

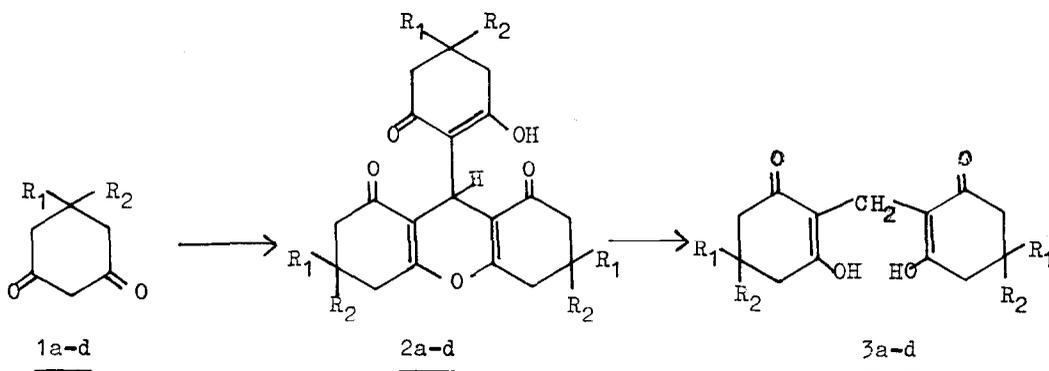
EINE HYDRIERENDE C-C-BINDUNGSSPALTUNG AN OCTAHYDROXANTHENEN MIT  
DEM SYSTEM ISOPROPANOL/HCl

Otto S. Wolfbeis und Hans Junek

Institut für Organische Chemie der Universität Graz, Österreich

(Received in Germany 20 September 1973; received in UK for publication 23 October 1973)

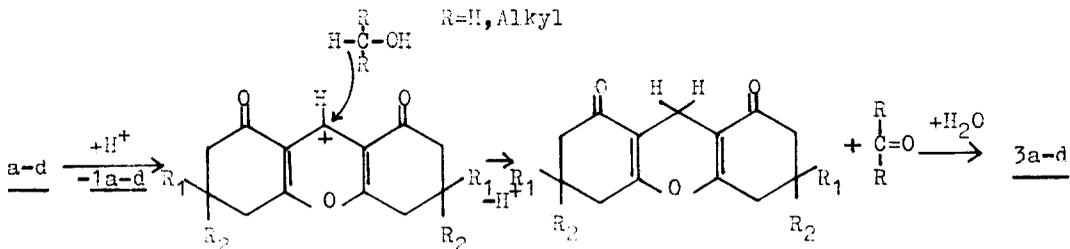
Cyclische 1,3-Diketone zeigen bei ihrer Reaktion mit Orthoameisensäuretriäthylester ein von den acyclischen Diketonen abweichendes Verhalten<sup>1</sup>, aber auch bei den Cyclanonen kann je nach den Reaktionsbedingungen ein uneinheitlicher Verlauf festgestellt werden<sup>2,3</sup>. Führt man eine Reaktion von Cyclohexan-1,3-dionen 1a-d in Eisessig mit äquimolaren Mengen Orthoformiat bei 110° durch, so werden ausschließlich die 9-Cyclohexenyl-octahydroxanthene 2a-d in Ausbeuten von 40 - 85% d. Th. erhalten (Schmp.: 2a 212°, 2b 224°, 2c 171°, 2d 208°), deren Struktur durch Massenspektrum und <sup>1</sup>H-NMR-Aufnahmen gesichert ist.



a R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H    b R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>    c R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=Phenyl    d R<sub>1</sub>-R<sub>2</sub>=Spiro-cyclohexyl

Diese können durch Erhitzen mit primären oder sekundären Alkoholen in Gegenwart einer Mineralsäure hydrierend zu den entsprechenden Methylen-bis-cyclo-

hexandionen 3a-d gespalten werden (1.0 g 2a-d, 20 ml Isopropanol, 0.5 ml HCl konz., 6 Stdn. 80°). Primäre Alkohole mit größerer Kettenlänge spalten dabei bevorzugt gegenüber solchen mit kürzerer Kette (Methanol < Äthanol < Propanol < Butanol < Decanol), sek. Alkohole (Isopropanol) reagieren wiederum besser, während tertiäre Alkohole nicht eingreifen. Bei Verwendung von Äthanol entsteht Acetaldehyd, welcher gas-chromatographisch<sup>4</sup> bestimmt wurde und in der Menge dem Gesamtumsatz der Reaktion sehr gut entspricht. Die besten Ausbeuten liefert das System Isopropanol/HCl (71 - 80% d. Th.). Für den Reaktionsmechanismus kann angenommen werden, daß sich im Primärschritt infolge einer Retro-Michael-Reaktion ein Cyclohexandion-anion abspaltet. Das verbleibende Restmolekül ist als Pyryliumsalz aufzufassen. An das Carboniumion wird nun aus der  $\alpha$ -Position des angebotenen Alkohols ein Hydrid übertragen. Damit in Einklang stehen die erwähnten Unterschiede in der Reaktivität der verwendeten Alkohole. Die so entstandenen Xantheme erleiden dann hydrolytisch eine Spaltung in die Methylen-bis-cyclohexandione 3a-d, welche identisch mit den aus 1a-d und Formaldehyd erhältlichen Produkten sind.



#### Literatur

- <sup>1</sup> L. Claisen, Ann.Chem. 287, 366 (1895) und 297, 37 (1897). Eine Literaturzusammenstellung findet sich bei H. Meerwein in "Methoden der organ. Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 6/3, S. 295 (1965).
- <sup>2</sup> E.G. Meek, J.H. Turnbull und W. Wilson, J.Chem. Soc. 1953, 811; die genannten Autoren beschreiben die Darstellung von 2b.
- <sup>3</sup> B.D. Akehurst und J.R. Bartels-Keith, J.Chem.Soc. 1957, 4798.
- <sup>4</sup> Für die gas-chromatographischen Bestimmungen sei Dr. H. Binder vom hiesigen Institut gedankt.