

**Ein neuer Weg zu Phloroglucinen –  
Synthese, Struktur und Reaktionen von  
In(2,4)Phloroglucinophanen\*\***

Von *Franz Effenberger\**, *Karl-Heinz Schönwälder* und  
*John J. Stezowski*

*Professor Hermann Stetter zum 65. Geburtstag gewidmet*

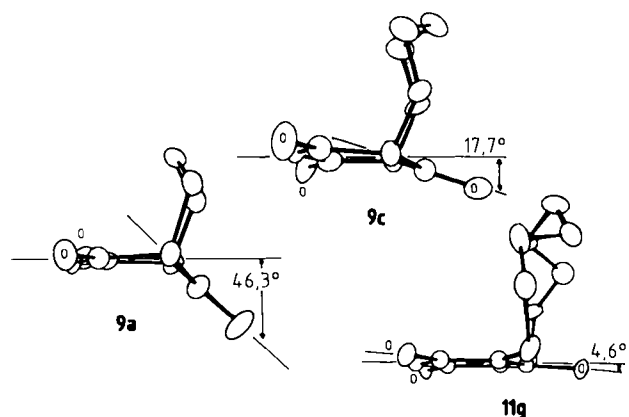
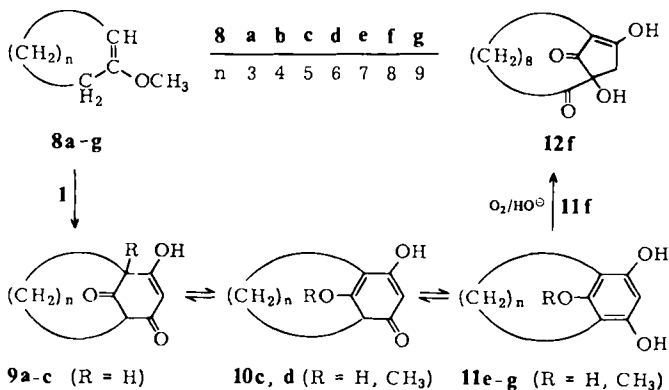
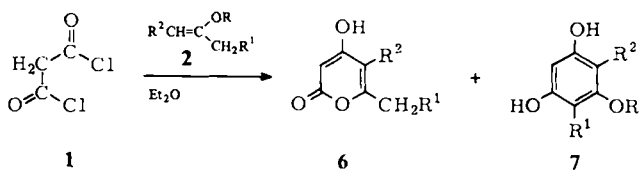
Aldehydenolether lassen sich mit reaktiven Säurechloriden wie Di- und Trichloracetylchlorid, Phosgen oder Malonsäuredichlorid mit sehr guten Ausbeuten zu  $\beta$ -Dicarbonyl- bzw. 1,3,5-Tricarbonylverbindungen acylieren<sup>[1]</sup>. Die

---

[\*] Prof. Dr. F. Effenberger, Dr. K.-H. Schönwälder,  
Priv.-Doz. Dr. J. J. Stezowski  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Frau P. Kollat danken wir für Mitarbeit bei der Strukturermittlung.

Ketoenolether **2** reagieren – außer mit Malonsäuredichlorid **1** – analog; mit **1** werden 4-Hydroxy-2*H*-pyran-2-one **6** und/oder Phloroglucine **7** erhalten (Tabelle 1). Da sich die Pyranone **6** in Phloroglucine **7** umwandeln lassen<sup>[2]</sup>, ermöglicht die Umsetzung von **2** mit **1** eine allgemein anwendbare und mit sehr guten Ausbeuten verlaufende Synthese von Phloroglucin und dessen Derivaten.



**g** (R = CH<sub>3</sub>) mit n = 5, 8, 9 lassen sich bereits mit Wasser zu den Hydroxyverbindungen **9c** bzw. **11f**, **g** (R = H) spalten, dagegen erfolgt bei **10d** (R = CH<sub>3</sub>) und **11e** (R = CH<sub>3</sub>) mit n = 6, 7 auch unter drastischen Bedingungen (konz. HBr) keine Etherspaltung. – Mit der Umwandlung von Desoxyhumulon in Humulon und dessen Umlagerung zu Isohumulon<sup>[14]</sup> vergleichbar ist die Reaktion von **11f** (R = H), dessen Autoxidation und Umlagerung zum offenbar stabileren Bicyclus **12f** jedoch deutlich rascher erfolgt; dies kann durch die Spannungsminderung beim Übergang eines 11- zu einem 12gliedrigen Ring gedeutet werden.

Eingegangen am 14. Juni,  
in veränderter Fassung am 30. August 1982 [Z 63/64]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1833–1844

Tabelle 1. 4-Hydroxy-2*H*-pyran-2-one **6** und Phloroglucine **7** (Auszug).

2	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	6 + 7 (Ausb. [%])
2a	CH <sub>3</sub>	H	H	6a (43) 7a (52)
2b	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	6a (42) 7b (43)
2c	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	6a (24) 7c (65)
2d	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	— 7d (79)
2e	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6b (11) 7e (80)
2f	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6c (30) 7f (53)
2g	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	6d (15) 7e (16)

Die Übertragung dieser Reaktion auf Enolether cyclischer Ketone **8** führt zu den Bicyclen **9** und/oder **10** und/oder den [n](2,4)Phloroglucinophanen **11**, die aufgrund der Tautomeriemöglichkeit im Arenteil interessante Rückschlüsse auf Struktur und Reaktionsverhalten von Metacyclophanen zulassen. Aus **8a–c** und **1** erhält man bei wäßriger Aufarbeitung die Bicyclen **9a–c** (Ausbeute 84, 88 bzw. 91%) und aus **8a, b** und **1** bei Aufarbeitung in Methanol die 9,9- bzw. 10,10-Dimethylketale von **9a, b**. Bei der Reaktion von **8c–g** mit **1** lassen sich die Hydrochloride der Methylether von **10c, d** und **11e–g** isolieren (Ausbeuten 70, 31, 18, 55, 28%).

Aus den Seitenansichten der röntgenographisch ermittelten Strukturen für **9a** (n = 3), **9c** (n = 5) und **11g** (n = 9), R jeweils H, läßt sich die zu erwartende Konkurrenz zwischen den Tautomeren **9–11** ableiten. In **9a** liegt eine spannungsfreie Verknüpfung von 4-Cyclohexen-1,3-dion und Cyclohexanon in Sesselform vor und in **9c** eine Kombination von 4-Cyclohexen-1,3-dion mit Cyclooctanon in der energetisch ungünstigeren Sessel-Sessel-Konformation. In **11g** ist der zwölfgliedrige Ring nahezu spannungsfrei und orthogonal mit dem Aren verknüpft.

Die Verbindungen **9–11** zeigen unterschiedliches chemisches Verhalten in Abhängigkeit von Ringgröße und Ringspannung. Die Hydrochloride von **10c** (R = CH<sub>3</sub>) bzw. **11f**,

- [1] a) F. Effenberger, R. Meier, K.-H. Schönwälder, T. Ziegler, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2766; b) P. Fischer: „Enolethers – Structure, Synthesis and Reactions“ in S. Patai: *The Chemistry of Functional Groups*. Suppl. E, Part 1, S. 76, Wiley, New York 1980.  
[2] U. Huber, DOS 2705 874 (1977); *Chem. Abstr.* 87 (1977) 167718 y.  
[14] a) R. Stevens, *Chem. Rev.* 67 (1967) 19; b) E. Collins, G. D. John, P. V. Shannon, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1975, 96.