

HANS PLIENINGER, GÜNTER EGE, HANS JOACHIM GRASSHOFF,
GUNDA KEILICH und WERNER HOFFMANN

Darstellung und Eigenschaften von Cyclohexadienon- und Cyclohexadienol-Derivaten

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 23. Januar 1961)

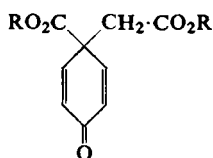
Herrn Professor Dr. K. Freudenberg zum 75. Geburtstag in Dankbarkeit gewidmet

Fünf verschiedene Möglichkeiten zur Darstellung des Dienons I werden beschrieben¹⁾. Die entsprechende freie Säure Ia ist unbeständig und geht unter Kohlendioxid-Abspaltung in *p*-Hydroxy-phenylelessigsäure über. Ganz entsprechend aromatisiert sich das Cyclohexadienol IIa zu Phenylelessigsäure.

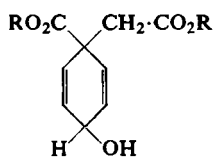
In der vorliegenden Arbeit sollten verschiedene Methoden untersucht werden, mit denen man ein Cyclohexadienon-System vom Typ I aufbauen kann. Das gründliche Studium aller Möglichkeiten ist im Hinblick auf eine Prephensäure-Synthese lohnend.

Außerdem interessierte uns das Verhalten von Cyclohexadienol-carbonsäuren vom Typ IIa. Ähnlich wie Prephensäure bei pH 7 in kurzer Zeit unter Kohlendioxid-Abspaltung in Phenylbrenztraubensäure²⁾ übergeht, sollte IIa Phenylelessigsäure ergeben.

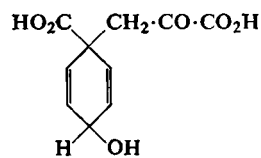
Der erste Weg in diese Verbindungsklasse führt über das Keton IVa, das schon früher³⁾ über viele Stufen aus Chinit dargestellt worden war. Dieses Keton kann aber einfacher und mit guten Ausbeuten ringsynthetisch über das Enon V gewonnen



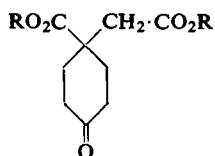
I: R = C₂H₅
Ia: R = H



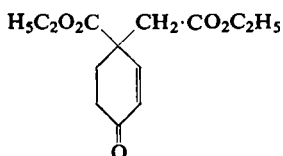
II: R = C₂H₅
IIa: R = H



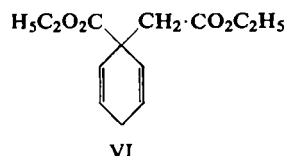
Prephensäure



IV: R = C₂H₅
IVa: R = H



V



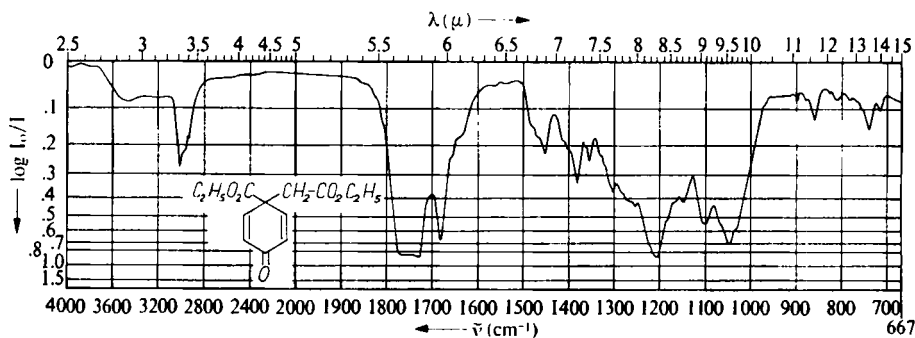
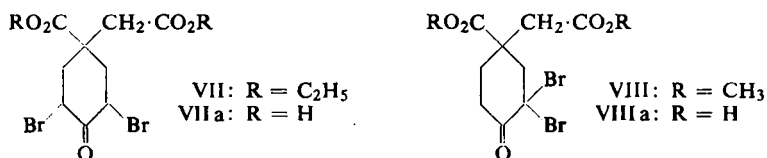
VI

¹⁾ Teilweise mitgeteilt: H. PLIENINGER und G. EGE, *Angew. Chem.* **72**, 170 [1960].

²⁾ U. WEISS, C. GILVARG, E. S. MIGNOLI und B. D. DAVIS, *Science* [Washington] **119**, 774 [1954].

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

werden⁴⁾. Die Bromierung von IVa in Eisessig führt zu einer kristallisierten Dibromsäure, die mit Diazomethan in einen öligen Dimethylester verwandelt wurde. Beim Kochen mit Kollidin wird nur ein Teil der für 2 Moll. Bromwasserstoff berechneten Menge Kollidin-hydrobromid gebildet. Auch enthält das Reaktionsprodukt noch 31.5% Brom, so daß die Annahme naheliegt, daß die Bromierung zu der asymm. Dibromverbindung VIIIa geführt hat und nicht zu der gewünschten Verbindung VIIa.



IR-Spektrum des Cyclohexadien-(2.5)-on-(4)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-diäthylesters (I)

Ein anderes Resultat erhält man bei der Bromierung der gleichen Ketosäure IVa in Tetrachlorkohlenstoff oder in wäßrig-alkalischer Lösung. Das Reaktionsprodukt unterscheidet sich von dem in Eisessig entstandenen durch den Schmelzpunkt (Depression im Misch-Schmelzpunkt), IR-Spektrum und den Dimethylester, der in diesem Fall kristallisiert und beim Kochen mit Kollidin über 90% der berechneten Menge Kollidin-hydrobromid liefert. Eine „richtige“ Bromierung in α,α' -Stellung zur Ketogruppe zu VII erreicht man ebenfalls, wenn man den Dimethylester oder Diäthylester IV mit Brom oder Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff umsetzt.

Zur Abspaltung des Bromwasserstoffs aus VII verwendeten wir mit Erfolg außer Kollidin ein Gemisch von Lithiumbromid und Lithiumcarbonat in Dimethylformamid⁵⁾, wobei man durch kurzes Erhitzen zum Rückfluß in etwa 75-proz. Ausbeute schon ziemlich reines Cyclohexadienon I⁶⁾ erhält. Ganz rein gewinnt man es durch Fällern als Semicarbazon und dessen Spaltung mit Brenztraubensäure. Im UV-Spektrum zeigt sich das erwartete Absorptionsmaximum bei 237 m μ , log ϵ 4.15. Das IR-Spektrum (Abbild.) besitzt Banden bei 1725–1755/cm (Estercarbonyl); 1680/cm (zweifach

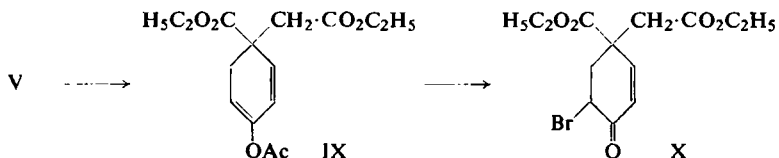
⁴⁾ H. PLIENINGER, G. EGE, R. FISCHER und W. HOFFMANN, Chem. Ber. 94, 2106 [1961], vorstehend.

⁵⁾ R. P. HOLYSZ, J. Amer. chem. Soc. 75, 4432 [1953].

⁶⁾ Der entsprechende Dimethylester wurde kürzlich auch als Dinitrophenylhydrazon von S. DORLING, J. HAVLEY-HASON und L. C. JOHNSON erhalten (Chem. and Ind. 1960, 495).

konjugiertes Ketocarbonyl). Die Verbindung liefert ein prächtig rotes Dinitrophenylhydrazon. Bei der katalytischen Hydrierung wird IV zurückgebildet.

I wird jedoch am besten aus dem Enon V dargestellt. Man setzt V mit Isopropenylacetat zum Enolacetat IX um⁷⁾, bromiert mit Bromsuccinimid zum Brom-enon X^{8)*} und dehydrobromiert mittels Lithiumbromid und Lithiumcarbonat in Dimethylformamid zu I. Hierbei sind die Ausbeuten in jeder Stufe über 85% d. Th.



Beide Zwischenprodukte IX und X lassen sich durch Destillation i. Vak. reinigen. Die Abspaltung von Bromwasserstoff ist hier bedeutend schonender durchzuführen (3 Stdn. bei 80–90°) als bei dem Dibromketon VII.

Andere Mittel zur Abspaltung des Bromwasserstoffs wie Kalium-tert.-butylat, Natriumäthylat, Lithiumcarbonat in Methylpyrrolidin führten nicht zum Ziel. Bei der Abspaltung des Bromwasserstoffs beobachtet man in allen Fällen teilweise Aromatisierung zu *p*-Hydroxy-phenylelessigsäure, die durch alkalisches Ausschütteln abgetrennt wird.

Das Dienon I läßt sich auch in direkter, wenn auch weniger ergiebiger Weise durch Dehydrierung des Enons V mit Selenioxyd in tert.-Butanol⁹⁾ gewinnen. Die Eigenschaften der Semicarbazone und Dinitrophenylhydrazone stimmen untereinander überein.

Bei den oben beschriebenen Versuchen wurde in ein Sechsringketon eine oder zwei Doppelbindungen am Schluß der Synthese eingeführt. Ein grundsätzlich anderer Weg besteht darin, in ein vorgegebenes Cyclohexadiensystem eine Ketogruppe einzuführen. Es zeigte sich, daß die Verbindung VI unter überraschend milden Bedingungen mit tert.-Butylchromat reagiert, ein Reagens, das in der Steroidreihe vielfach zur Einführung von Carbonylgruppen in Allylstellung verwendet wurde¹⁰⁾. Als Reaktionsprodukt erhält man wiederum das Dienon I in etwa 40-proz. Ausbeute.

Der jetzt auf verschiedene Weise zugängliche Dienonester I läßt sich alkalisch verseifen. Beim Ansäuern erhält man schon unterhalb von 20° Kohlendioxyd-Abspaltung unter Bildung von *p*-Hydroxy-phenylelessigsäure, die kristallisiert isoliert wurde.

Mit Natriumborhydrid in Äthanol läßt sich, ebenso wie bei anderen Cyclohexadienonen¹¹⁾ die Ketogruppe zum Alkohol reduzieren. Man erhält ein Öl, das keine charakteristische Absorption im UV aufweist (bei 240 m μ log ϵ 2.3). Nach der

*) Eine Belichtung mit UV-Licht hat auf die Reaktion keinen Einfluß.

7) P. Z. BEDOUKIAN, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1430 [1945].

8) C. DJERASSI und C. C. LENK, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3493 [1953].

9) C. MEYSTRE, H. FREY, W. VOSER und A. WETTSTEIN, Helv. chim. Acta **39**, 734 [1956]; H. J. RINGOLD, G. ROSENKRANZ und F. SONDEHEIMER, J. org. Chemistry **21**, 239 [1956].

10) R. V. OPPENHAUER und H. OBERRAUCH, An. Asoc. quim. argent. **37**, 246 [1949]; C. A. **44**, 3871 [1950]; K. HEUSLER und A. WETTSTEIN, Helv. chim. Acta **35**, 284 [1952].

11) H. PLIENINGER und G. KEILICH, Chem. Ber. **91**, 1891 [1958].

alkalischen Verseifung und Ansäuern mit Mineralsäure entstehen Kohlendioxyd und Phenyllessigsäure.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sowie der RESEARCH CORPORATION, New York, danken wir für finanzielle Unterstützung. Der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK sei für Chemikalien gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3.3-Dibrom-4-oxo-cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1) (VIIIa): Man löst 3 g der *Ketosäure IVa*^{4,3)} in 45 ccm Eisessig und läßt bei 15° 4.8 g *Brom* in 12 ccm Eisessig unter Rühren zutropfen. Die Bromierung erfolgt im allgemeinen sehr rasch. Ist das nicht der Fall, so gibt man einige Tropfen Bromwasserstoff/Eisessig dazu. Die erhaltene, schwach gefärbte Reaktionslösung dampft man i. Vak. unterhalb von 25° ein und verreibt den zurückbleibenden teilweise kristallinen Rückstand mit Chloroform. Nach 12stdg. Aufbewahren im Eisschrank saugt man ab und wäscht mit eiskaltem Chloroform nach, wobei ein farbloses krist. Pulver vom Schmp. 175–178° zurückbleibt. Ausb. 4.6 g (90% d. Th.).

$C_9H_{10}Br_2O_5$ (358.0) Ber. C 30.19 H 2.82 Br 44.65 Gef. C 29.84 H 2.74 Br 45.86

Dimethylester VIII: Zu einer Suspension von 3.6 g *VIIIa* in 10 ccm Äther gibt man unter Schütteln und Eiskühlung nach und nach eine durch Destillation gereinigte *Diazomethan*-Lösung, bis alles gelöst ist und die Reaktionslösung blaßgelb bleibt. Nach 2 Stdn. zerstört man überschüss. Diazomethan mit etwas Eisessig, schüttelt mit verd. Natriumcarbonatlösung und trocknet die äther. Lösung mit Magnesiumsulfat. Nach Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein farbloser Sirup. Ausb. 3.6 g (93% d. Th.).

$C_{11}H_{14}Br_2O_5$ (386.1) Ber. OCH_3 16.08 Br 41.40 Gef. OCH_3 15.85 Br 39.73

Dehydrobromierung von VIII: Eine Lösung von 2.5 g VIII in 20 ccm Kollidin wird 25 Min. auf 150° und anschließend 10 Min. auf 170° erhitzt, wobei sich die Lösung braun färbt und ein heller Niederschlag ausfällt. Nach dem Abkühlen wird mit trockenem Äther versetzt, vom ausgefallenen Kollidin-hydrobromid abgesaugt (1.38 g), das Filtrat mit verd. Salzsäure geschüttelt, bis die wäßr. Phase sauer reagiert, und dann mit wenig verd. Natronlauge und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Eindampfen i. Vak. bleibt 1 g (50% d. Th.) eines hellgelben Sirups zurück.

Gef. Br 31.48

3.5-Dibrom-4-oxo-cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1) (VIIa)

a) Man löst 6 g *IVa*⁴⁾ in 300 ccm siedendem Chloroform und läßt nach dem Erkalten bei 20° eine Lösung von 9.6 g *Brom* in 100 ccm Chloroform zufließen. Sollte die Bromlösung nicht sofort entfärbt werden, so gibt man einige Tropfen Bromwasserstoff/Eisessig zu. Dann versetzt man mit 7 ccm Bromwasserstoff/Eisessig, beläßt 48 Stdn. im Dunkeln und dampft das Lösungsmittel i. Vak. ab, wobei eine hellgelbe kristalline Substanz zurückbleibt. Ausb. 9.7 g (92% d. Th.). Aus Eisessig umkristallisiert, Schmp. 186–189°.

$C_9H_{10}Br_2O_5$ (358.0) Ber. Br 44.65 Gef. Br 45.35

b) Zu einer Lösung von 1 g *IVa* in 100 ccm Wasser gibt man 1.2 g Natriumcarbonat und nach und nach eine Lösung von 1.6 g *Brom* in Wasser. Nach 48 Stdn. dampft man nach dem Ansäuern i. Vak. ein. Der Rückstand wird in Essigester aufgenommen, von anorganischen Salzen abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. eingedampft. Der gelbliche kristalline Rückstand wird aus Eisessig umkristallisiert; Schmp. 185–186°, Ausb. 1.25 g (69.5% d. Th.). Mit der nach a) dargestellten Säure ergibt sich keine Schmelzpunktsdepression.

Dimethylester von VIIa: Zu einer Suspension von 7.5 g VIIa in 30 ccm Äther gibt man unter Schütteln und Eiskühlung Diazomethan-Lösung bis zur schwachen Gelbfärbung. Nach 2 Stdn. zerstört man überschüss. Diazomethan mit etwas Eisessig, schüttelt mit verd. Natriumcarbonatlösung und Wasser und trocknet die äther. Lösung über Magnesiumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers i. Vak. bleibt ein fast farbloses Öl zurück, das nach kurzer Zeit kristallisiert. Aus Methanol/Wasser Schmp. 114–116°. Ausb. 7.01 g (87% d. Th.).

$C_{11}H_{14}Br_2O_5$ (386.1) Ber. OCH_3 16.01 Gef. OCH_3 15.47

Diäthylester von VIIa: a) Einer Lösung von 25.6 g IV in 100 ccm absol. Tetrachlorkohlenstoff läßt man unter Rühren bei 20° 32 g Brom in 250 ccm Tetrachlorkohlenstoff zutropfen, beläßt 48 Stdn. verschlossen, gießt in Wasser, wäscht mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutral, trocknet über Calciumchlorid und vertreibt das Lösungsmittel i. Vak. Es bleibt ein heller Sirup zurück, der nicht weiter gereinigt wird. Ausb. 34.6 g (83% d. Th.). Bei der Bromierung des Dimethylesters in Tetrachlorkohlenstoff erhält man eine Verbindung, die mit dem im letzten Versuch beschriebenen Dibromdimethylester identisch ist.

b) Eine Mischung aus 25.6 g IV in 300 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 38.1 g *N-Bromsuccinimid* kocht man unter Rückfluß, bis sich das entstandene Succinimid vollständig an der Oberfläche abgeschieden hat (15–18 Stdn.). Nach dem Abkühlen filtriert man ab und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der ölige Rückstand wird in Äther aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser ausgeschüttelt und getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein sirupöses Öl, das nicht weiter gereinigt werden kann. Ausb. 35.7 g (86% d. Th.).

$C_{13}H_{18}Br_2O_5$ (414.1) Ber. Br 38.40 OC_2H_5 21.70 Gef. Br 38.26 OC_2H_5 22.00

Cyclohexadien-(2.5)-on-(4)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-dimethylester: Man löst 7 g des Dimethylesters von VIIa in 75 ccm Kollidin und erhitzt 20 Min. auf 130°, wobei sich die Reaktionslösung dunkel färbt und Kollidin-hydrobromid als heller Niederschlag ausfällt (6.3 g, 85.7% d. Th.). Die äther. Lösung wird mit verd. Salzsäure geschüttelt, bis die wäßr. Phase sauer reagiert, und dann zweimal mit je 20 ccm verd. Natronlauge eine phenolische Substanz extrahiert. Diese alkalische Lösung wird nach dem Ansäuern mit Äther ausgezogen und die äther. Lösung nach dem Waschen und Trocknen i. Vak. abgedampft. Der nach kurzer Zeit erstarrende Rückstand schmilzt, aus Wasser umkristallisiert, bei 146–148° und gibt mit *p-Hydroxy-phenylessigsäure* keine Schmelzpunktsdepression. Die von phenolischen und sauren Anteilen befreite Ätherlösung wird mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Eindampfen des Äthers, zuletzt i. Vak., bleibt ein gelbes Öl zurück, das durch Chromatographie an einer Aluminiumoxydsäule gereinigt wird (Lösungsmittel Benzol). Ausb. 2.23 g (55% d. Th.).

Cyclohexadien-(2.5)-on-(4)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-diäthylester (I): Zu einer Lösung von 20.7 g VII in 300 ccm absol. Dimethylformamid gibt man 13 g Lithiumbromid und 11 g Lithiumcarbonat und erhitzt innerhalb einer halben Stde. auf Siedetemperatur; dann kocht man weitere 2 Stdn. unter Rückfluß. Nach dieser Zeit ist keine Kohlendioxidentwicklung festzustellen. Nach dem Erkalten filtriert man die unlöslichen anorganischen Salze ab, destilliert das Lösungsmittel i. Vak. vollständig ab, nimmt den Rückstand in Wasser auf und schüttelt mehrfach mit Äther aus. Die äther. Schicht extrahiert man zweimal mit verd. Natronlauge, wäscht sie mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und destilliert den Äther i. Vak. ab; das zurückbleibende Öl destilliert man i. Hochvak. Ausb. 9.97 g (79% d. Th.), $Sdp_{0.1}$ 105–110°.

Semicarbazon von I: Man löst 7.5 g I in 25 ccm Äthanol und versetzt mit einer Lösung von 7.5 g Semicarbazid-hydrochlorid und 7.5 g Natriumacetat in möglichst wenig Wasser; die

Mischung erhitzt man $1/2$ Stde. auf dem siedenden Wasserbad. Nach Zugabe von 50–60 ccm Wasser scheidet sich das Semicarbazon ab. Man läßt einige Stunden bei 0° stehen, saugt ab und kristallisiert aus wäbr. Äthanol um. Schmp. $144.5-145.5^\circ$, Ausb. 7.35 g (80% d. Th.). Dieses Semicarbazon ist im Schmp. und im IR-Spektrum identisch mit dem durch Selenoxyddehydrierung erhaltenen Produkt (s. unten).

Spaltung des Semicarbazons von I: Eine Mischung aus 6 g Semicarbazon, 10 ccm Brenztraubensäure, 2 ccm Eisessig und 40 ccm Wasser wird 20 Min. auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen setzt man sogleich 50 ccm Wasser zu, sättigt mit Magnesiumsulfat und schüttelt mit Äther aus. Die äther. Lösung wäscht man mit Natriumhydrogencarbonatlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt ein farbloses Öl zurück. Ausb. 3.5 g (87% d. Th.), Sdp._{0,1} $105-110^\circ$, n_D^{20} 1.5035.

$C_{13}H_{16}O_5$ (252.2) Ber. C 61.89 H 6.38 OC_2H_5 35.75 Gef. C 61.63 H 6.47 OC_2H_5 35.01

Das in der üblichen Weise in 2n HCl hergestellte *Dinitrophenylhydrazon* kommt aus Äthanol/Wasser in scharlachroten Nadeln vom Schmp. $125-126^\circ$. Ausb. 78% d. Th.

Darstellung des Dienonesters I durch Dehydrierung des Cyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-diäthylesters (V) mit Selendioxyd: Die Mischung von 10 g V, 3 g Selendioxyd, 80 ccm tert.-Butanol und 4 ccm Eisessig wird 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von weiteren 3 g Selendioxyd erhitzt man nochmals 5 Stdn. unter Rückfluß. Jetzt dampft man das tert.-Butanol i. Vak. ab, nimmt in Äther auf und schüttelt diesen mehrmals mit 10-proz. Natriumcarbonatlösung, bis die wäbr. Schicht nur noch hellgelb gefärbt ist. Zuletzt schüttelt man einmal unter Eiskühlung mit verd. Natronlauge und mit Wasser. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat erhält man ein gelbes, ziemlich dickflüssiges Öl vom Sdp._{0,5} $130-140^\circ$, n_D^{22} 1.4855, Ausb. 1.9 g (20% d. Th.). Das in der üblichen Weise hergestellte *Semicarbazon* schmilzt bei $144-145^\circ$. Das IR-Spektrum der Verbindung ist identisch mit dem im letzten Versuch beschriebenen Semicarbazon.

2,4-Dinitrophenylhydrazon von I: Eine Probe des Semicarbazons wird in wenig Eisessig/Wasser gelöst und mit 2n salzsaurer Dinitrophenylhydrazinlösung versetzt. Sofort fällt das scharlachrote Derivat aus. Schmp. $125-127^\circ$.

$C_{19}H_{20}N_4O_8$ (432.4) Ber. C 52.78 H 4.66 N 12.96 OC_2H_5 20.84
Gef. C 53.00 H 4.41 N 13.08 OC_2H_5 19.11

4-Acetoxy-cyclohexadien-(2,4)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-diäthylester (IX): 50 g Enonester V (0.22 Mol) werden in 110 g Isopropenylacetat (1.12 Mol) + 1 g p-Toluolsulfonsäure gelöst und in einer kleinen Kolonne mit Dephlegmator unter Rückfluß gekocht. Die Temperatur des Paraffinölbades wird auf $120-125^\circ$ gehalten. Dabei destillieren während ca. 5 Stdn. bei $56-60^\circ$ Aceton und etwas Isopropenylacetat ab. Das überschüssige Isopropenylacetat wird abdestilliert und der dunkle Rückstand in 300 ccm Äther aufgenommen. Die äther. Lösung wird zweimal mit je 30 ccm 10-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung, dann mit 30 ccm Wasser ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Danach wird der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Sdp._{0,5} $155-160^\circ$, n_D^{20} 1.4740. Ausb. 59 g (91% d. Th.). UV-Absorption: Breite Bande bei $255-256 m\mu$, $\log \epsilon = 3.43$.

$C_{15}H_{20}O_6$ (296.3) Ber. C 60.79 H 6.80 OC_2H_5 30.41 Gef. C 60.52 H 6.76 OC_2H_5 30.64

5-Brom-cyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-diäthylester (X): 10 g IX (0.034 Mol) werden in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit 6.05 g (0.034 Mol) N-Bromsuccinimid versetzt und 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich an der Oberfläche Acetylsuccinimid kristallin ab. Es wird abgesaugt und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in 300 ccm Äther aufgenommen, mit 10-proz. Natriumhydro-

gencarbonat und mit Wasser ausgeschüttelt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Anschließend wird in einer Mikroapparatur destilliert: Sdp._{0,5} 170–175°. n_D^{25} 1.5042. Ausb. 9.9 g (89% d. Th.). UV-Absorption: Breite Bande bei 226 m μ , log ϵ = 3.88.

$C_{13}H_{17}BrO_5$ (333.2) Ber. Br 23.98 OC_2H_5 27.04 Gef. Br 21.71 OC_2H_5 27.28

Bei der Destillation trat schwache Bromwasserstoffabspaltung ein.

Dehydrobromierungen des Bromenons X zu I. a) mit Kollidin: 5.9 g X werden in 20 ccm Kollidin 30 Min. auf 220° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in 150 ccm Äther gelöst, 2 mal mit je 30 ccm 2 n HCl, 2 mal mit je 30 ccm 2 n NaOH und mit etwas Wasser ausgeschüttelt. Schließlich wird über Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wird bei 130–140°/0.5 Torr destilliert. n_D^{25} 1.4960. Ausb. 1.6 g (40% d. Th.). Das *Dinitrophenylhydrazon*, Schmp. 123–125°, ist identisch mit dem auf S. 2120 beschriebenen.

b) mit Lithiumcarbonat und Lithiumbromid: 10 g X werden in 50 ccm Dimethylformamid gelöst und zu einer Suspension aus 6.7 g Lithiumcarbonat, 7.8 g Lithiumbromid und 50 ccm Dimethylformamid gegeben. In einem Versuch wurde dieses Gemisch 15 Min. auf 156° erhitzt; in einem anderen Versuch wurde 3 Stdn. auf 70–80° erwärmt.

Nach dem Abkühlen wird von anorganischen Salzen abgesaugt und das Dimethylformamid i. Vak. weitgehend abgedampft. Der Rückstand wird mit 200 ccm Äther und 30 ccm 1 n NaOH geschüttelt. Anschließend wird die äther. Lösung mit Wasser gründlich ausgewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und abgedampft. Sdp._{0,5} 138–142°. n_D^{25} 1.4985. Ausb. 5.8 g (85% d. Th.). Das Destillat war bromfrei. Schmp. des *Dinitrophenylhydrazons* 123–124°. Im IR-Spektrum ist das *Dinitrophenylhydrazon* mit dem auf S. 2120 beschriebenen identisch.

Darstellung von I durch Oxydation des Cyclohexadien-(2.5)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-diäthylesters (VI) mit tert.-Butylchromat: Der siedenden Mischung von 2.5 g VI¹²⁾ in 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff läßt man ein Gemisch von 6 ccm einer tert.-Butylchromat-lösung⁹⁾ (in 80 ccm dieser Lösung in Tetrachlorkohlenstoff befand sich die 18.5 g CrO₃ äquivalente Menge an tert.-Butylchromat), 4 ccm Tetrachlorkohlenstoff, 5 ccm Eisessig und 3.5 ccm Acetanhydrid zutropfen und kocht 1 Stde. unter Rückfluß. Die grüne Suspension schüttelt man mit 2 n HCl aus, trennt die untere Schicht ab und zieht die wäbr. Schicht mehrmals mit Äther aus. Man vereinigt die Ätherauszüge mit dem Tetrachlorkohlenstoff, wäscht mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab. Das zurückbleibende Öl wird in Methanol aufgenommen, mit einer wäbr. Lösung von Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Anreiben fällt das *Semicarbazon* aus, das aus wäbrigem Äthanol umkristallisiert wird. Schmp. 144–145°. Ausb. 0.8 g (25% d. Th.).

$C_{14}H_{19}N_3O_5$ (309.3) Ber. C 54.35 H 6.19 N 13.59 OC_2H_5 29.14
Gef. C 54.31 H 6.30 N 13.40 OC_2H_5 25.80

Verseifung von I und Umwandlung der entstehenden Dicarbonsäure Ia in p-Hydroxy-phenyl-essigsäure: 500 mg I werden in wenig Methanol mit 5 ccm 1 n NaOH durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad verseift. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Erkalten mit 2 n HCl angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die äther. Lösung wird mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Eindampfen der Lösung i. Vak. bleibt eine krist. Substanz zurück, die, aus Wasser umkristallisiert, bei 148° schmilzt und nach Misch-Schmp. und UV-Spektrum mit *p-Hydroxy-phenyl-essigsäure* identisch ist.

¹²⁾ H. PLEININGER und G. EGE, Chem. Ber. 94, 2095 [1961].

4-Hydroxy-cyclohexadien-(2.5)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-diäthylester (II): 1 g I, in 50 ccm absol. Äthanol gelöst, wird mit 75 mg NaBH_4 in 10 ccm absol. Äthanol 1–2 Std. stehengelassen. Man zersetzt dann das überschüss. NaBH_4 mit einigen Tropfen 2*n* NaOH, verdünnt mit 20 ccm Wasser und äthert sofort aus. Die äther. Lösung wird mit verd. Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abddestillieren des Äthers i. Vak. erhält man 625 mg eines gelblichen Öls, das in methanol. Lösung im UV-Gebiet nicht absorbiert.

Verseifung von II und Aromatisierung der entstehenden Säure IIa zu Phenylelessigsäure: Eine Probe II wird in wenig Methanol mit 5 ccm Natronlauge auf dem Wasserbad verseift. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Erkalten mit 1 *n* HCl angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die äther. Lösung wäscht man mit Wasser, trocknet über wasserfreiem Natriumsulfat und destilliert den Äther i. Vak. ab. Es bleibt ein öliges Rückstand, der in Eis kristallisiert und aus Wasser umkristallisiert wird. Die farblosen, glänzenden Kristalle, Schmp. 76–77°, sind nach Misch-Schmp. (75–77°) und IR-Spektrum mit Phenylelessigsäure identisch.

LEOPOLD HORNER, PETER BECK und VICENTE G. TOSCANO¹⁾

Phosphororganische Verbindungen, XXVIII²⁾

Diarylchlorphosphine aus Aryldichlorphosphinen durch Disproportionierung

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 31. Januar 1961)

Aryldichlorphosphine zerfallen in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Diarylchlorphosphin und Phosphortrichlorid. — Diphenylphosphinsäure kann mit Phosphorpentachlorid in Diphenyltrichlorphosphoran und durch anschließende Reduktion in Diphenylchlorphosphin übergeführt werden.

Diphenylchlorphosphin ist nach älteren Methoden nur in schlechten Ausbeuten und ungenügender Reinheit zugänglich^{3–6)}. Besser arbeitet das Verfahren von C. STUEBE, W. M. LESUER und G. R. NORMANN⁷⁾, die, von Benzol, Phosphorpentasulfid und Aluminiumchlorid ausgehend, über die Stufe der Diphenylphosphindithiosäure durch anschließende Chlorierung Diphenyltrichlorphosphoran erhalten, welches zu Diphenylchlorphosphin reduziert wird.

Wir haben in der Disproportionierung von Phenylchlorphosphin in Diphenylchlorphosphin und Phosphortrichlorid einen besonders einfachen Weg gefunden. Erhitzt man Phenylchlorphosphin mit Aluminiumchlorid auf 180°, so tritt eine

1) Auszug aus der geplanten Dissertat., Univ. Mainz 1961.

2) XXVII. Mitteil.: L. HORNER, H. HOFFMANN, G. KLAHRE, V. G. TOSCANO und H. ERTEL, Chem. Ber. 94, 1987 [1961].

3) A. MICHAELIS, Ber. dtsch. chem. Ges. 10, 627 [1877].

4) A. MICHAELIS und H. VON SODEN, Liebigs Ann. Chem. 229, 295 [1885].

5) A. BROGLIE, Ber. dtsch. chem. Ges. 10, 628 [1877].

6) TH. WEIL, Helv. chim. Acta 37, 654 [1954]. 7) J. Amer. chem. Soc. 77, 3526 [1955].