Wegen hergestellten Verbindungen erwiesen sich auch im IR-Spektrum als identisch.

$C_{19}H_{20}$ (248.4) Ber. C 91.88 H 8.12 Gef. C 91.95 H 8.09

1-Cyclopentyl-2.2-diphenyl-äthan (XV): 3.0 g XIV und 10 mg Palladium/Kohle werden in 25 ccm trockenem Essigester unter Normaldruck mit *Wasserstoff* geschüttelt, bis die ber. Menge aufgenommen ist. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdestillieren des Lösungsmittels fraktioniert man den Rückstand i. Hochvak. Ausb. 2.75 g (91%), Sdp. 121–122°, n_D^{20} 1.5644.

$C_{19}H_{22}$ (250.4) Ber. C 91.14 H 8.86 Gef. C 90.97 H 9.16

Aus XIV nach a) und b) wurde das gleiche Produkt erhalten. Die Identität wurde durch Vergleich der IR-Spektren und Brechungsindizes gesichert.