

Pyrolyse von 2-Diazodihydroresorcin in Gegenwart von Ketenacetalen

Hermann Stetter* und Manfred Schütte

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
D-5100 Aachen, Prof.-Pirlet-Str. 1

Eingegangen am 21. März 1975

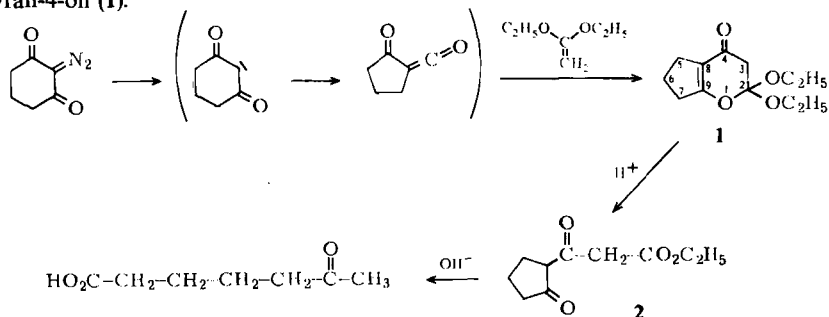
Die Pyrolyse von 2-Diazodihydroresorcin in Gegenwart von Ketenacetalen oder deren Abkömmlingen liefert 2,3,4,5,6,7-Hexahydrocyclopenta[*b*]pyran-4-one. Einige Reaktionen dieses Systems wurden untersucht.

Pyrolysis of 2-Diazodihydroresorcinol in the Presence of Ketenacetals

Pyrolysis of 2-diazodihydroresorcinol in the presence of ketenacetals or their derivatives yields 2,3,4,5,6,7-hexahydrocyclopenta[*b*]pyran-4-ones. Some reactions of this system are described.

Wie von Stetter und Kiehs¹⁾ gezeigt werden konnte, führt die thermische Spaltung von 2-Diazodihydroresorcin in Xylol bei Temperaturen von 120–140°C in Gegenwart von geeigneten Dienophilen wie Cyclohexanon, Schiffchen Basen oder Nitrilen zu Cycloaddukten. Zu ähnlichen Cycloadditionen führt die Dehydrochlorierung von Adipinsäuredichloriden in Gegenwart geeigneter Dienophile²⁾. Offen blieb bei diesen Untersuchungen, inwieweit C=C-Doppelbindungen als Dienophile dienen können. Versuche mit Acetylendicarbonsäure-diäthylester oder Maleinsäure-diäthylester blieben dabei erfolglos. Als Reaktionsprodukt konnte jeweils nur das bekannte Dimere des „ α -Oxo-carbonylen-cyclopentans“ isoliert werden.

Bei der Zersetzung von 2-Diazodihydroresorcin in Gegenwart von Ketenacetalen bildeten sich jedoch in glatter Reaktion die erwarteten Cycloaddukte. So lieferte Keten-diäthylacetal unter Cycloaddition das 2,2-Diäthoxy-2,3,4,5,6,7-hexahydrocyclopenta[*b*]pyran-4-on (1).



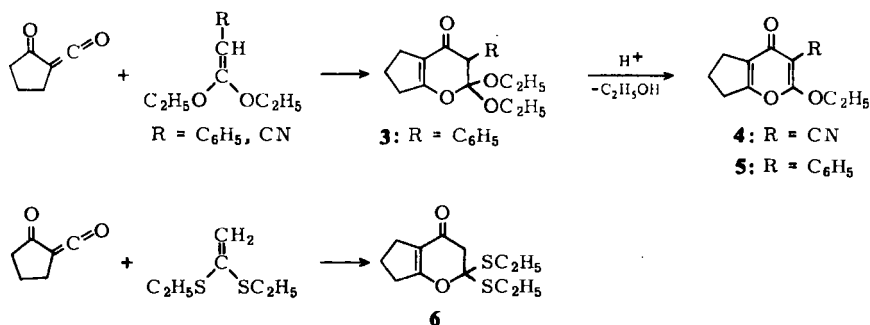
¹⁾ H. Stetter und K. Kiehs, Chem. Ber. 98, 1181 (1965).

²⁾ G. Jäger, Chem. Ber. 105, 137 (1972).

In Übereinstimmung mit dieser Konstitution stehen die analytischen und spektroskopischen Befunde. Das 60-MHz-¹H-NMR-Spektrum zeigt für **1** neben einem Singulett für die zwei Protonen im Pyranring bei 2.60 ppm ein 2H-Quintett bei 2.00 ppm für die beiden 6-H und ein Multipllett bei 2.50 ppm, das den beiden Wasserstoffpaaren in 5- und 7-Stellung zugeordnet werden kann. Weiter finden sich ein Triplett bei 1.20 ppm und 2 Quartetts bei 3.62 und 3.64 ppm für die beiden Äthoxygruppen. Im Doppelbindungsbereich des IR-Spektrums findet sich ein Bandenpaar bei 1670 und 1625 cm⁻¹.

Beim Versuch, die beiden Äthoxygruppen hydrolytisch abzuspalten, wurde der Pyranring geöffnet unter Bildung des Ketoesters **2**, dessen alkalische Hydrolyse mit anschließender Säurespaltung zu 6-Oxoönanthensäure führte.

Die thermische Zersetzung von 2-Diazodihydroresorcin mit höheren Ketenacetalen führt zu strukturell gleichen Cycloaddukten. Die Reaktion mit Phenylketendiäthylacetal lieferte das 2,2-Diäthoxy-3-phenyl-2,3,4,5,6,7-hexahydrocyclopenta[*b*]pyran-4-on (**3**), mit Cyanketendiäthylacetal das 2-Äthoxy-3-cyan-4,5,6,7-tetrahydrocyclopenta[*b*]pyran-4-on (**4**).



Auffallend ist bei der Reaktion mit Cyanketendiäthylacetal die Bildung des in 2,3-Stellung ungesättigten Systems. Durch den aktivierenden Effekt der Nitril-Gruppe auf das benachbarte Wasserstoffatom erfolgt hier schon unter der Bedingung der Cycloaddition Abspaltung von Alkohol zu **4**. Eine ähnliche Reaktion war bei dem 3-Phenyl-Derivat **3** zu beobachten, das bei Säurekatalyse ebenfalls ein mol Alkohol abspaltete unter Bildung des analogen ungesättigten Systems **5**.

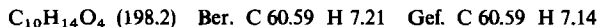
Bei den Schwefelanalogen der Ketenacetale, den Ketenmercaptalen, konnte einzig im Falle des Ketendiäthylmercaptals ein Cycloaddukt (**6**) isoliert werden.

Experimenteller Teil

1. 2,2-Diäthoxy-2,3,4,5,6,7-hexahydrocyclopenta[*b*]pyran-4-on (**1**): Man tropft die Lösung von 6.9 g (0.05 mol) 2-Diazodihydroresorcin und 11.6 g (0.1 mol) Ketendiäthylacetal in 40 ml absol. Xylol unter Stickstoffatmosphäre in einen Kolben, der sich in einem auf 140°C erhitzten Ölbad befindet. Sofort beginnt die Abspaltung von Stickstoff. Nach beendeter Zugabe erhitzt man bis zum Abklingen der Gasentwicklung und destilliert Xylol sowie überschüssiges Ketenacetal i. Vak. ab. Der hellbraun gefärbte ölige Rückstand wird in 50 ml Petroläther bei Raumtemp. gelöst und bei -20°C auskristallisiert. Man erhält nahezu farblose Tafeln. Schmp. 36–37°C; Ausb. 8.0 g (71%).

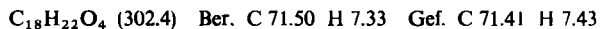
C₁₂H₁₈O₄ (226.3) Ber. C 63.70 H 8.02 Gef. C 63.51 H 8.20

2. *Verseifung von 1*: 4.5 g (0.02 mol) **1** in 50 ml wassergesättigtem Äther werden mit einem Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Nach 24 h bei Raumtemp. werden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Schmp. 73–74°C (Äther); Ausb. 2.4 g (61%) **2**.

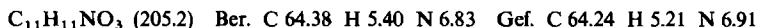


3. *Alkalische Verseifung von 2 zu 6-Oxoönanthensäure*: 4.5 g (22.7 mmol) **2** werden in 75 ml 5proz. Natronlauge 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit Äther extrahiert. Die wäßrige Phase wird mit konz. Salzsäure stark angesäuert (CO₂-Entwicklung) und mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformphase wird neutral gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp. 121–123°C/1 Torr; Schmp. 34–35°C; Ausb. 2.4 g (74%).

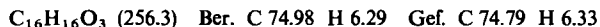
4. *2,2-Diäthoxy-3-phenyl-2,3,4,5,6,7-hexahydrocyclopenta[b]pyran-4-on (3)*: 6.9 g (0.05 mol) 2-Diazodihydroresorcin und 19.2 g (0.1 mol) Phenylketendiäthylacetal in 75 ml Xylol werden umgesetzt, wie unter 1. beschrieben. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und des überschüssigen Phenylketenacetals i. Vak., zuletzt bei 0.5 Torr, bleibt ein öliger Rückstand, der aus Äther umkristallisiert wird. Schmp. 81–82°C (Äther); Ausb. 7.5 g (51%).



5. *2-Äthoxy-3-cyan-4,5,6,7-tetrahydrocyclopenta[b]pyran-4-on (4)*: 4.1 g (0.03 mol) 2-Diazodihydroresorcin und 4.7 g (33.4 mmol) Cyanketendiäthylacetal in 50 ml Xylol werden umgesetzt, wie unter 1. beschrieben. Nach Beendigung der Reaktion wird i. Vak. das Lösungsmittel abgezogen und der teilweise kristalline Rückstand mit Äther digeriert, wobei die öligen Begleitstoffe in Lösung gehen, so daß nach dem Absaugen der Ätherlösung farblose Kristalle erhalten werden. Schmp. 153–155°C (Äthanol); Ausb. 2.0 g (33%).



6. *2-Äthoxy-3-phenyl-4,5,6,7-tetrahydrocyclopenta[b]pyran-4-on (5)*: 3 g (0.01 mol) **3** in 15 ml Äther werden mit einem Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Die klare Lösung scheidet nach 12 h bei Raumtemp. farblose Kristalle aus, die durch Lösen in wenig Chloroform und Ausfällen mit Äther gereinigt werden. Schmp. 91–92.5°C (Chloroform/Äther); Ausb. 1.3 g (51%).



7. *2,2-Bis(äthylthio)-2,3,4,5,6,7-hexahydrocyclopenta[b]pyran-4-on (6)*: 9.3 g (67 mmol) 2-Diazodihydroresorcin und 20 g (135 mmol) Ketendiäthylmercaptal in 50 ml absol. Xylol werden unter Stickstoff in einen Kolben eingetropt, der sich in einem 140°-Ölbad befindet. Es setzt sofort Stickstoffentwicklung ein. Nach Beendigung der Reaktion (etwa eine Stunde) wird das Lösungsmittel und das überschüssige Ketenmercaptal i. Vak. abdestilliert.

Der dunkelbraune Rückstand liefert nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther hellgelbe säulenförmige Kristalle. Schmp. 59–60°C; Ausb. 11.0 g (63%).

