

Ulrich Cuntze, Dieter Maassen und Hans Musso

Zur Autoxydation von Resorcinderivaten

Über die Bildung von Hydroxy-tert.-butyl-chinonen und deren Abbau zu Cyclopentenon-Derivaten durch Alkali

Aus der Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum und dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg¹⁾

(Eingegangen am 17. Februar 1969)

Luftsauerstoff oxydiert 2.5-Di-tert.-butyl-resorcin (**10**) in alkalischer Lösung zum 3-Hydroxy-2.5-di-tert.-butyl-*p*-benzochinon (**11**), dessen Alkaliabbau 2-Hydroxy-1.3-di-tert.-butyl-cyclopenten-(1)-on-(5) (**20**) ergibt. Bei der entsprechenden über eine Benzilsäure-Umlagerung gedeuteten Ringverengung von 5-Hydroxy-2-tert.-butyl- und -2.6-di-tert.-butyl-*p*-benzochinon (**12** und **13**) können die α -Hydroxy-cyclopentenon-carbonsäuren **14** und **16** als Zwischenprodukte gefaßt werden.

Bei der Autoxydation von Orcin und *p*-Xylorcin in wäßriger Lauge konnten nur C—C-verknüpfte dimere und trimere Chinone, aber keine monomeren Zwischenprodukte isoliert werden^{2,3)}. Die Autoxydation des 5-tert.-Butyl-resorcins (**1**) zeigte dann, daß durch eine tert.-Butylgruppe die Verknüpfung der Ringe so verlangsamt wird, daß sich neben dimeren Chinonen das erwartete Hydroxy-benzochinon **2** als stabiles Zwischenprodukt nachweisen läßt. Darüber hinaus wurden aus **1** auch Cyclopentenderivate (**5**, **6**, **7** und **8**) erhalten, deren Entstehung auf eine Benzilsäure-Umlagerung des Hydroxy-chinons **2** und eine Decarboxylierung der dabei entstehenden α -Hydroxy-cyclopentenon-carbonsäure **3** zurückgeführt wurde, ohne daß diese Säure nachgewiesen werden konnte⁴⁾.

Die Bildung entsprechender α -Hydroxy-carbonsäuren aus Phenanthrenchinon⁵⁾ und 3-Hydroxy-2-alkyl-naphthochinon⁶⁾ ist lange bekannt. Bei der Ringverengung von

¹⁾ Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität (TH.), 75 Karlsruhe, Willstätter Allee.

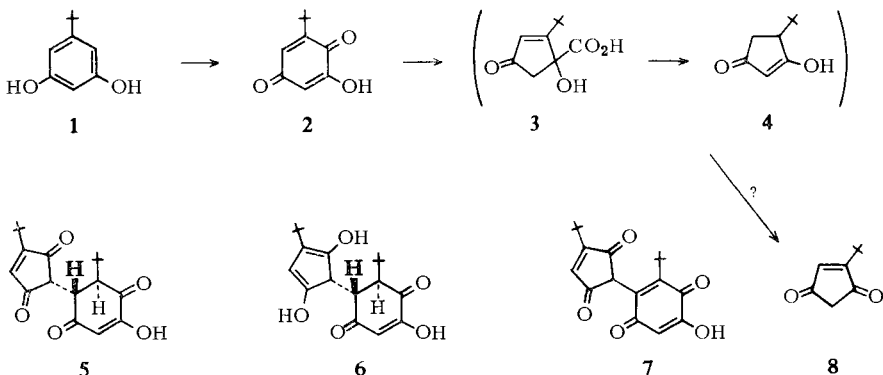
²⁾ H. Musso, Chem. Ber. **91**, 349 (1958).

³⁾ H. Musso und C. Rathjen, Chem. Ber. **96**, 1593 (1963).

⁴⁾ H. Musso und D. Bormann, Chem. Ber. **98**, 2774 (1965).

⁵⁾ A. Baeyer und P. Friedländer, Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 125 (1877); R. Anschütz und F. R. Japp, ebenda **11**, 211 (1878).

⁶⁾ L. F. Fieser und A. R. Bader, J. Amer. chem. Soc. **73**, 681 (1951).



Hydroxy-benzochinonen zu Cyclopentanonen durch Alkali bei Gegenwart oder Ausschluß von Sauerstoff ließen sich bisher keine α -Hydroxy-säuren als Zwischenprodukte isolieren^{7,8)}.

Um die angenommene Zwischenstufe **3** zu beweisen, wird in der vorliegenden Arbeit zunächst 2,5-Di-tert.-butyl-resorcin (**10**) der Autoxydation unterworfen in der Hoffnung, durch eine noch stärkere Behinderung der Dimerisierung das intermediäre Hydroxy-chinon so zu stabilisieren, daß man vielleicht die Autoxydation und Ringverengung getrennt studieren kann. Überläßt man **10** in 1*n* NaOH dem Luftsauerstoff, so isoliert man nach 12 Stdn. ein gelbes Hydroxy-chinon (30%), das sich an Hand der Spektren eindeutig als **11** erweist und mit Präparaten übereinstimmt, die aus **10** auch durch Oxydation mit Kaliumnitrosodisulfonat nach Teuber⁹⁾ oder durch radikalische Alkylierung nach Fieser¹⁰⁾ aus **2** mit Dipivaloylperoxid erhalten werden.

11 ist in 1*n* NaOH auch unter Stickstoff nicht beständig. Nach 12 Stdn. bei Raumtemperatur erkennt man im Dünnschichtchromatogramm nur noch wenig Ausgangsmaterial und ein neues Hauptprodukt, das mit 35% Ausbeute isoliert wird und nach der Summenformel $C_{13}H_{22}O_2$ ein Kohlenstoffatom verloren hat. Nach den Spektren handelt es sich um das 2-Hydroxy-1.3-di-tert.-butyl-cyclopenten-(1)-on-(5) (**20**). Die als Zwischenprodukt anzunehmende Säure **18** konnte trotz schonender Aufarbeitung nicht rein erhalten werden, da sie offensichtlich zu leicht decarboxyliert. Lediglich nach Umsetzen des rohen **20** mit Diazomethan gelang es, sie als Methylester **19** neben dem Methyläther **26** (s. weiter unten) zu isolieren. Natürlich erkennt man das Abbauprodukt **20** bereits im Ansatz, in dem das Chinon **11** aus **10** gebildet wird, denn die Geschwindigkeiten $10 \rightarrow 11$ und $11 \rightarrow 20$ sind von gleicher Größenordnung.

Aus den zu **2** und **11** in der Stellung einer tert.-Butylgruppe isomeren Hydroxy-chinonen **12** und **13** sollten bei der Benzilsäure-Umlagerung die Hydroxy-säuren **14** und **16** gebildet werden, die zu den gleichen Anionen **21** und **22** decarboxylieren

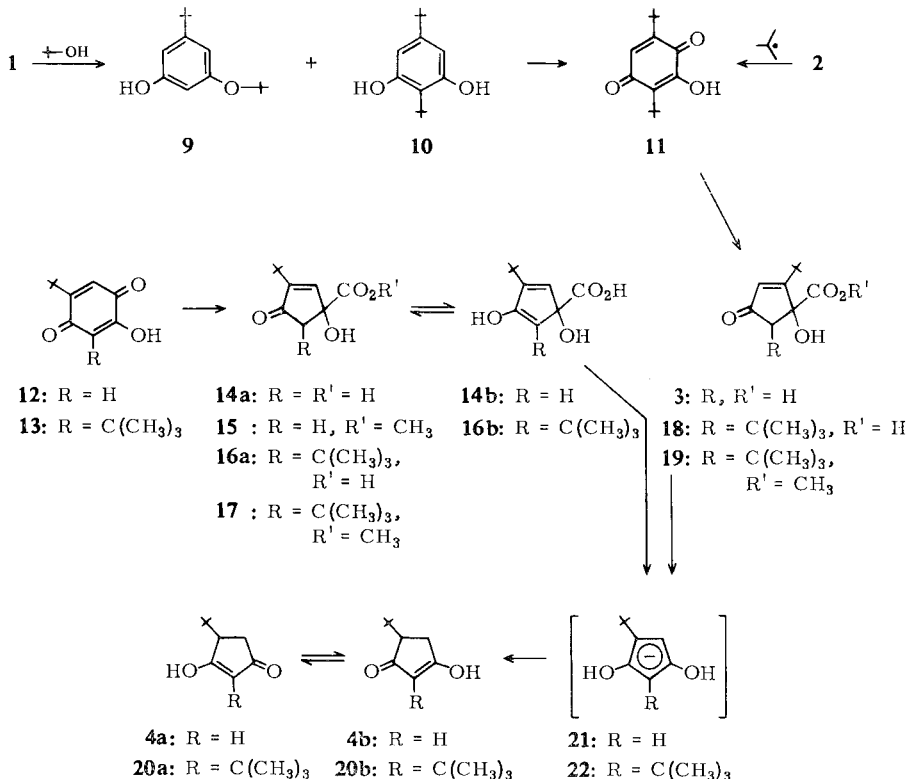
⁷⁾ T. W. Campbell, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4190 (1951); G. Harris, G. A. Howard und J. R. A. Pollock, J. chem. Soc. [London] **1952**, 1906; H. H. Lee und C. H. Tan, ebenda **C 1967**, 1583.

⁸⁾ J. F. Corbett, J. chem. Soc. [London] **C 1966**, 2308; **1967**, 611; J. F. Corbett und A. G. Fooks, ebenda **C 1967**, 1909, 2408.

⁹⁾ H.-J. Teuber und G. Staiger, Chem. Ber. **88**, 802 (1955), und frühere Arbeiten.

¹⁰⁾ L. F. Fieser und A. E. Oxford, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2060 (1942).

müßten wie die isomeren Hydroxy-säuren **3** und **18**. Aus **12** und **13** sollten somit die gleichen Hydroxy-cyclopentenone **4** und **20** entstehen wie aus **2** und **11**. Unterwirft man **12** und **13** den gleichen Reaktionsbedingungen, so können die recht empfindlichen Säuren **14** und **16** isoliert und durch Erhitzen tatsächlich in **4** und **20** umgewandelt werden.



Aus den NMR-Spektren (Tab.) erkennt man, daß die Säuren **14** und **16** sowie deren Ester **15** und **17** als ungesättigte Ketone **14a** und **16a** und nicht als Enole **14b** und **16b** formuliert werden müssen. Trotzdem sollte man die bereits in siedendem Benzol glatt ablaufende Decarboxylierung über die Carboxylat-Anionen der Enole **14b** und **16b** formulieren, da dann die Bildung der Cyclopentadienyl-Anionen **21** und **22** die Leichtigkeit der CO_2 -Abspaltung verständlich macht. Diese werden dann zu **4** und **20** so protoniert, daß sich ein enolisierbares β -Diketonssystem ausbildet und die eine tert.-Butylgruppe nicht in der Ringebene zu liegen braucht. Offensichtlich erleichtert die tert.-Butylgruppe in den Säuren **3** und **18** durch ihre Stellung neben der CO_2H - und OH -Gruppe die Decarboxylierung aus sterischen Gründen so stark, daß sich diese Säuren im Gegensatz zu **14** und **16** nicht mehr (**3**) oder nur nach Veresterung (**18**) nachweisen lassen.

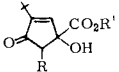




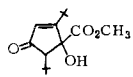
Bei allen Versuchen, das Hydroxy-cyclopentenon **4** zum Cyclopentendion **8** mit Selendioxyd, Chloranil oder Dichlor-dicyan-*p*-benzoquinon zu dehydrieren, wurde nur ein Teil des Ausgangsmaterials und kein **8** isoliert. Unter den Bedingungen der Oppenauer-Oxydation bildete

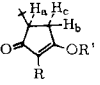




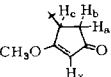
sich unter Austritt von Wasser ein dimeres Kondensationsprodukt von **4**. Oxydiert man aber die Hydroxycarbonsäure **14** mit Bleidioxid oder mit Chromsäure, so erfolgt oxydative Decarboxylierung zu **8** in guter Ausbeute. **8** läßt sich glatt zu **4** hydrieren.

Konstitutionsbeweise und Synthesen

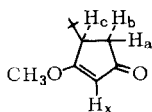
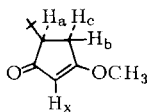
Die Säuren **14** und **16** sowie die Ester **15**, **17** und **19** zeigen im IR-Spektrum je zwei Carbonylbanden um 1740 und 1720/cm sowie die C=C-Schwingung um 1620/cm. Die in allen Verbindungen an ein ungesättigtes C-Atom gebundene tert.-Butylgruppe erscheint im NMR-Spektrum bei δ 1.2 ppm, die am gesättigten C-Atom stehende in **16**, **17** und **19** um 1.1 ppm. Ein olefinisches Proton absorbiert jeweils zwischen 6.1 und 7.1 ppm sowie die am gesättigten Ring-C-Atom gebundenen Protonen um 2.6 ppm. Die Aufspaltung der nichtäquivalenten CH₂-Protonen in **14** und **15** durch die geminale Kopplung von -18 Hz ist gut zu erkennen (Tab.). Da **14**–**17** und **19** nur genau ein olefinisches Proton enthalten und eine Allylkopplung (ca. 1 Hz) zwischen den C–H-Protonen des 5-Ringes nicht zu erkennen ist, müssen diese Verbindungen in Chloroform praktisch vollständig in der Ketoform **14a**, **16a**, **15**, **17** und **19** vorliegen.

NMR-Protonensignale, δ in ppm (Intensität)

		Lösungs- mittel	OH		OCH ₃		<i>J</i> (Hz)		
14:	R = R' = H	DMSO-d ₆		7.14 (1)	—	2.40 (1) 2.84 (1)	-18	—	1.17 (9)
15:	R = H, R' = CH ₃	CCl ₄	4.27 (1)	7.02 (1)	3.83 (3)	2.62 (1) 2.93 (1)	-18	—	1.22 (9)
16:	R = C(CH ₃) ₃ , R' = H	CDCl ₃	7.35 (2)	6.88 (1)	—	2.65 (1)		1.12 (9)	1.21 (9)
17:	R = C(CH ₃) ₃ , R' = CH ₃	CDCl ₃	3.55 (1)	6.78 (1)	3.82 (3)	2.51 (1)		1.08 (9)	1.20 (9)
19		CDCl ₃	4.01 (1)	6.10 (1)	3.72 (3)	2.82 (1)		1.04 (9)	1.19 (9)

		Lösungs- mittel		OCH ₃		<i>J</i> (Hz)		
4:	R = R' = H	Pyridin	5.56 (1)	—	2.59 (3)		—	1.07 (9)
25:	R = H, R' = CH ₃	CDCl ₃	t 5.24 (1)	3.74 (3)	H _a 2.30 H _b 2.41 H _c 2.58	H _a H _b 2.90 H _a H _c 7.29 H _b H _c -17.5	—	1.00 (9)
20:	R = C(CH ₃) ₃ , R' = H	Pyridin	—	—	2.0–2.6 (3)			1.59 (9)
26:	R = C(CH ₃) ₃ , R' = CH ₃	CCl ₄	—	3.87 (3)	H _a 2.00 H _b 2.30 H _c 2.56	H _a H _b 3 H _a H _c 7 H _b H _c -17		1.17 (9)
23		CDCl ₃	d 5.35 (1)	3.74 (3)	H _a 2.27 H _b 2.45 H _c 2.70	H _a H _b -18.7 H _b H _c 7.2 H _a H _c 2.5	—	1.00 (9)

Die Hydroxy-cyclopentenone **4** und **20** lassen sich als einbasische Säuren (pK 5.35 und 7.65) titrieren und sollten in zwei tautomeren Formen **4a** \rightleftharpoons **4b** und **20a** \rightleftharpoons **20b** vorliegen. Das Gleichgewicht zwischen beiden Tautomeren muß sich sehr schnell einstellen, denn das NMR-Spektrum zeigt jeweils nur eine Form an. Da man im IR-Spektrum in Tetrachlorkohlenstoff noch bis hinab zu $10^{-4}m$ Lösung deutlich an den OH-Banden eine Assoziation erkennt, ist analog zum Imidazol ein rascher intermolekularer Protonenaustausch verständlich. Im NMR-Spektrum von **4** fallen neben der tert.-Butylgruppe am gesättigten C-Atom (1.07 ppm) und dem Olefinproton bei 5.56 ppm die 3 Protonen des ABC-Systems zu einem verbreiterten Signal bei 2.59 ppm zusammen. Im Spektrum von **20** ist die zweite tert.-Butylgruppe am ungesättigten C-Atom bei 1.59 ppm und ein ABC-Multiplett für 3 Protonen (2.0–2.6 ppm) zu erkennen (Tab.).

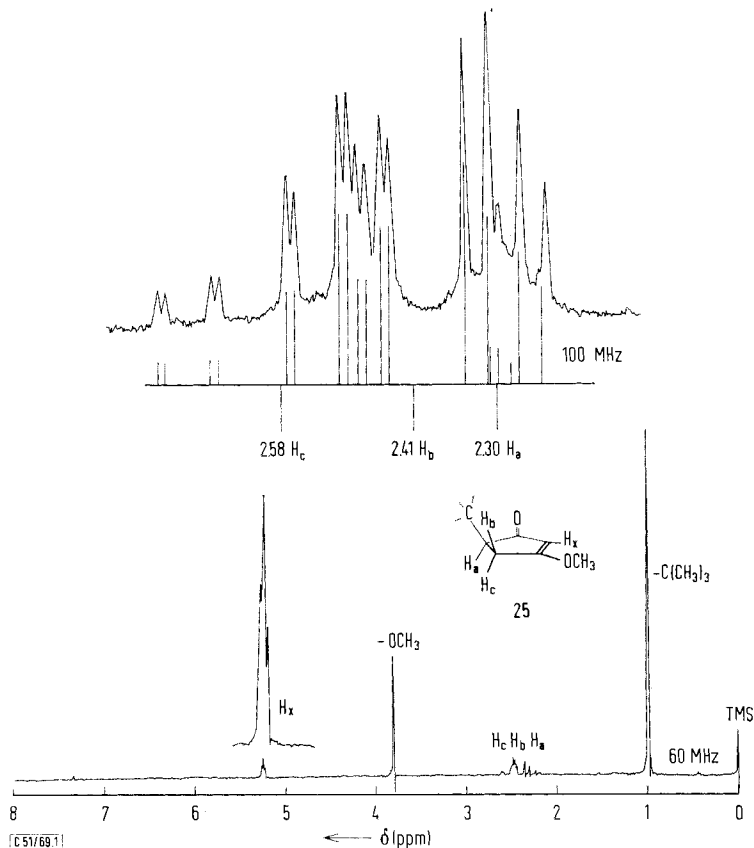
**23****24:** C(CH₃)₃ statt H_x**25****26:** C(CH₃)₃ statt H_x

Mit Diazomethan erhält man aus **4** ein Gemisch zweier Enoläther **23** und **25** in etwa gleicher Menge, die sich gaschromatographisch trennen lassen und deren Spektren die Konstitution beweisen. Die tert.-Butylgruppen stehen wieder an einem tetraedrischen C-Atom (1.00 ppm), und die Analyse der ABCX-Multipletts zeigt die Anordnung dieser Protonen wie in den Formeln und der Abbild. an (Tab.). Eine Zuordnung der beiden Äther zu den Formeln **23** und **25** ist an Hand der Kopplung des olefinischen Protons H_x möglich. Während bei **23** dieses Proton durch Kopplung mit einem Allylproton ($J_{H_c H_x} = 1$ Hz) zu einem Dublett aufgespalten ist, erscheint in **25** dieses Proton als Triplet, da es mit zwei Protonen (H_c und H_b) in Allylstellung koppelt (Abbild.).

Das Hydroxy-di-tert.-butyl-cyclopentenon **20** liefert analog nur einen Enoläther, der zweite mögliche ist höchstens mit 1% vorhanden, denn der Angriff des Diazomethans auf das durch zwei tert.-Butylgruppen flankierte Sauerstoffatom ist offensichtlich erschwert. Nur das Hauptprodukt **26** wurde gaschromatographisch rein abgetrennt. Die Zuordnung zur Formel **26** ist an Hand der Lage der ABC-Protonensignale im Vergleich mit denen von **23** und **25** ohne Zweifel möglich (Tab.).

Die Synthese des 2.5-Di-tert.-butyl-resorcins (**10**) wurde zunächst analog der Darstellungsmethoden für Orcin und 5-tert.-Butyl-resorcin (**1**)⁴⁾ aus 2.6-Dinitro-1.4-di-tert.-butyl-benzol versucht, doch scheiterte sie in der letzten Stufe der Umwandlung von 6-Amino-2-hydroxy-1.4-di-tert.-butyl-benzol in **10**. Deshalb wurde **1** mit tert.-Butylalkohol und Zinkchlorid umgesetzt, wobei neben **10** noch der Mono-tert.-butyläther **9** isoliert wurde. Die Strukturzuordnung ergibt sich eindeutig aus den IR-, NMR- und Massenspektren. Die in Lösung gemessene OH-Doppelbande für **10** bei 3656 und 3608/cm ist für OH-Gruppen neben tert.-Butylresten am Benzolring typisch, während der Äther **9** nur eine Bande bei 3607/cm zeigt. Das NMR-Spektrum von **10** enthält nur zwei äquivalente aromatische Protonen (6.35 ppm) und zwei OH-Protonen (5.07 ppm), während das des Äthers deutlich 3 aromatische Protonen liefert (6.71 (2) + 1 OH), von denen das eine bei 6.45 ppm durch zweifache *m*-Kopplung mit $J = 2$ Hz zu einem Triplet aufgespalten ist.

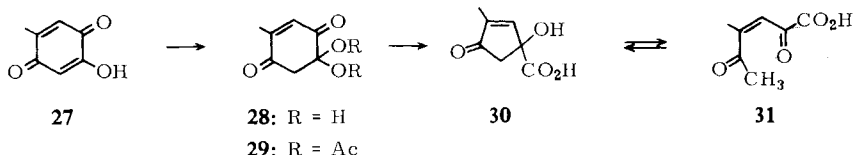
Das Massenspektrum von **10** enthält als Basispeak das durch Abspaltung von CH_3 -Radikalen gebildete Ion $M-15$ bei m/e 207, wie es für am Benzolring gebundene tert.-Butylgruppen charakteristisch ist. Beim Äther **9** dagegen ist der peak $M-56$ (m/e 166) sehr intensiv, wie man es für die McLafferty-Spaltung von Äthern, hier unter Verlust von Isobutylen, erwarten sollte.



NMR-Spektrum des Enoläthers **25** in CDCl_3 (60 und 100 MHz).

Das berechnete Spektrum des ABC-Teiles ist in Strichform eingezeichnet

Es sei noch erwähnt, daß *Shemyakin* und *Shchukina*¹¹⁾ angeben, bei der analogen Reaktion von 5-Hydroxy-2-methyl-*p*-benzoquinon (**27**) das intermediäre Hydrat **28**, dessen Diacetylverbindung **29** und die Hydroxysäure **30** in der offenen Form **31** isoliert zu haben.



Die hohen Schmelzpunkte und geringen Löslichkeiten von **28**, **29** und **31** ließen Zweifel an der angegebenen Konstitution aufkommen. **29** und **31** sollten doch glatt in Benzol löslich

¹¹⁾ L. A. Shchukina, J. allg. Chem. (russ.) **22**, 668 (1952); M. M. Shemyakin und L. A. Shchukina, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **10**, 261 (1956).

sein. Auch erschien es wenig wahrscheinlich, daß ein Austausch der tert.-Butylgruppe in **14** gegen eine Methylgruppe das Gleichgewicht $30 \rightleftharpoons 31$ ganz zur offenen Form verschiebt. Eine Nacharbeitung bestätigte die Daten der Literatur, die Massenspektren zeigten jedoch, daß es sich bei allen drei Verbindungen um Dimere handelt, über deren polycyclische Struktur vielleicht später einmal zu berichten sein wird.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* danken wir für die Unterstützung, Frau *K. Kempmann* und Herrn Dr. *U. I. Záhorsky* für die Aufnahme der IR- und Massenspektren, Herrn Dr. *F. Bär* für die Auswertung der ABCX-Signale in den NMR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

Schmp.: Kofler-Heiztischmikroskop (korr.); IR-Spektren: Perkin-Elmer 421; UV-Spektren: Cary 14; NMR-Spektren: Varian S-60 A, Tetramethylsilan als innerer Standard; Massenspektren: Atlas CH-4. Zur Säulenchromatographie diente Kieselgel der Korngröße <0.08 mm, für die Dünnschichtchromatographie Kieselgel (Merck). Lösungsmittel wurden im Rotationsverdampfer i. Vak. abgezogen. Gaschromatographie analytisch: Perkin-Elmer F6/4HF, 50 m Golay-Säule 1G1, Trägergas N_2 , Flammenionisationsdetektor; präparativ: Wilkens A 700, 6 m \times 9.5 mm Säule 20% SE auf Chromosorb W, Trägergas H_2 , Wärmeleitfähigkeitsdetektor.

2,5-Di-tert.-butyl-resorcin (10): 1.10 g *5-tert.-Butyl-resorcin (1)*⁴⁾, 2.20 g *tert.-Butylalkohol* und 0.80 g frisch geschmolzenes *Zinkchlorid* wurden bei Raumtemp. 24 Stdn. gerührt, danach verdünnte man das Gemisch mit Wasser und schüttelte mit Chloroform aus. Das beim Abdampfen des Chloroforms zurückbleibende Öl wurde durch Chromatographie mit Chloroform aufgetrennt. Nach wenig schnellaufendem gelbem Öl (verworfen) wurden zwei farblose Substanzen eluiert. Die schneller laufende fiel nach Abdampfen des Eluates als Öl an, das aus Äther/Pentan 82 mg (6%) farblose Nadeln vom Schmp. 105–106° ergab. Zur Analyse sublimierte man bei 80° i. Hochvak., R_F 0.39 (Dünnschichtchromatogramm mit Benzol).

$C_{14}H_{22}O_2$ (222.3) Ber. C 75.63 H 9.97

Gef. C 75.54 H 9.88 Mol.-Gew. 222 (Massenspektrum)

IR (CCl_4): 3656 und 3608/cm OH. — NMR ($CDCl_3$): s δ 1.21 (9), s 1.53 (9), s breit 5.07 (2) OH, s 6.35 ppm (2).

5-tert.-Butyloxy-3-tert.-butyl-phenol (9): Die nach **10** eluierte Zone (R_F 0.05, Dünnschichtchromatogramm mit Benzol) ergab aus Äther/Hexan 110 mg (8%) farblose Nadeln, die i. Hochvak. bei 90° sublimierten.

$C_{14}H_{22}O_2$ (222.3) Ber. C 75.63 H 9.97

Gef. C 75.13 H 9.63 Mol.-Gew. 222 (Massenspektrum)

IR (CCl_4): 3607/cm OH. — NMR ($CDCl_3$): s δ 1.13 (9), s 1.32 (9), t 6.45 (1), d 6.71 ppm (3) ($J = 2$ Hz). Dem d bei 6.71 ist ein verbreitertes OH-Singulett überlagert, das durch D_2O -Austausch verschwindet.

3-Hydroxy-2,5-di-tert.-butyl-p-benzochinon (11)

a) Eine Lösung von 60 mg **10** in 2 ccm 0.5 n NaOH wurde mit einer Suspension von 250 mg *Kaliumnitrosodisulfonat* in einer Lösung von 200 mg Natriumacetat in 10 ccm Wasser versetzt und der Ansatz nach 10 Min. mit 2 n H_2SO_4 angesäuert. Extraktion mit Chloroform und Chromatographie des Abdampfrückstandes mit Benzol an Kieselgel lieferte eine gelbe Zone, deren Inhaltsstoff aus Methanol/Wasser 30 mg (46%) gelbe Nadeln vom Schmp. 78–79° ergab, die bei 45° i. Hochvak. sublimiert wurden.

$C_{14}H_{20}O_3$ (236.3) Ber. C 71.16 H 8.53 Gef. C 71.33 H 8.45

IR (CCl₄): 3339/cm OH. — UV (Methanol): λ_{\max} 399 m μ (ϵ 960), 266 (12800); 1 *n* KOH: 520 (1360), 273 (7300), 237 (16800). — NMR (CDCl₃): δ 1.27 (9), δ 1.38 (9), δ 6.44 (1), δ 7.68 ppm (1 OH).

b) Eine Lösung von 100 mg **10** in 5 ccm *n* NaOH färbte sich beim Stehenlassen an der Luft zunächst braunrot, später violett. Nach 12 Stdn. säuerte man mit 2*n* H₂SO₄ an und ätherte aus. Das nach Abziehen des Äthers erhaltene Öl ergab bei der Chromatographie mit CHCl₃ zuerst eine gelbe Zone, deren Abdampfrückstand i. Hochvak. sublimiert wurde: 31 mg (30%) **11** mit Schmp. 78–79°. Mit 5% Aceton versetztes CHCl₃ eluierte dann 12 mg **10** und anschließend 19 mg (22%) **20**, das nach Sublimation bei 150° i. Hochvak. bei 196–198° schmolz.

c) 6-Hydroxy-2-*tert.*-butyl-*p*-benzochinon (**2**) wurde mit 50% Ausb. durch Thiele-Acetylierung aus 2,6-Di-*tert.*-butyl-*p*-benzochinon hergestellt¹²⁾. Eine Lösung von 8.0 g Pivaloylchlorid in 100 ccm Äther wurde mit 16.0 g Natriumperoxid im Scheidetrichter 15 Min. geschüttelt, dann gab man Eis hinzu und schüttelte, bis die Schichten klar wurden. Die getrocknete äther. Schicht tropfte man dann in eine auf 120° erhitze Lösung von 1.9 g **2** in 30 ccm Xylol. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand (wie unter a)) chromatographiert, wobei **11** vor nicht umgesetztem **2** wanderte. Ausb. 0.60 g (25%). Die nach a), b) und c) erhaltenen Präparate stimmten im Misch-Schmp. und IR-Spektrum überein.

2-Hydroxy-1,3-di-*tert.*-butyl-cyclopenten-(1)-on-(5) (**20**)

a) 0.60 g **11** wurden in 30 ccm 1*n* KOH 12 Stdn. unter N₂ gerührt, dann wurde die rotbraune Lösung mit 2*n* H₂SO₄ angesäuert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Dünnschichtchromatogramm des Rohproduktes zeigte mit Chloroform neben geringen Mengen **11** nur ein langsam wanderndes Hauptprodukt und einen Fleck am Startpunkt. Beim Einengen der getrockneten Chloroformlösung fielen 120 mg Kristalle aus, die aus Chloroform/Äther 90 mg (35%) farblose Kristalle vom Schmp. 200–201° lieferten. Zur Analyse wurde bei 80° i. Hochvak. getrocknet.

C₁₃H₂₂O₂ (210.3) Ber. C 74.24 H 10.54 Gef. C 73.91 H 10.44

Mol.-Gew. 210 (Massenspektrum); Äquiv.-Gew. 207 (durch potentiometrische Titration in 50proz. Methanol), *pK* 7.65

IR (KBr): 3300–2500 sehr breit (OH), 1657, 1571/cm (C=O ass); CCl₄: 3586 und 3515 OH, 1730 und 1689/cm C=O. — NMR: siehe Tab.

b) 50 mg **16** wurden im geschlossenen Röhrchen 30 Min. auf 140° erhitzt. Aus Chloroform ergibt der Rückstand 18 mg (46%) farblose Nadeln, identisch mit dem nach a) erhaltenen Präparat (IR, *R_F* und Misch-Schmp.).

4-Methoxy-1,3-di-*tert.*-butyl-cyclopenten-(3)-on-(2) (**26**): 0.80 g rohes **20** in 50 ccm Äther wurden mit einem Überschuß Diazomethan in Äther versetzt und nach 10 Min. das Lösungsmittel abgezogen. Die Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel mit Benzol/Cyclohexan (4:1) ergab nach einem Vorlauf (98 mg Öl, verworfen) 550 mg (60%) eines Öls, das i. Hochvak. bei 80° übergang und zu farblosen Kristallen erstarrte (450 mg, Schmp. 50–53°). Die präparative Gaschromatographie bei 220° ergab drei Verbindungen; mit der Retentionszeit 5.9 Min. vermutlich **24** (<1%, verworfen), nach 12.5 Min. 95 mg **26** in farblosen Kristallen vom Schmp. 77–81°, die zur Analyse bei 65° i. Hochvak. sublimiert wurden (dritte Substanz s. unten).

C₁₄H₂₄O₂ (224.4) Ber. C 74.95 H 10.78 Gef. C 75.10 H 10.88

IR (KBr): 2948, 2887, 1663, 1599, 1478, 1401, 1363, 1341, 1304, 1245, 1075, 1025, 934, 730, 725/cm. — NMR: siehe Tab.

¹²⁾ H. Musso und R. Zunker, Liebig's Ann. Chem. **717**, 64 (1968).

2-Hydroxy-1.3-di-tert.-butyl-2-methoxycarbonyl-cyclopenten-(3)-on-(5) (**19**): Mit einer Retentionszeit von 18.8 Min. verließ **19** die Säule. 109 mg wurden in farblosen Kristallen vom Schmp. 64–66° isoliert und zur Analyse i. Hochvak. bei 60° sublimiert.

$C_{15}H_{24}O_4$ (268.3) Ber. C 67.13 H 9.09 Gef. C 67.10 H 8.98

IR (KBr): 3450 breit, 2954, 1741, 1695, 1610, 1480, 1369, 1219, 1126, 1091, 854, 802, 704/cm; CCl_4 : 3520 (OH), 1728, 1713/cm (C=O). — NMR: siehe Tab.

4-Hydroxy-1.3-di-tert.-butyl-4-carboxy-cyclopenten-(5)-on-(2) (**16**): 0.60 g *3-Hydroxy-2.6-di-tert.-butyl-p-benzochinon* (**13**) wurden in 30 ccm 1 n KOH unter N_2 aufbewahrt, wobei sich die Lösung nach 5 Stdn. entfärbte. Dann wurde mit 2 n HCl angesäuert und mit Chloroform extrahiert. Beim vorsichtigen Einengen der getrockneten Chloroformlösung schied sich ein farbloses Produkt aus (425 mg), das aus Chloroform/Äther 365 mg (57%) farblose Kristalle vom Schmp. 123–126° (Zers. zu **20**) ergab. Nach dem Dünnschichtchromatogramm ist stets **20** als Verunreinigung enthalten.

$C_{14}H_{22}O_4$ (254.3) Äquiv.-Gew. 260 (potentiometr. Titration in 50proz. Methanol), pK 4.67

IR (CCl_4): 3613, 3524 (OH), 1746, 1720/cm (CO). — NMR: siehe Tab.

4-Hydroxy-1.3-di-tert.-butyl-4-methoxycarbonyl-cyclopenten-(5)-on-(2) (**17**): 100 mg **16** wurden mit einem Überschuß Diazomethan in Äther versetzt. Nach 10 Min. zog man den Äther ab und destillierte den Rückstand i. Hochvak. Bei 50° gingen 55 mg (53%) farbloses Öl über; n_D^{20} 1.47173.

$C_{15}H_{24}O_4$ (268.3) Ber. C 67.13 H 9.02 Gef. C 66.45 H 9.05

IR (Film): 3485 (OH), 1725, 1700 (CO), 1620/cm (C=C). — NMR: siehe Tab.

3-Hydroxy-1-tert.-butyl-3-carboxy-cyclopenten-(1)-on-(5) (**14**): 2.0 g *5-Hydroxy-2-tert.-butyl-p-benzochinon* (**12**) ließ man in 70 ccm 1 n KOH unter N_2 8 Tage bei Raumtemp. stehen. Dann wurde die Lösung zunächst mit Chloroform ausgeschüttelt, mit 2 n H_2SO_4 angesäuert und erneut mit Chloroform ausgeschüttelt. Anschließend ätherte man 3 mal mit je 200 ccm aus. Der fast farblose Ätherextrakt ergab nach Waschen mit Wasser und Trocknen beim Abdampfen eine empfindliche Carbonsäure, die durch Lösen in Äther und Zugabe von Benzol und teilweises Abziehen des Äthers umkristallisiert wurde. 1.65 g (75%) farblose Kristalle vom Schmp. 131–133° (Zers. zu **4**). Zur Analyse wurde nach nochmaligem Umkristallisieren bei 20° i. Hochvak. getrocknet.

$C_{10}H_{14}O_4$ (198.2) Ber. C 60.59 H 7.12 Gef. C 61.21 H 6.96

Äquiv.-Gew. 196 (potentiometr. Titration in 50proz. Methanol), pK 4.00

IR (KBr): 3430, 3500–2800 (OH), 1742, 1710, 1620/cm (C=O, CO_2H , C=C); CCl_4 : 3594, 3529, 3429, 3300–2400 (OH); 1754, 1718/cm (C=O, CO_2H). — NMR: siehe Tab.

3-Hydroxy-1-tert.-butyl-3-methoxycarbonyl-cyclopenten-(1)-on-(5) (**15**): 500 mg **14** wurden mit einem Überschuß Diazomethan in Äther versetzt und die Lösung nach 10 Min. abgedampft. Das zurückbleibende Öl ging i. Hochvak. bei 50° farblos über und erstarrte; 480 mg (90%) vom Schmp. 51–52°. Zur Analyse wurde noch aus Hexan umkristallisiert und bei 20° i. Hochvak. getrocknet.

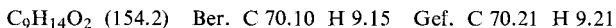
$C_{11}H_{16}O_4$ (212.2) Ber. C 62.25 H 7.60 Gef. C 62.51 H 7.54

IR (KBr): 3450 breit (OH), 1742, 1715, 1620/cm (CO, CO_2CH_3 , C=C). — NMR: siehe Tab.

2-Hydroxy-1-tert.-butyl-cyclopenten-(2)-on-(4) (**4**)

a) Im Ölbad erwärmte man 500 mg **14** kurz über den Schmp., bis die Decarboxylierung beendet war, und kristallisierte den Rückstand aus Benzol um; 213 mg (55%) farblose Kristalle vom Schmp. 131 bei 144°.

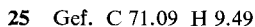
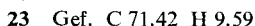
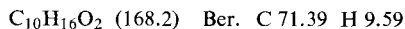
b) 1.0 g **14** kochte man in 10 ccm Benzol 48 Stdn. unter Rückfluß und erhielt beim Einengen der Lösung 610 mg (79%) der gleichen Verbindung vom Schmp. 133–136 bzw. 140–144°. Der unscharfe und variable Schmp. wird auf das Vorliegen eines Tautomerengemisches zurückgeführt. Zur Analyse wurde bei 120° i. Hochvak. sublimiert. Schmp. 133–135°.



Äquiv.-Gew. 156 (potentiometr. Titration in 50proz. Methanol), pK 5.35

IR (KBr): 3400, 2480, 1900, alle sehr breit (OH) 1575/cm (C=O ass); CCl₄: kleine Spitze 3555 (OH frei), 3300–2200, sehr breit mit Maxima bei 3085, 2670 und 2540 (OH ass); 1730/cm (C=O frei). — NMR: siehe Tab.

2-Methoxy-1-tert.-butyl-cyclopenten-(2)-on-(4) (**23**) und *4-Methoxy-1-tert.-butyl-cyclopenten-(3)-on-(2)* (**25**): 1.00 g **4** versetzte man in 50 ccm Äther mit einem Überschuß *Diazomethan* und erhielt nach Abziehen des Äthers und Destillation des Rückstandes bei 30° i. Hochvak. 0.81 g (75%) eines farblosen Öls, dessen Gaschromatogramm (50 m-Golay-Säule 1G1, 190°) zwei Komponenten mit Retentionszeiten 9.1 und 10.5 Min. im Verhältnis 1.00:1.07 anzeigte. Die präparative Gaschromatographie bei 195° ergab: 167 mg (21%) farblose Kristalle von **23** mit Schmp. 34–35° (aus der schnelleren Zone).



IR (Film): 2953, 1689, 1598, 1451, 1358, 1349, 1235, 1142, 978, 878, 805, 670/cm. — NMR: siehe Tab.

196 mg (26%) **25** als farbloses Öl, $n_D^{20} = 1.4908$.

IR (Film): 2952, 1690, 1589, 1458, 1361, 1339, 1243, 1141, 989, 950, 830, 805, 688/cm. — NMR: siehe Tab.

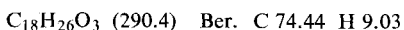
1-tert.-Butyl-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (**8**)

a) 400 mg **14** rührte man mit 500 mg *Bleioxid* in 10 ccm 2*n* H₂SO₄ bei 40°. Nach 20 Stdn. wurde ausgeäthert und das mit Chloroform an Kieselgel chromatographierte Produkt bei 2 Torr sublimiert; 190 mg (62%) vom Schmp. 40–41°.

b) Bei einem analogen Ansatz mit 135 mg *Chromtrioxid* schied sich nach 2 Stdn. ein gelbes Öl ab, das 170 mg (56%) **8** vom Schmp. 39–40° ergab. Beide Produkte stimmten mit einer authent. Probe⁴⁾ im Misch-Schmp. und IR-Spektrum überein.

Bei der Hydrierung von 50 mg **8** in 5 ccm Methanol über 50 mg *Pd/BaSO₄* (5proz.) wurde nach der Aufnahme von einem Mol-Äquiv. H₂ abgebrochen. Aus der filtrierten Lösung isolierte man 9.2 mg (18%) **4** vom Schmp. 135–144° (Benzol), das im IR-Spektrum mit dem aus **14** isolierten Produkt übereinstimmte.

Dimere von **4**: 154 mg **4** wurden mit 68 mg *Aluminium-triisopropylat* gut vermischt im Ölbad auf 150–160° erhitzt. Dann nahm man den Ansatz in 2*n* NaOH auf, ätherte aus, säuerte mit 2*n* H₂SO₄ an und extrahierte 3 mal mit Äther. Der Abdampfrückstand kristallisierte aus Essigester in schwach gelben Kristallen (92 mg, 64%) vom Schmp. 245–246.5° (Zers.). Zur Analyse trocknete man 1 Stde. bei 70° i. Hochvak.



Gef. C 74.59 H 8.96 Mol.-Gew. 290 (Massenspektrum)

6-Nitro-2-amino-1.4-di-tert.-butyl-benzol: Eine Lösung von 7.0 g rohem *2.6-Dinitro-1.4-di-tert.-butyl-benzol*¹³⁾ in 50 ccm absol. Äthanol versetzte man in 30 Min. bei 15–20° mit einer Lösung von 24.5 g *Zinn(II)-chlorid-dihydrat* in 140 ccm mit *HCl* gesättigtem absol. Äthanol.

¹³⁾ D. I. Legge, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2086 (1947).

Nach 24 Stdn. Stehenlassen im Eisschrank und Abziehen des Lösungsmittels versetzte man mit 2*n* NaOH und ätherte aus. Der Rückstand aus der getrockneten und abgedampften Ätherlösung wurde mit Benzol chromatographiert. Nach nicht umgesetztem Ausgangsmaterial wanderte eine zweite gelbe Zone, deren Eluat nach Abdampfen und zweimaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan/Pentan 2.6 g (41%) gelbe Kristalle vom Schmp. 110–111° ergab. Dieses Produkt ist noch wie das Ausgangsmaterial durch das 2.5-Isomere verunreinigt. Das durch Chromatographie rein erhaltene Produkt schmilzt bei 96.5–97°¹⁴). Zur Analyse sublimierte man bei 100° i. Hochvak.

$C_{14}H_{22}N_2O_2$ (250.3) Ber. C 67.17 H 8.86 N 11.19

Gef. C 67.23 H 8.96 N 11.10 Mol.-Gew. 250 (Massenspektrum)

IR (CCl₄): 3510 und 3413/cm NH₂.

6-Nitro-2-hydroxy-1.4-di-tert.-butyl-benzol: Zu einer siedenden Suspension von 1.30 g *6-Nitro-2-amino-1.4-di-tert.-butyl-benzol* in 15 ccm 25proz. Schwefelsäure tropfte man eine Lösung von 0.17 g Natriumnitrit in 6ccm Wasser. Die abgekühlte Lösung wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und der Extrakt mehrmals mit 2*n* NaOH ausgezogen. Aus der Chloroformlösung gewann man 220 mg Ausgangsmaterial zurück. Der alkalische Extrakt wurde mit Eisessig angesäuert und ausgeäthert. Bei der Chromatographie des Rückstandes aus der abgedampften Ätherlösung mit Cyclohexan/Benzol (1:1) isolierte man aus der zuerst wandernden gelben Zone nach Umkristallisieren aus Cyclohexan/Pentan 130 mg (10%) gelbe Kristalle vom Schmp. 138–139°. Zur Analyse sublimierte man bei 110° i. Hochvak.

$C_{14}H_{21}NO_3$ (251.3) Ber. C 66.90 H 8.42 N 5.57

Gef. C 66.96 H 8.46 N 5.83 Mol.-Gew. 251 (Massenspektrum)

IR (CCl₄): 3595/cm OH.

Beim weiteren Nachwaschen der Säule eluierte man noch eine zweite gelbe Zone, die aus Cyclohexan/Pentan 30 mg gelbe Kristalle vom Schmp. 162–163° ergab, die sich nach IR-Spektrum und Misch-Schmp. mit authent. *3.6-Dinitro-2-hydroxy-1.4-di-tert.-butyl-benzol* identisch erwiesen¹⁴).

6-Amino-2-hydroxy-1.4-di-tert.-butyl-benzol: 250 mg *6-Nitro-2-hydroxy-1.4-di-tert.-butyl-benzol* wurden in 5 ccm Methanol über Raney-Nickel hydriert. Der Rückstand aus der filtrierten und abgedampften Lösung kristallisierte aus Pentan zu 185 mg (84%) hellbraunen Kristallen vom Schmp. 198–199°. Die Sublimation i. Hochvak. bei 120° ergab ein farbloses Präparat, das sich allmählich wieder bräunte.

$C_{14}H_{23}NO$ (221.3) Ber. C 75.97 H 10.47 N 6.33 Gef. C 75.96 H 10.56 N 6.53

IR (CCl₄): 3605 OH, 3150 und 3080/cm NH₂.

Alle Versuche, diese Verbindung zu 2.5-Di-tert.-butyl-resorcin (**10**) zu verkochen, lieferten braune Öle, die im Dünnschichtchromatogramm kein **10** erkennen ließen.

¹⁴) K.-H. Bantel und H. Musso, Chem. Ber. **102**, 696 (1969).