

THERMOLYSE DES 2-DIAZO-DIHYDRORESORCINS

Hermann Stetter und Karl Kiehs

Institut für Organische Chemie der

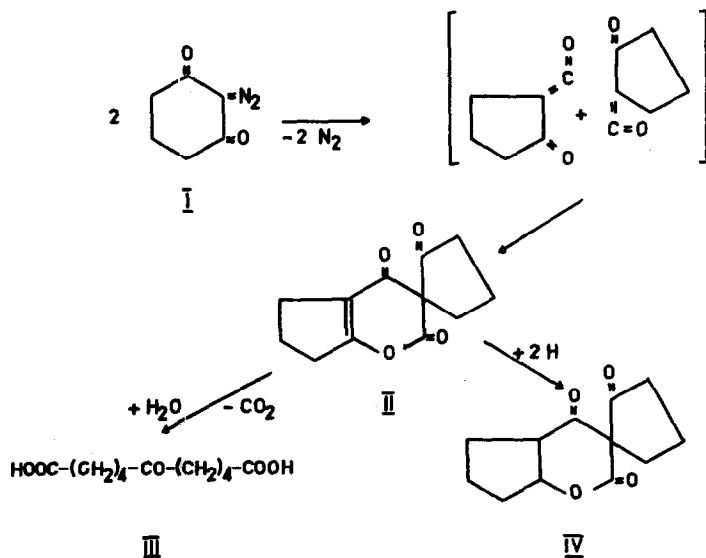
Technischen Hochschule Aachen

(Received 8 October 1964)

Die thermische Spaltung von 2-Diazo-dihydroresorcin (I) (1) in Xylol bei 140° ergab eine farblose, kristalline Verbindung der Zusammensetzung  $C_{12}H_{12}O_4$  (Schmp. 87,5-88,5°), die Permanganat und Brom entfärbt. Beim Erhitzen mit Salzsäure wurde unter Hydrolyse und Decarboxylierung 5-Oxononan-dicarbonsäure-(1.9)(III) erhalten. Die symmetrische Lage der Carbonylgruppe in dieser Ketodicarbonsäure lässt sich nur erklären, wenn beide Moleküle vor der Dimerisierung eine Wolff-Umlagerung erlitten haben.

Das I.R.-Spektrum zeigt im Bereich der Carbonylbanden Absorptionen bei 1786, 1744, 1672 und 1647  $cm^{-1}$ . Diese Befunde lassen sich am besten mit der Struktur II vereinbaren. Es muss also eine 1.4-Addition beider Ketennmoleküle stattgefunden haben. Mit der Struktur II lässt sich auch das im UV-Spektrum beobachtete Absorptionsmaximum bei 277  $m\mu$  ( $\epsilon = 7900$ ), das für das Vorhandensein einer  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonylgruppe spricht, vereinbaren. Die kataly-

tische Hydrierung verläuft unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff unter Bildung von IV (Schmp. 121°). Die zu II führende Dimerisierung durch 1.4-Addition hat ihre Analogie in der bereits früher beobachteten Dimerisierung des Campherketens. (2)



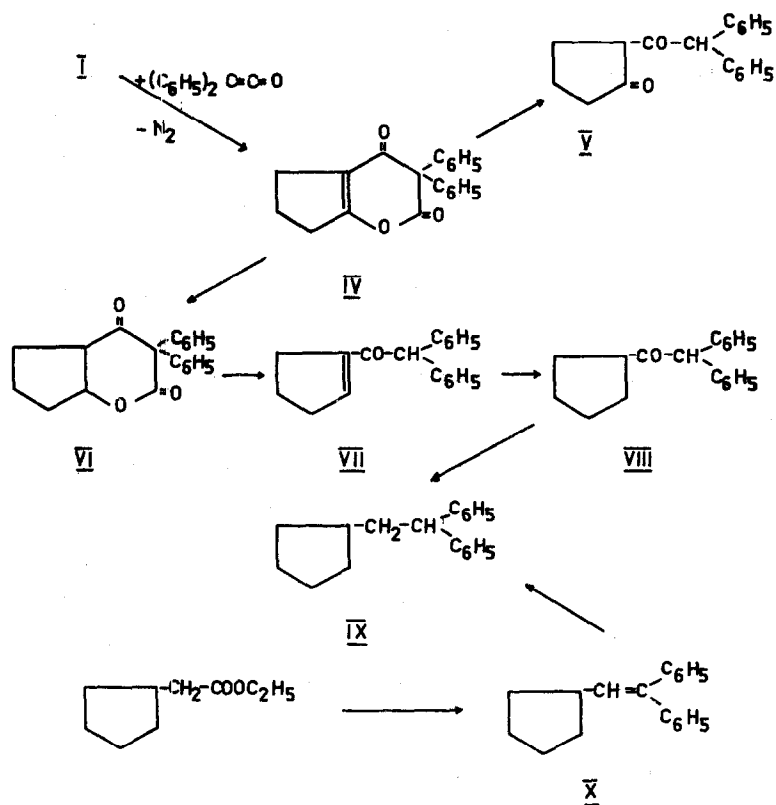
Eine weitere Bestätigung der Struktur II wurde durch das Ergebnis bei der Thermolyse von I in Gegenwart von Diphenylketen erhalten.

Durch Eintropfen einer äquimolekularen Mischung von I mit Diphenylketen in Xylol bei 140° wurde eine kristalline Verbindung der Zusammensetzung  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (Schmp. 180°) erhalten. Durch Hydrolyse mit Salzsäure wurde hieraus 2-Diphenylacetylcyclopentanon(V) (Sdp.: 162-162,5°/0,01 Torr;  $n_D^{20}$ : 1,5960) gebildet. Die Struktur von V wurde durch eine unabhängige

Synthese, die auf der Acylierung von Cyclopentanon mit Diphenylessigsäurechlorid nach der Methode von S. Hünig, E. Benzing und E. Lücke (3) beruht, gesichert. Das Thermolyseprodukt entfärbt Permanganat und geht bei der katalytischen Hydrierung in VI (Schmp.:  $153^{\circ}$ ) über. Im Carbonylbereich des I.R.-Spektrums finden sich charakteristische Absorptionen bei  $1776, 1672$  und  $1642\text{ cm}^{-1}$ . Im UV-Spektrum findet sich ein Maximum bei  $279\text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 7600$ ). Alle diese Befunde zeigen, dass diese Verbindung die der Verbindung II analoge Struktur IV besitzen muss.

Diese Struktur konnte weiterhin dadurch gesichert werden, dass VI der Hydrolyse und Decarboxylierung mit Salzsäure unterworfen wurde, wobei Cyclopentenyl(1)-diphenylmethylketon(VII) (Schmp.:  $110^{\circ}$ ) entstand, aus dem durch katalytische Hydrierung Cyclopentyl-diphenylmethylketon (VIII) (Schmp.:  $61^{\circ}$ ) erhalten wurde. Durch Wolff-Kishner-Reduktion entstand hieraus der Kohlenwasserstoff 1.1-Diphenyl-2-cyclopentyl-äthan (IX) (Sdp.:  $121-122,5^{\circ}/0,01\text{ Torr}$ ;  $n_D^{20}$ :  $1,5649$ ).

Die Struktur dieses Kohlenwasserstoffs konnte durch eine unabhängige Synthese ausgehend von Cyclopentyl-essigsäure-äthylester gesichert werden. Die Umsetzung dieses Esters mit Phenyl-magnesiumbromid ergab nach der Dehydratisierung des nicht isolierten Carbinols 1.1-Diphenyl-2-cyclopentyl-äthylen(X) (Sdp.:  $160^{\circ}/0,01\text{ Torr}$ ), aus dem durch katalytische Hydrierung IX entstand.



## Literatur

- (1) H. Stetter u. K. E. Hoehne, Chem. Ber. 91, 1123 (1958).
- (2) P. Yates u. E. A. Chandross, Tetrahedron Letters 20, 1 (1959); J. E. Baldwin, J. Org. Chem. 29, 1880 (1964).
- (3) Chem. Ber. 90, 2833 (1957).