

Hans Plieninger, Lothar Arnold und Werner Hoffmann

## Beiträge zur Dienon-Phenol- und Dienol-Benzol-Umlagerung

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

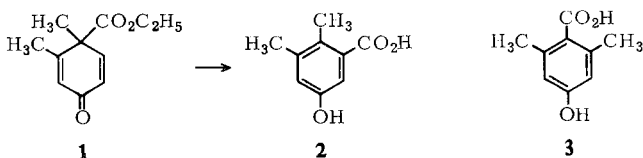
(Eingegangen am 29. September 1967)



Die schon früher bei Umlagerung des Dienons **1** wahrscheinlich gemachte Wanderung der Äthoxycarbonylgruppe wird durch UV-Vergleich gesichert. Auch bei der Umlagerung des Dienols **4** wandert die Äthoxycarbonylgruppe, wobei je nach den Bedingungen *o*-Xylol und 2,3-Dimethyl-benzoesäure oder 2,3-Dimethyl-benzoesäureester entstehen. Die Reduktion von **6** mit Cr<sup>II</sup>-Sulfat ergibt unter Fragmentierung *p*-Hydroxy-benzoesäureester und Essigester.



Die vor einigen Jahren beschriebene<sup>1)</sup> Wanderung eines Äthoxycarbonylrestes bei der Dienon-Phenol-Umlagerung des Dienons **1** ist in der Diskussion häufig auf Skepsis gestoßen. Das Hauptargument für die angenommene Struktur **2**, das gegen die vom Mechanismus her wahrscheinlichere Formulierung **3** sprach, war, daß sich die Phenolcarbonsäure nicht decarboxylieren ließ. Dies Verhalten ist bezeichnend für *m*-Hydroxy-benzoesäuren.



Wir haben das Dienon nochmals hergestellt und die Ausbeute in der letzten Stufe auf 73% erhöhen können. Die Umlagerung mit 60proz. Schwefelsäure führte wieder zu der früher erhaltenen Dimethylhydroxybenzoesäure vom Schmp. 176°.

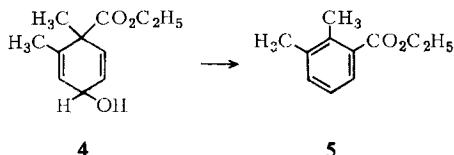
Eine klare Entscheidung zugunsten der Strukturformel **2** brachte der Vergleich mit *p*- und *m*-Hydroxy-benzoesäure im UV-Bereich. Während *p*-Hydroxy-benzoesäure bei 252 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4.17$ ) absorbiert (Methanol), hat unsere Verbindung ein Maximum bei 296 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 3.19$ ) und ein Minimum bei 265 m $\mu$ . Sehr ähnlich ist der Kurvenverlauf von *m*-Hydroxy-benzoesäure mit  $\lambda_{\max}$  294 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 3.00$ ) und  $\lambda_{\min}$  262 m $\mu$  \*).

Das IR-Spektrum läßt zwischen **2** und **3** keine Entscheidung zu, beweist aber, daß es sich nicht um eine *o*-Hydroxy-benzoesäure handeln kann.

\*) *Anm. b. d. Korr.* (12. 1. 1968): Einen weiteren Beweis für **2** liefert das NMR-Spektrum des Methylesters in CDCl<sub>3</sub> mit je 3 Methylprotonen bei 7.78 und 7.65  $\tau$ . Bei der ähnlichen 2,3-Dimethyl-benzoesäure liegen die Methylprotonen bei 7.71 und 7.50  $\tau$ .

1) H. Plieninger und T. Suehiro, Chem. Ber. **89**, 2789 (1956).

Einen ähnlichen Verlauf nimmt die Dienol-Benzol-Umlagerung<sup>2)</sup> 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.

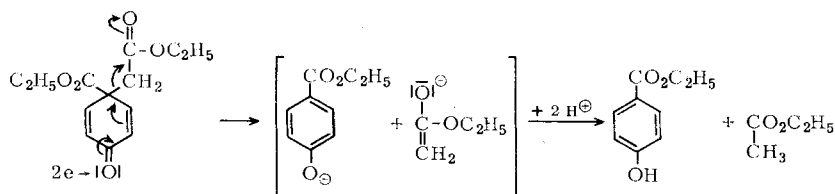


Führt man die Umlagerung in 60proz. Schwefelsäure bei 100° durch, so erhält man in 74proz. Ausbeute *o*-Xylol neben 10% 2.3-Dimethyl-benzoesäure. Offenbar ist im letzten Fall die Estergruppe zuerst verseift worden und anschließend, ähnlich wie bei der Prephensäure, Aromatisierung und Decarboxylierung 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  $\beta$ -Hydroxy- $\alpha,\alpha$ -dimethyl- $\beta$ -phenyl-propionsäureester in Dimethyl-atropasäureester beobachtet<sup>3)</sup> und durch <sup>14</sup>C-Versuche bewiesen<sup>4)</sup>.

Einen interessanten Verlauf nimmt auch die Reduktion des Dienons **6**<sup>5)</sup> mit Cr<sup>II</sup>-Sulfat. Dieses Reagens ist in letzter Zeit von *Castro* und Mitarbb.<sup>6,7)</sup> 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  $\alpha$ -Ketoglutarsäureester zum Alkohol eignet, und hofften, daß man damit auch Cyclohexadienone zu den Dienolen reduzieren kann.

Bei der Behandlung des Dienons **6** mit Cr<sup>II</sup>-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 früher<sup>8)</sup> 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)-on<sup>1)</sup> 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.<sub>0.1</sub> 80–85°, Ausb. 5.2 g (73%).

UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  240 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 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-benzoessäure<sup>9)</sup> 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<sup>II</sup>-Sulfat:** Zu 0.5 g (2 mMol) **6**<sup>5)</sup> in 15 ccm Dimethylformamid gibt man unter Rühren 15 ccm einer 0.7 *m* CrSO<sub>4</sub>-Lösung (10.5 mMol)<sup>6)</sup> 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.

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

<sup>9)</sup> O. Jacobson, Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 2517 (1886).