

ÄTHERSPALTUNGEN AN 1-METHYL-5-(2,6-DIMETHOXYPHENYL)-CYCLOHEXENEN

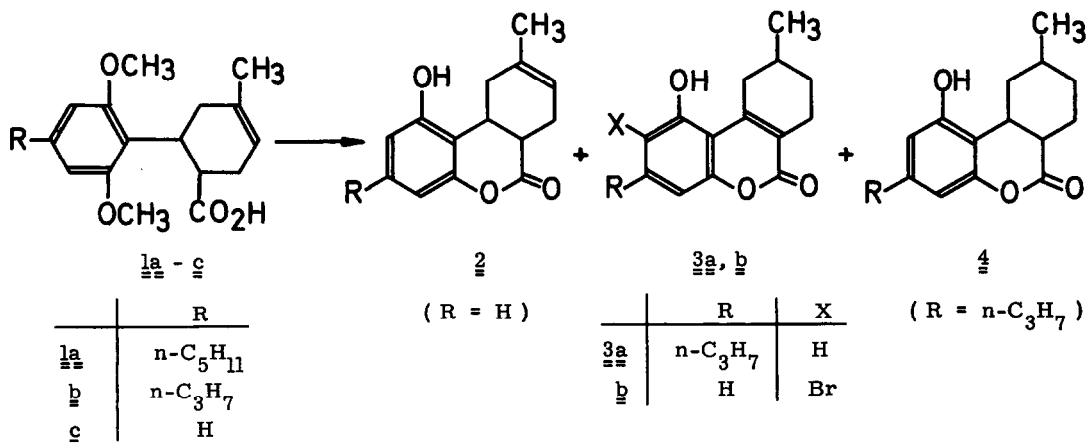
Knut Bartl, Udo Kraatz und Friedhelm Korte

Organisch-Chemisches Institut der Universität D-53 Bonn, Meckenheimer Allee 168.

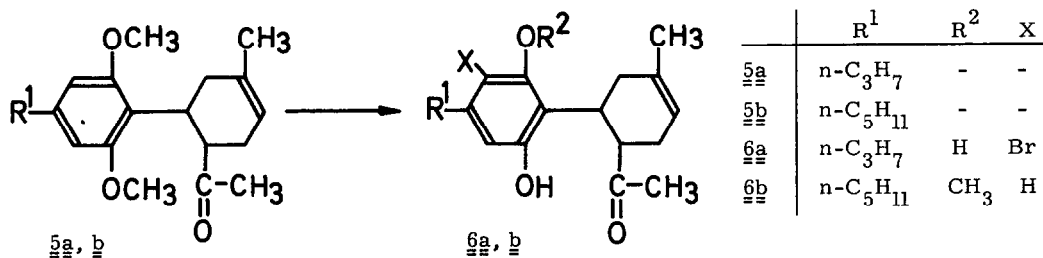
(Received in Germany 28 November 1972; received in UK for publication 11 January 1973)

Da wir uns für Tetrahydrodibenzo[b,d]pyranone-(6) der Art 2 mit isolierter C=C-Doppelbindung im alicyclischen Ringteil interessierten, haben wir verschiedene Ätherspaltungsreaktionen an m-Dimethoxyarylen wie 1a, b sowie 5a, b auf ihre Wirksamkeit und ihren Einfluß auf die C=C-Doppelbindung geprüft. Das Spaltungsreagenz HBr/Eisessig erweist sich bei 1a nicht vorteilhaft¹⁾ und mit der Anwendung von CH₃MgJ²⁾ findet neben der Ätherspaltung gleichzeitig eine Dimethylierung der Carboxylgruppe statt³⁾.

So spaltet das schon lange bekannte System Pyridinhydrochlorid⁴⁾ aus 1b die Methylgruppen zwar ab, jedoch unter gleichzeitiger Verschiebung der Doppelbindung zum Cumarin 3a.



Mit AlBr₃ in Petroläther entstehen aus 1b sehr viele Zersetzungsprodukte, von denen das Dihydrocumarin 4 abgetrennt werden konnte. Erst das in letzter Zeit erfolgreich eingesetzte System Kaliumthiophenolat in Diäthylenglykol⁵⁾ (DÄG) spaltet 1c ohne Angriff an der Doppelbindung zum Tetrahydrodibenzo[b,d]pyranon-(6) 2. Dagegen wirkt die Lewis-Säure Bortribromid nicht nur ätherspaltend und isomerisierend, sondern bromiert darüberhinaus noch den aromatischen Teil von 1c zu 3b. Diese Beobachtung, daß Bortribromid den Aromaten bromieren kann, wurde schon von Ribgy⁶⁾ erwähnt und konnte von uns auch bei der Spaltung am Olivetoldimethyläther festgestellt werden. Überraschend findet man mit BBr₃ keine Isomerisierung am Keton 5a, dafür aber wiederum die Bromierung im aromatischen Teil zu 6a. Als sehr schwach wirksames Abspaltungsreagenz hat sich Lithiumjodid in DÄG⁷⁾ bei 5b erwiesen, das hier nur eine Methylgruppe zum Monomethyläther 6b entfernte.



| Ätherspaltungsprodukt ⁸⁾ | Ausb. % | Schmp. C ^o | Spaltungsreagenz +Methyläther | Reaktionsbedingungen |
|---|---------|--|---|------------------------|
| 1-Hydroxy-9-methyl-3-n-propyl-7, 8, 9, 10-tetrahydro-dibenzo[b,d]pyranon-(6) <u>3a</u> | 16 | 234-236 Lit. ⁹⁾ : 233-235 | Pyridin/HCl + <u>1b</u> | 220 ^o /2h |
| 1-Hydroxy-9-methyl-3-n-propyl-6a, 7, 8, 9, 10, 10a-hexahydro-dibenzo[b,d]pyranon-(6) <u>4</u> | 10 | 149 | AlBr ₃ /Petroläther + <u>1b</u> | 70 ^o /16h |
| 1-Hydroxy-9-methyl-6a, 7, 10, 10a-tetrahydro-dibenzo [b,d]pyranon-(6) <u>2</u> | 26 | 171 | C ₆ H ₅ SK/DÄG + <u>1c</u> | 240 ^o /0.5h |
| 1-Hydroxy-2-brom-7, 8, 9, 10-tetrahydro-dibenzo[b,d]pyranon-(6) <u>3b</u> | 30 | 167 | BBr ₃ /CH ₂ Cl ₂ + <u>1c</u> | 20 ^o /48h |
| 4-Acetyl-1-methyl-5-(3-brom-2, 6-dihydroxy-4-äthyl-phenyl)-cyclohexen <u>6a</u> | 20 | Oel | BBr ₃ /CH ₂ Cl ₂ + <u>5a</u> | 20 ^o /48h |
| 4-Acetyl-1-methyl-5-(2-hydroxy-6-methoxy-4-n-pentyl-phenyl)-cyclohexen <u>6b</u> | 15 | Oel | LiJ/DÄG + <u>5b</u> | 190 ^o /9h |

- Z. W. Wicks, Thesis, University of Illinois (1944).
- F. Korte, E. Dlugosch und U. Claussen, Liebigs Ann. Chem. 693, 165 (1966).
- T. Y. Jen, G. A. Hughes und H. Smith, J. Amer. chem. Soc., 89, 4551 (1967).
G. A. Hughes, T. Y. Jen und H. Smith (American Home Products Corp.) U.S. 3576887, 27 Apr. 1971; C. A. 75, 48 910 x (1971).
- T. J. Cirphey und E. J. Hoffmann, Chem. and Ind., 1967, 1138.
- J. W. Wildes, N. H. Martin, C. P. Pitt und M. E. Wall, J. org. Chemistry 36, 721 (1971).
- W. Ribgy, J. chem. Soc. [London]C, 1971, 766.
- I. T. Harrison, Chem. Communications 1969, 616.
- Für alle aufgeführten Verbindungen liegen die C,H-Analysen, IR-, NMR- und zum Teil Massenspektren vor, mit denen die angenommenen Strukturen in Einklang stehen.
- R. Adams, S. Loewe, C. Jelinek und H. Wolff, J. Amer. chem. Soc., 63, 1971 (1941).