

IR-Spektrum (fest in KBr):  $\gamma_{\text{CH}}$  12.02, 12.29 und 13.57  $\mu$ .

b) 100 mg *X* wurden in einer Mischung von 10 ccm Diäthylenglykol und 3 ccm Äthanol (in Diäthylenglykol allein war die Substanz unlöslich) mit 1 ccm *Hydrazinhydrat* und 1 g KOH 1 Stde. auf dem Wasserbad, dann 1 Stde. auf 170–180° (wobei Äthanol und Wasser abdestilliert wurden) und schließlich 3 Stdn. auf 220° erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern wurde mit Benzol ausgeschüttelt. Der Rückstand der benzolischen Lösung (66 mg braunschwarzes Öl) wurde an Aluminiumoxyd in Benzol/Benzin-Lösung chromatographiert. Das Benzin/Benzol(1:1)-Eluat ergab 8.0 mg *XII*, das an der Luft rötlich wurde. UV- und IR-Spektrum waren mit dem vorstehend beschriebenen Produkt identisch.

## HANS PLIENINGER und GÜNTER EGE

mitbearbeitet von FRIEDRICH JUNG und WOLFGANG MAIER-BORST

### 1.4-Dihydro-benzoesäure, Darstellung und Eigenschaften

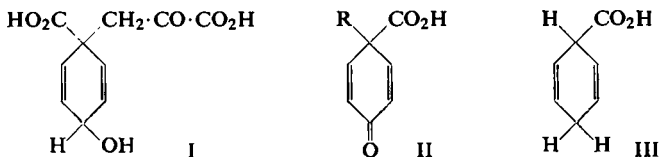
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 23. Januar 1961)

*Herrn Professor Dr. K. Freudenberg zum 75. Geburtstag in Dankbarkeit gewidmet*

1.4-Dihydro-benzoesäure entsteht durch BIRCH-Reduktion der Benzoesäure. Sie ist autoxydabel und lagert sich mit Kalilauge in 3.4-Dihydro-benzoesäure um. Die Verhältnisse bei der Bromierung werden beschrieben.

Die zentrale Bedeutung, die der Prephensäure (I) bei der Biosynthese aromatischer Verbindungen zukommt<sup>1)</sup>, veranlaßte uns, Wege zu suchen, die zu ihrer Synthese führen könnten. Da zunächst nicht abzusehen war, ob man hierbei am besten von Cyclohexanderivaten ausgeht (s. Synthese der Tetrahydroprephensäuren aus Chinit<sup>2,3)</sup>) oder ob eine Ringsynthese zum Ziel führt, wurden verschiedene Wege untersucht. Diese Arbeiten bilden den Inhalt der vorliegenden und der nachfolgenden Mitteilungen.



Zuerst wurde untersucht, ob man, ausgehend von aromatischen Verbindungen, zum Cyclohexadienol-System der Prephensäure (I) gelangen kann.

In Vorversuchen ist es nicht gelungen, 4-Hydroxy-benzoesäure oder ihren Ester an C-1 zu Verbindungen vom Typ II zu alkylieren. Umsetzungen mit Benzylchlorid oder Chloressig-

<sup>1)</sup> U. WEISS, C. GILVARG, E. S. MIGNIOLI und B. D. DAVIS, *Science* [Washington] **119**, 774 [1954].

<sup>2)</sup> H. PLIENINGER und H. J. GRASSHOFF, *Chem. Ber.* **90**, 1973 [1957].

<sup>3)</sup> H. PLIENINGER und G. KEILICH, *Chem. Ber.* **92**, 2897 [1959].

ester in Gegenwart von Natriumamid oder Natriumhydrid in flüssigem Ammoniak oder in Benzol verliefen ohne Bildung des gewünschten Dienons II. Auch die Carboxylierung von 4-Hydroxy-phenyllessigsäure oder deren Ester war bisher ohne Erfolg.

Eine andere allgemeine Methode zur Darstellung von Cyclohexadienen mit unkonjugierter Lage der Doppelbindung besteht in der partiellen Reduktion aromatischer Kerne mit Alkalimetall in flüssigem Ammoniak unter Zusatz von Alkohol, Umsetzungen, die vor allem A. J. BIRCH in einer Reihe von Arbeiten untersucht hat. Er hatte auch die Reduktion der *o*-Toluylsäure zur 2-Methyl-1.4-dihydro-benzoesäure vorgenommen<sup>4)</sup>, und es erschien naheliegend, auf die gleiche Art die 1.4-Dihydro-benzoesäure (III) selbst darzustellen und eine Brenztraubensäuregruppe in 1-Stellung sowie eine Hydroxylgruppe in 4-Stellung einzuführen.

Die Darstellung von III gelingt ohne Schwierigkeiten, wenn man unter Stickstoff arbeitet, einen großen Überschuß an Alkohol zusetzt und für rasches Rühren und Abdampfen des Ammoniaks sorgt<sup>5)</sup>. Auf diese Weise vermeidet man eine prototrope Verschiebung der Doppelbindungen in Konjugation zueinander, die in alkalischem Medium bei höherer Temperatur leicht eintritt. Die Aufarbeitung muß unter Stickstoff mit Hilfe absolut peroxydfreien Äthers rasch erfolgen. Das Reaktionsprodukt wird im UV-Spektrum auf seinen Gehalt an Benzoesäure (Absorption bei 272 m $\mu$ ;  $\epsilon = 860$  und 279 m $\mu$ ;  $\epsilon = 700$ , in Methanol) sowie durch Wanderung einer Doppelbindung entstandener 3.4-Dihydro-benzoesäure (Absorption bei 276 m $\mu$ ;  $\epsilon = 1950$ ) untersucht.

Die von uns erhaltene Säure III ist ein schwach nach Baldrian riechendes Öl, das bei 14–17° erstarrt. Im UV-Spektrum sind schwache Banden bei 272 m $\mu$ ;  $\epsilon = 20$  und 279 m $\mu$ ;  $\epsilon = 16$  (Lösungsmittel Methanol) vorhanden, die von etwa 2.5% nicht reduzierter Benzoesäure herrühren. Das Benzylisothiuroniumsalz zeigt gute Analysenwerte und schmilzt bei 148°.

Eine Abtrennung der geringen Anteile an Benzoesäure läßt sich durch Destillation nicht erreichen, da III bei längerem Erhitzen teilweise eine Disproportionierung erleidet. Erneute Reduktion vermindert zwar den Anteil an Benzoesäure auf 1%, führt jedoch zu einem tiefer schmelzenden Produkt, so daß die Möglichkeit einer Isomerisierung und Weiterreduktion naheliegt. Die Spaltung des Benzylisothiuroniumsalzes führt auch nicht zu einem reineren Produkt.

Nachdem wir diese Ergebnisse sowie einige Reaktionen von III in einer Zuschrift veröffentlicht hatten<sup>5)</sup>, erschienen zwei Arbeiten amerikanischer Autoren, in denen ebenfalls die Darstellung und einige Reaktionen dieser Säure beschrieben wurden<sup>6,7)</sup>. Alle ihre Ergebnisse stimmen, soweit die Versuche auch von uns durchgeführt wurden, mit den unsrigen überein.

III nimmt bei der katalytischen Hydrierung mit Platinoxid in Eisessig unter Normalbedingungen 2 Moll. Wasserstoff auf. Bei Verwendung von Palladium auf Kohle oder von Raney-Nickel kommt die Hydrierung nach Aufnahme von ca. 70%

4) A. J. BIRCH, J. chem. Soc. [London] 1950, 1551.

5) H. PLEININGER und G. EGE, Angew. Chem. 70, 505 [1958].

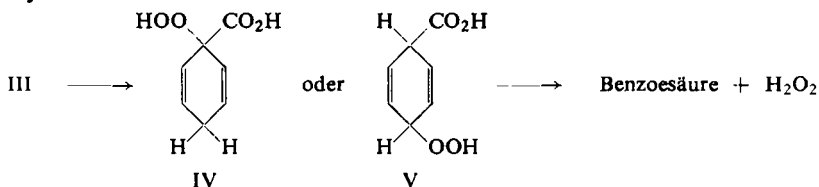
6) M. E. KUEHNE und B. F. LAMBERT, J. Amer. chem. Soc. 81, 4278 [1959].

7) N. A. NELSON, J. H. FASSNACHT und J. U. PIPER, J. Amer. chem. Soc. 81, 5009 [1959].

der berechneten Menge Wasserstoff zum Stillstand. Wir erklären dies durch eine Disproportionierung von III in Benzoesäure und Tetrahydrobenzoesäure in Gegenwart dieser Katalysatoren.

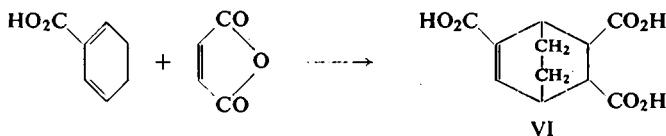
Die unkonjugierte Lage der Doppelbindungen folgt aus dem UV-Spektrum, das praktisch keine Absorption zwischen 240 und 280  $\mu$  zeigt. Das IR-Spektrum ist mit der angenommenen Struktur ebenfalls in Übereinstimmung: 1640/cm C=C-Doppelbindung, 1710/cm Carbonyl der Carboxylgruppe, fast keine Absorption zwischen 1500/cm und 1600/cm (aromatischer Kern).

III läßt sich sehr leicht oxydieren. Beim Durchleiten von Luft erhält man Benzoesäure und kann Wasserstoffperoxyd in der durchgeleiteten Luft feststellen. Wahrscheinlich greift der Sauerstoff in Allylstellung an unter Bildung des Hydroperoxyds IV oder V, und es folgt eine Aromatisierung unter Abspaltung von Wasserstoffperoxyd.



Ebenso gelingt die Dehydrierung mit Chinon. Mit Kaliumpermanganat beobachtet man neben der Aromatisierung auch oxydative Sprengung der Doppelbindung.

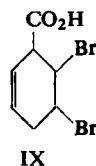
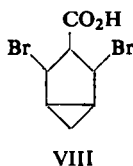
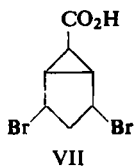
Beim Kochen mit Kalilauge, in geringerem Maß schon beim Stehenlassen bei 20°, lagert sich III in 3,4-Dihydro-benzoesäure um. Diese Säure schmilzt bei 26° und hat im UV-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei 276  $\mu$ ,  $\log \epsilon$  3.29, was für eine konjugierte Lage der Doppelbindung spricht. Sie reagiert mit Maleinsäureanhydrid zur Tricarbonsäure VI, die mit Diazomethan den entsprechenden Trimethylester ergab.



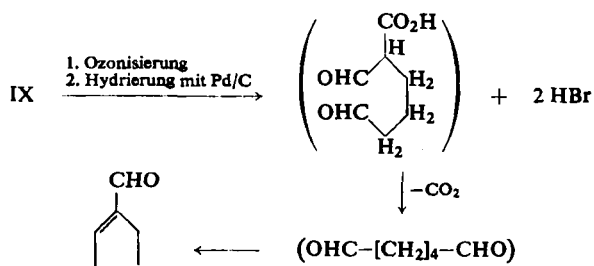
III läßt sich unter Luftabschluß mit Thionylchlorid in das Säurechlorid verwandeln, aus dem das Amid und das Anilid dargestellt werden. Die Veresterung mit Diazomethan oder mit äthanolischer Salzsäure führt ohne Verschiebung der Doppelbindungen zu den entsprechenden Estern, aus denen mit Lithiumaluminiumhydrid 1,4-Dihydro-benzylalkohol gewonnen wird. Alle diese Derivate der 1,4-Dihydro-benzoesäure zeigen keine charakteristische Absorption im UV; sie sind etwas weniger autoxydabel als die Säure selbst.

Merkwürdigerweise addiert 1,4-Dihydro-benzoesäure in der Kälte nur 1 Mol. Brom unter Bildung eines Dibromids, das bei 20° allmählich, schneller in der Wärme oder durch Behandlung mit Natriumacetat in Eisessig unter Bromwasserstoffabspaltung in Benzoesäure übergeht. Obwohl die Aufnahme von nur 1 Mol. Brom dafür spricht, daß das Reaktionsprodukt keine Doppelbindungen mehr aufweist und wir deshalb

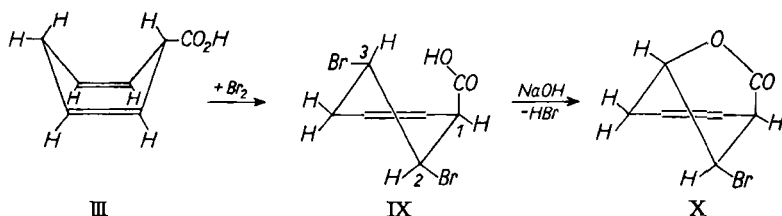
die Strukturen VII und VIII mit zur Diskussion stellten, ließ sich (in Übereinstimmung mit Untersuchungen von E. E. VAN TAMELEN am 1.4-Dihydro-benzol<sup>8)</sup>) dennoch zeigen, daß dem Bromierungsprodukt die Struktur IX zukommt.



Die Verbindung hat im IR eine deutliche Absorption bei 1660/cm (C=C-Doppelbindung), sogar ausgeprägter als bei der 1.4-Dihydro-benzoessäure selbst. Einen chemischen Beweis der Struktur IX kann man im Ozonabbau erblicken. Nach Hydrierung des Ozonids und Versetzen mit Alkalilauge wurde ein nach Benzaldehyd riechendes Öl erhalten, dessen 2.4-Dinitrophenylhydrazon mit dem des Cyclopenten-(1)-aldehyds-(1) identisch ist. Die nachstehenden Formeln veranschaulichen den Reaktionsablauf.

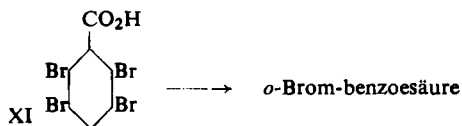


Neutralisiert man die Dibromsäure IX mit 1 Mol. Natronlauge in der Kälte, so kann man nach längerem Stehenlassen bei 20° eine neutrale Monobromverbindung mit Äther extrahieren. Nach Eigenschaften und Analyse hat diese Verbindung die Struktur X. Die Absorption bei 1780/cm im IR spricht für ein Lacton, ebenso die Unlöslichkeit in kalter verdünnter Natriumcarbonatlösung. Unter Annahme einer *trans*-Bromaddition und Inversion am Kohlenstoffatom 3 bei der Lactonbildung ergibt sich folgendes Bild bei der Bromierung und Lactonisierung der 1.4-Dihydro-benzoessäure.



<sup>8)</sup> J. Amer. chem. Soc. 77, 1704 [1955].

Die Dibromsäure IX läßt sich mit Brom bei Gegenwart von Eisen(III)-oxyd in eine Tetrabromcyclohexancarbonsäure überführen, der die Struktur XI zukommen dürfte. Beim Erhitzen mit Natronlauge wird *o*-Brom-benzoesäure gebildet.



Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der RESEARCH CORPORATION, New York, sei für eine finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gedankt. Die BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK hat diese Untersuchung durch Überlassung von Chemikalien wesentlich gefördert.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*1.4-Dihydro-benzoesäure (III)* \*): In einen 2-l-Dreihalskolben mit Hershberg-Rührer werden 1.5 l flüss. Ammoniak direkt aus der Bombe eingefüllt. Unter dauerndem Rühren und Kühlen auf  $-40$  bis  $-45^\circ$  werden zuerst 60 g *Benzoessäure*, darauf 240 ccm Methanol und dann im Stickstoffgegenstrom innerhalb von 2–3 Stdn. 30 g gepulvertes Natrium eingetragen. Der im Verlauf der Reduktion viskos gewordene Kolbeninhalt wird auf  $-70^\circ$  gekühlt und mit 30 g Ammoniumchlorid versetzt. Darauf wird das Ammoniak unter Rühren i. Vak. abgedampft (Badtemperatur nicht über  $40^\circ$ ). Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, am oberen Ende der Schlifführerhülse einen Schlauch überzustülpen, der als Vorratsgefäß für das als Schmiermittel verwendete Glycerin dient, so daß hier keine Luft eintreten kann. Die Wasserstrahlpumpe muß von Zeit zu Zeit von gebildetem Ammoniumcarbonat gereinigt werden.

Wenn das Ammoniak bis auf einen kleinen Rest abgedampft ist, füllt man den Kolben mit Stickstoff, gibt vorsichtig 100 ccm ausgekochtes Wasser hinzu und dampft i. Vak. bis zur vollständigen Entfernung des Ammoniaks ab. Schließlich füllt man den Kolben wieder mit Stickstoff, versetzt mit 500 ccm Wasser und säuert unter Kühlen und Rühren durch tropfenweise Zugabe von Salzsäure an. Danach schüttelt man unter Stickstoff möglichst rasch dreimal mit 200 ccm peroxydfreiem Äther, die Ätherlösung zweimal mit ausgekochtem Wasser aus und trocknet über Magnesiumsulfat. Der Äther wird mittels eines Solekühlers i. Vak. vollständig eingedampft, wobei 52.8 g (88% d. Th.) *III* als farbloses Öl zurückbleiben. Aus dem UV-Spektrum errechnet man eine Beimischung von etwa 3% *Benzoessäure*.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$  (124.1) Ber. C 67.73 H 6.50 Gef. C 67.51 H 6.78 Neutr.-Äquiv. 123

*S-Benzyl-isothiuroniumsalz von III*: Man löst 1 g *III* mit der berechneten Menge 2n NaOH und versetzt mit 1.6 g *S-Benzyl-isothiuroniumchlorid*. Hierbei fällt eine Verbindung aus, die nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser bei  $148^\circ$  schmilzt.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$  (290.4) Ber. C 62.04 H 6.25 N 9.65 Gef. C 62.11 H 6.49 N 9.53

*Katalyt. Hydrierung von III*: 100 mg Platinoxid werden in 5 ccm Eisessig bei  $20^\circ$  vorhydriert. Nach Zugabe von 500 mg *III* wird etwas mehr (225 ccm) als die berechnete Menge (180 ccm) Wasserstoff innerhalb von  $1\frac{1}{2}$  Stdn. aufgenommen (auf Normalbedingungen umgerechnet).

#### Oxydation der 1.4-Dihydro-benzoesäure

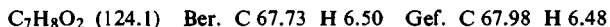
a) mit Luftsauerstoff: Beim Durchleiten von Luft durch unverdünnte *III* oder durch eine benzolische Lösung scheidet sich nach einiger Zeit *Benzoessäure* ab. Leitet man den Luftstrom anschließend durch Wasser, so läßt sich darin *Wasserstoffperoxyd* mittels saurer Jodid- oder Titanylulfatlösung nachweisen.

\*): Eine besonders reine Säure erhält man nach l. c.<sup>5)</sup>.

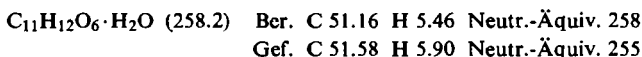
b) mit Chinon: 3.9 g Chinon in 50 ccm Dioxan werden mit 4.5 g *III* 2 Tage auf 80° erwärmt. Nach dem Abkühlen kristallisieren 2 g *Hydrochinon* vom Schmp. 171–172° aus. Man saugt ab, dampft das Filtrat zur Trockne, versetzt mit 50 ccm Wasser und kocht mit Kohle auf. Nach Filtration kristallisieren aus dem Wasser 3 g *Benzoessäure* vom Schmp. 119–121° aus.

c) mit Kaliumpermanganat: 2.6 g *III* werden in 15 ccm 10-proz. Natriumcarbonatlösung gelöst und bei Eiskühlung und Rühren mit 210 ccm einer 2.1-proz. Kaliumpermanganatlösung tropfenweise versetzt. Nach einiger Zeit wird vom Mangandioxydhydrat abgetrennt und dieses 2mal mit heißem Wasser ausgekocht. Die vereinigten wäßrigen Lösungen werden mit Kohle geklärt und 3mal ausgeäthert. (Die wäßr. Schicht entfärbt immer noch Kaliumpermanganatlösung.) Aus dem Äther werden 0.3 g *Benzoessäure* vom Schmp. 121° gewonnen.

*3,4-Dihydro-benzoesäure*: 3 g *III* werden in 100 ccm einer vorher ausgekochten 10-proz. Kalilauge gelöst, mit etwas *Hydrochinon* versetzt und 2 Stdn. unter Stickstoff am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Abkühlen wird angesäuert, mehrmals mit peroxydfreiem Äther extrahiert und der Äther über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand mit Cyclohexan zur Kristallisation gebracht. Ausb. 2.5 g (80% d. Th.). Nach nochmaligem Umkristallisieren schmelzen die farblosen Kristalle bei 26°.



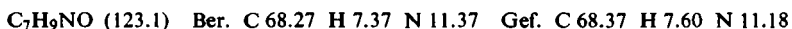
*Dienaddition der 3,4-Dihydro-benzoesäure an Maleinsäure-anhydrid zu VI*: 1 g *III* wird mit 0.8 g *Maleinsäure-anhydrid* in 10 ccm absol. Benzol 6 Stdn. auf 60° unter Stickstoff erhitzt. Die abgeschiedenen Kristalle wäscht man mit kaltem Äther und löst in möglichst wenig Wasser in der Hitze. Beim Abkühlen kristallisiert eine Verbindung vom Schmp. 241° aus. Ausb. 0.8 g (40% d. Th.).



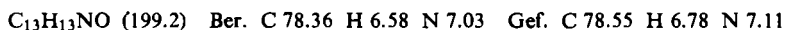
*Trimethylester des Dienadduktes VI*: 0.7 g *VI* werden in 100 ccm Methanol gelöst und mit einer *Diazomethanlösung* versetzt, bis die Lösung gelb bleibt. Den Überschub Diazomethan zersetzt man mit etwas Eisessig und dampft i. Vak. zur Trockne ein. Den Rückstand löst man in etwas Äther und bringt mit Petroläther zur Kristallisation. Nach mehrmaligem Umkristallisieren schmilzt der Trimethylester bei 104°. Ausb. 0.6 g (70% d. Th.).

*1,4-Dihydro-benzoesäure-chlorid*: In eine Mischung aus 50 g reinem *Thionylchlorid* und 50 ccm Benzol läßt man bei 50–55° eine Lösung von 25 g *III* in 30 ccm Benzol zutropfen, erwärmt 1 Stde. auf 55° und dampft das Benzol i. Vak. ab. Das Säurechlorid siedet bei 82°/15 Torr. Ausb. 14.5 g (50% d. Th.).

*1,4-Dihydro-benzoesäure-amid*: 1.2 g des im letzten Versuch beschriebenen Säurechlorids werden tropfenweise bei 0° in 30-proz. wäßriges *Ammoniak* eingetragen (*Ammoniak* im Überschub). Unter heftiger Reaktion bilden sich Tröpfchen, die alsbald kristallisieren. Schmp. 152–154° (aus Wasser).



Das auf analoge Weise dargestellte *1,4-Dihydro-benzoesäure-anilid* schmilzt bei 140–141°.



*1,4-Dihydro-benzoesäure-methylester*: 2.5 g *III* mit einem Benzoessäuregehalt von 2.8% (aus dem UV-Spektrum ermittelt) werden in wenig Äther unter Rühren mit einer eisgekühlten Lösung von frisch bereitetem *Diazomethan* in Äther bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach Zerstörung überschüssigen Diazomethans mit Essigsäure wäscht man die Äther-

lösung mit Natriumcarbonatlösung und dampft nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Magnesiumphosphat i. Vak. ab. Ausb. 2.1 g (76% d. Th.). Sdp.<sub>15</sub> 84°,  $n_D^{25}$  1.4823.

Aus dem UV-Spektrum errechnet man einen Gehalt von ca. 5% Benzoesäure-methylester.

*1.4-Dihydro-benzoesäure-äthylester*: 10.4 g III mit einem Gehalt von 4% Benzoesäure (aus dem UV-Spektrum ermittelt) werden in 50 ccm absol. Äthanol gelöst und mit 1.5 ccm Acetylchlorid versetzt. Man läßt die Mischung 24 Stdn. verschlossen bei 40° stehen, destilliert den Alkohol i. Vak. ab, nimmt in Äther auf und schüttelt mit Natriumcarbonatlösung und dann mit Wasser gut durch. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat dampft man i. Vak. ab und erhält ein farbloses, angenehm riechendes Öl. Ausb. 10 g (78% d. Th.). Sdp.<sub>15</sub> 91°,  $n_D^{25}$  1.4730.

$C_9H_{12}O_2$  (152.1) Ber. C 71.08 H 7.94  $OC_2H_5$  29.60 Gef. C 71.52 H 8.54  $OC_2H_5$  29.56

Aus dem UV-Spektrum errechnet sich ein Gehalt von 4% an Benzoesäure-äthylester.

*1.4-Dihydro-benzylalkohol*: 50 g (0.36 Mol) III-Methylester in 200 ccm absolutem und peroxydfreiem Äther läßt man einer Suspension von 7 g Lithiumaluminiumhydrid (0.19 Mol) in 300 ccm Äther unter Rühren und unter Stickstoff zutropfen. Anschließend wird 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, überschüss.  $LiAlH_4$  mit Essigester zerstört und das Reaktionsgemisch mit eiskalter 4n HCl zersetzt. Nach Abtrennen der Ätherschicht wird noch zweimal nachgeäthert; die vereinigten Ätherauszüge werden mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung geschüttelt. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterbleiben 40 g eines Öls, das über eine kleine Kolonne destilliert wird. Ausb. 30 g (75% d. Th.). Sdp.<sub>15</sub> 85°,  $n_D^{25}$  1.5053.

Alle Operationen müssen im Stickstoffstrom vorgenommen werden. Das verwendete Wasser wird unter Stickstoff ausgekocht.

$C_7H_{10}O$  (110.1) Ber. C 76.32 H 9.15 Gef. C 76.12 H 9.03

*2.3-Dibrom-cyclohexen-(5)-carbonsäure-(1) (IX)*: 2.9 g III werden in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise mit 11.4 ccm einer frisch bereiteten 2 molaren Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff versetzt (bis gerade Gelbfärbung eintritt). Nach Abdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs i. Vak. erhält man ein blaßgelbes Öl, das beim Stehenlassen kristallisiert. Aus Äther/Petroläther umkristallisiert, Schmp. 106–108° (unter Gasentwicklung). Ausb. 3.5 g (52% d. Th.).

$C_7H_8Br_2O_2$  (284.0) Ber. C 29.61 H 2.84 Br 56.28 Gef. C 29.10 H 3.43 Br 55.71

*Aromatisierung*: 3 g krist. IX gibt man in eine Mischung von 20 ccm Eisessig und 3 g wasserfreiem Kaliumacetat. Beim Rühren bei 20° trübt sich die vorher klare Lösung infolge ausgefallenen Kaliumbromids. Nach 10 Stdn. zentrifugiert man dieses ab (2.4 g), dampft das Filtrat i. Vak. ein und kristallisiert den Rückstand aus Wasser um. Schmp. und Misch-Schmp. mit Benzoesäure: 121–122°.

*Ozonabbau von IX*: 2 g IX werden in 30 ccm Methanol bei –75° bis zur Blaufärbung ozonisiert. Anschließend wird die kalte methanol. Lösung in Gegenwart von frisch bereitetem 10-proz. Palladium auf Kohle hydriert. Nach etwa 3 Stdn. sind 2.7 Mole Wasserstoff aufgenommen. Man filtriert vom Katalysator ab, engt i. Vak. ein und nimmt das bräunliche, dünnflüssige Öl in 2n NaOH auf. Nach einiger Zeit bemerkt man Benzaldehydgeruch. Mit salzsaurer 2.4-Dinitrophenylhydrazinlösung bildet sich ein orangefarbener Niederschlag; aus Eisessig Schmp. 205–210° (Zers.). Authent. Dinitrophenylhydrazon des Cyclopenten-(1)-aldehyds-(1) schmilzt bei 211–212°. Im IR-Spektrum ist vollständige Übereinstimmung vorhanden.

$C_{12}H_{12}N_4O_4$  (276.2) Ber. C 52.17 H 4.38 N 20.29 Gef. C 51.86 H 4.31 N 20.09

*Lacton der 2-Hydroxy-3-brom-cyclohexen-(5)-carbonsäure-(1) (IX)*: 5 g IX werden in 300 ccm Wasser unter Rühren durch Zutropfen von 193 ccm  $n_{10}$  NaOH bei 0° gelöst. Nach mehrstündigem Stehenlassen bei 20° zeigt die Lösung pH 4. Man schüttelt mehrmals mit peroxyd-freiem Äther aus, trocknet über Magnesiumsulfat, engt i. Vak. ein und bringt mit Petroläther zur Kristallisation. Große, monokline Kristalle vom Schmp. 50°. Ausb. 1.5 g (45% d. Th.).

$C_7H_7BrO_2$  (203.0) Ber. C 41.40 H 3.48 Br 39.36 Gef. C 41.37 H 3.61 Br 39.30

*2.3.5.6-Tetrabrom-cyclohexancarbonsäure (XI)*: 4.6 g III werden in 30 ccm Tetrachlor-kohlenstoff mit 37 ccm einer 2molaren Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von etwas  $Fe_2O_3$  \*) unter Rühren bei 20° versetzt. Wenn alles entfärbt ist, dampft man das Lösungsmittel i. Vak. ab, löst den Rückstand in wenig absol. Äther und fällt mit der dreifachen Menge Petroläther aus. Nach 3maligem Umkristallisieren aus Äther/Petroläther ist die Säure völlig farblos und schmilzt bei 213°. Ausb. 8 g (50% d. Th.).

$C_7H_8Br_4O_2$  (443.7) Ber. C 18.93 H 1.83 Br 72.04 Gef. C 19.06 H 2.07 Br 72.27

*Aromatisierung*: 1 g XI wird mit 100 ccm 2n NaOH 2 Stdn. gekocht, worauf man mit 2n HCl ansäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdampfen des Äthers kristallisiert man den Rückstand 2mal aus siedendem Wasser um. Farblose, lange Nadeln vom Schmp. 150°. Der Misch-Schmp. mit *o*-Brom-benzoesäure gibt keine Depression.

\*) Ohne  $Fe_2O_3$ -Zusatz wird das zweite Mol. Brom nicht aufgenommen.

HANS PLIENINGER und GÜNTER EGE

## Die Alkylierung der 1.4-Dihydro-benzoesäure. Fragmentierung der Alkylderivate

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 23. Januar 1961)

*Herrn Professor Dr. K. Freudenberg zum 75. Geburtstag in Dankbarkeit gewidmet*

Kaliumamid in flüssigem Ammoniak führt 1.4-Dihydro-benzoesäure in ein Dianion über, das in 1-Stellung zu Verbindungen vom Typ IV–VI alkylierbar ist. Insbesondere wird die Darstellung der Cyclohexadien-(2.5)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1) (V) und ihrer Derivate beschrieben. Überraschend ist die leicht erfolgende Fragmentierung ihres Diäthylesters zu Benzoesäureester und Essigester.

### ALKYLIERUNGEN DER 1.4-DIHYDRO-BENZOESÄURE

Da der Wasserstoff am Ring-Kohlenstoffatom 1 der 1.4-Dihydro-benzoesäure (I) in  $\alpha$ -Stellung zur Carboxylgruppe und in Allylstellung bezüglich der beiden Doppelbindungen steht, interessiert es uns, inwieweit er durch diese beiden Gruppen aktiviert wird.