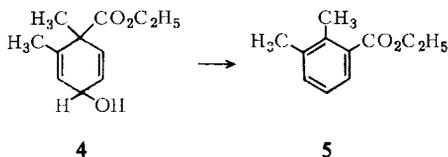


Einen ähnlichen Verlauf nimmt die Dienol-Benzol-Umlagerung²⁾ des Cyclohexadienols **4**, das man aus **1** mit Natriumborhydrid herstellt. Beim kurzen Erwärmen in 10proz. Schwefelsäure auf 100° entsteht in 54proz. Ausbeute 2.3-Dimethyl-benzoesäure-äthylester (**5**), der beim Verseifen die bekannte 2.3-Dimethyl-benzoesäure ergibt. Daneben entsteht etwas *o*-Xylol. Auch hier ist die Äthoxycarbonylgruppe gewandert.

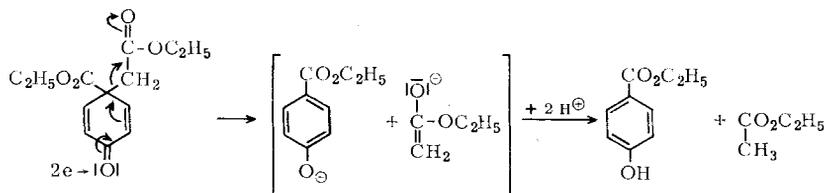


Führt man die Umlagerung in 60proz. Schwefelsäure bei 100° durch, so erhält man in 74proz. Ausbeute *o*-Xylol neben 10% 2.3-Dimethyl-benzoesäure. Offenbar ist im letzten Fall die Estergruppe zuerst verseift worden und anschließend, ähnlich wie bei der Prephensäure, Aromatisierung und Decarboxylierung gleichzeitig erfolgt.

Eine bevorzugte Wanderung einer Äthoxycarbonylgruppe gegenüber einer Methylgruppe bei einer der Wagner-Meerweinschen ähnlichen Umlagerung wurde unseres Wissens bisher nur beim Übergang von β -Hydroxy- α,α -dimethyl- β -phenyl-propionsäureester in Dimethyl-atropasäureester beobachtet³⁾ und durch ¹⁴C-Versuche bewiesen⁴⁾.

Einen interessanten Verlauf nimmt auch die Reduktion des Dienons **6**⁵⁾ mit Cr^{II}-Sulfat. Dieses Reagens ist in letzter Zeit von *Castro* und Mitarbb.^{6,7)} mit bemerkenswertem Erfolg u. a. zur Reduktion von Acetylenen zu den Olefinen und zur Entbromierung von vic. Dibromiden verwandt worden. Wir hatten gefunden, daß es sich auch zur Reduktion von Ketoestern wie α -Ketoglutarsäureester zum Alkohol eignet, und hofften, daß man damit auch Cyclohexadienone zu den Dienolen reduzieren kann.

Bei der Behandlung des Dienons **6** mit Cr^{II}-Sulfat unter Luftabschluß in Dimethylformamid zerfällt das Molekül glatt in *p*-Hydroxy-benzoesäureester und Essigester. Wir nehmen für diese neuartige Fragmentierung einen Mechanismus an, bei dem das Chrom(II)-sulfat im Primärschritt in die Carbonylgruppe zwei Elektronen einschiebt.



2) H. Plieninger und G. Keilich, Chem. Ber. **91**, 1891 (1958).

3) E. E. Blaise und A. Courtois, Bull. Soc. chim. France (3) **35**, 360, 589 (1906).

4) Y. Yokoyama und Y. Yukawa, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. [Nippon Kagaku Zasshi] **82**, 259 (1961).

5) H. Plieninger, G. Ege, H. J. Grasshoff, G. Keilich und W. Hoffmann, Chem. Ber. **94**, 2115 (1961), vgl. auch Chem. Ber. **98**, 1765 (1965).

6) C. E. Castro, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3262 (1961).

7) W. C. Cray und C. E. Castro, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4603 (1964).

Jetzt erfolgt unter dem Druck des anionischen Zentrums die Fragmentierung. Die Abspaltung von Essigester ähnelt äußerlich dem schon früher⁸⁾ beobachteten thermischen Zerfall eines ähnlichen Cyclohexadien-Derivats (**6** ohne Carbonylgruppe) in Benzoessäureester und Essigester.

Herrn Prof. T. Suehiro, Tokio, danken wir für Literaturhinweise. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit. Ebenfalls danken wir der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG für die Überlassung von Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

3.4-Dimethyl-4-äthoxycarbonyl-cyclohexadien-(2.5)-on (1): Man löst 10.0 g (36 mMol) 3.4-Dimethyl-4-äthoxycarbonyl-5-brom-cyclohexen-(2)-on¹⁾ in 80 ccm Dimethylformamid, gibt 9.5 g (0.11 Mol) Lithiumbromid und 8 g (0.11 Mol) Lithiumcarbonat zu und erhitzt 3 Stdn. unter Rühren auf 110–115°. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, mit Dimethylformamid nachgewaschen und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in 200 ccm Äther aufgenommen, mit 30 ccm eiskalter *n* NaOH ausgeschüttelt, bis die Ätherschicht phenolfrei ist, diese über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Sdp._{0.1} 80–85°, Ausb. 5.2 g (73%).

UV (Methanol): λ_{\max} 240 m μ (log ϵ = 4.11).

3.4-Dimethyl-4-äthoxycarbonyl-cyclohexadien-(2.5)-ol (4): Man versetzt 1.0 g **1** in 10 ccm Äthanol bei 10° portionsweise unter Rühren mit 0.1 g Natriumborhydrid. Nach einer Stde. ist UV-spektroskopisch kein Dienon mehr nachweisbar. Der Alkohol wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit 100 ccm Äther und 20 ccm eiskalter *n* NaOH geschüttelt. Die Ätherlösung wird mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Ausb. 0.75 g (72%).

2.3-Dimethyl-benzoessäure-äthylester (5) durch Umlagerung von 4: Man erwärmt 375 mg **4** in 10 ccm 10proz. Schwefelsäure 5 Min. auf 100° und destilliert mit Wasserdampf ein wenig *o*-Xylol ab, das gaschromatographisch nachgewiesen wird. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wird ausgeäthert. Nach Trocknen und Abdampfen des Äthers hinterbleiben 154 mg (54%) eines Öls, das sogleich mit 5 ccm *n* NaOH verseift wird (10 Min. 100°). Man säuert mit Schwefelsäure an, extrahiert mit Essigester, trocknet über Magnesiumsulfat und dampft ein. Der Rückstand wird aus Petroläther (90–100°) umkristallisiert. Schmp. 141°. Die Verbindung stimmt nach Schmp. und Misch-Schmp. sowie im IR-Spektrum mit authent. 2.3-Dimethyl-benzoessäure⁹⁾ überein.

Führt man die Umlagerung in 10 ccm 60proz. Schwefelsäure während 5 Min. durch, so erhält man 150 mg (74%) *o*-Xylol und 25 mg 2.3-Dimethyl-benzoessäure.

Fragmentierung des 4-Äthoxycarbonylmethyl-4-äthoxycarbonyl-cyclohexadien-(2.5)-ons (6) mit Cr^{II}-Sulfat: Zu 0.5 g (2 mMol) **6**⁵⁾ in 15 ccm Dimethylformamid gibt man unter Rühren 15 ccm einer 0.7 *m* CrSO₄-Lösung (10.5 mMol)⁶⁾ und rührt anschließend noch 2 Stdn. (alle Operationen unter Stickstoff). Die Reaktionslösung wird mit etwas Wasser verdünnt und dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösungen werden vereinigt, gründlich mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Im abgedampften Äther läßt sich gaschromatographisch Essigester nachweisen. Als Ätherrückstand bleiben 0.32 g einer kristallisierten Verbindung zurück, die aus Chloroform umkristallisiert wird. Schmp. 112°. Die Verbindung stimmt im Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit *p*-Hydroxy-benzoessäure-äthylester überein.

⁸⁾ H. Plieninger und G. Ege, Chem. Ber. **94**, 2095 (1961).

⁹⁾ O. Jacobson, Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 2517 (1886).