

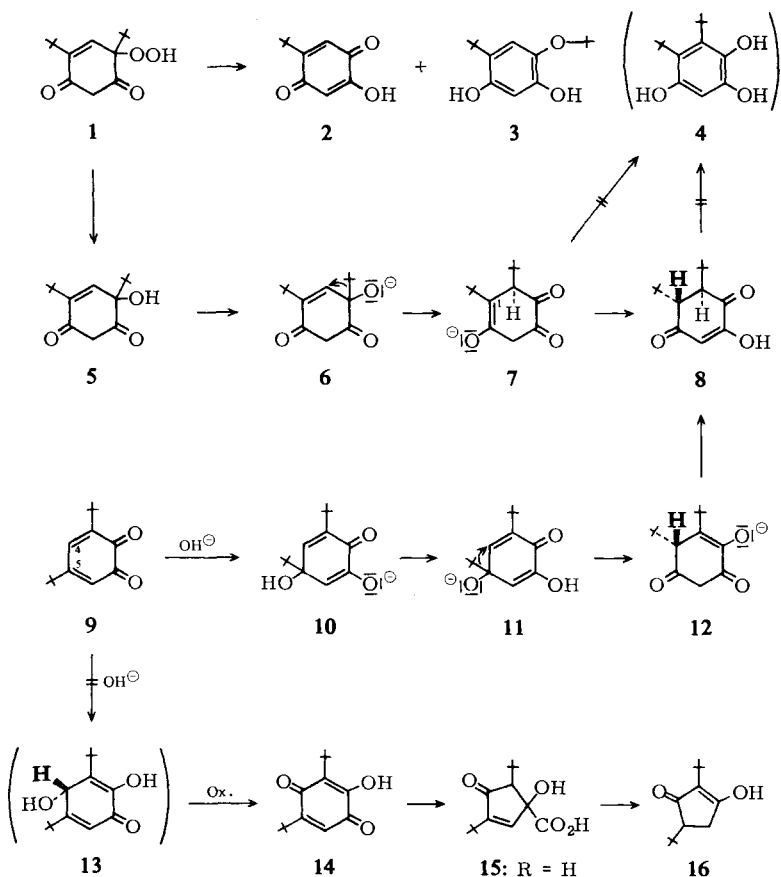
Ulrich Cuntze, Hans Musso und Reinhard Zunker

Notiz über eine anionische, im letzten Schritt verhinderte Dienon-Phenol-Umlagerung

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

(Eingegangen am 17. Februar 1969)

Das durch Autoxydation von 4,6-Di-tert.-butyl-resorcin zugängliche Hydroxy-chinolhydroperoxid (**1**) wird durch Säuren kationisch überwiegend zum Hydroxy-tert.-butyl-chinon **2** gespalten und zerfällt thermisch unter Homolyse der O–O-Bindung, wobei **2**, **3** und **14** gebildet werden^{1,2)}.



*) Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität, 75 Karlsruhe.

1) H. Musso und D. Maassen, Liebigs Ann. Chem. **689**, 93 (1965).

2) H. Musso und R. Zunker, Liebigs Ann. Chem. **717**, 64 (1968).

In kalter Alkalihydroxidlösung entsteht aus **1** zunächst das Chinol **5**, das sich in heißer 10proz. Natronlauge überraschend glatt in 4-Hydroxy-1.2-di-tert.-butyl-cyclohexen-(4)-dion-(3.6) (**8**, 56%) und wenig **3** umlagert¹⁾. Diesen Vorgang kann man mit einer Wanderung der tert.-Butylgruppe im Anion **6** und einer Protonierung von **7** an C-1 deuten. Dieser Mechanismus wird durch folgende Reaktion bestätigt. 3.5-Di-tert.-butyl-*o*-benzochinon (**9**) ergibt in 1*n* KOH/Dioxan (6:1) bei Raumtemperatur innerhalb 3–5 Tagen neben etwas 3.5-Di-tert.-butyl-brenzcatechin und Ausgangsmaterial mit ca. 44% ebenfalls **8**. Offensichtlich wird **9** vom Hydroxyl-Ion an C-5 angegriffen, wobei das zu **5** isomere Chinol **10** entsteht, das sich dann analog über **11** und **12** umlagert.

Eine Anlagerung von OH[⊖] an C-4 von **9** sollte über **13** und Oxydation durch **9** zum 3-Hydroxy-2.6-di-tert.-butyl-chinon (**14**) führen. Das ist unter diesen Bedingungen jedoch nicht der Fall. **14** erleidet in NaOH bei Raumtemperatur bereits in 5 Std. eine Benzilsäure-Umlagerung zur Hydroxy-carbonsäure **15** (66%), die sehr leicht zu **16** decarboxyliert, deren Methyl-ester aber stabil ist³⁾. Bei der Einwirkung von Alkali auf **9** konnten **15** und **16** chromatographisch auch in geringer Menge nicht nachgewiesen werden.

Im Prinzip ist die anionische Wanderung von Alkylgruppen bei der Dienon-Phenol-Umlagerung von *p*-Chinolen in alkalischer Lösung nicht neu^{4,5)}, im vorliegenden Fall wird aber die Aromatisierung der Zwischenstufen **7** und **12** zum 5-Hydroxy-2.3-di-tert.-butylhydrochinon (**4**) sterisch verhindert.

Beschreibung der Versuche

3.5-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.2) (**9**): Zu 100 mg *3.5-Di-tert.-butyl-brenzcatechin* in 10 ccm Aceton gibt man 0.1 ccm einer Lösung von 2.76 g *Chromtrioxid* in 5 ccm Wasser und 2.13 g konz. *Schwefelsäure*. Nach 10 Min. Rühren extrahiert man mit Chloroform und chromatographiert den Abdampfrückstand mit Chloroform an saurem Kieselgel, wobei 89 mg (90%) rote Nadeln vom Schmp. 114–114.5° (Benzol, Lit.^{6–8)}: Schmp. 113–114°) erhalten werden. **9** wurde bereits durch Oxydation von 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol⁶⁾ sowie aus 3.5-Di-tert.-butyl-brenzcatechin mit Bleidioxid, Silberoxid⁷⁾ oder Kaliumnitrosodisulfonat⁸⁾ dargestellt.

4-Hydroxy-1.2-di-tert.-butyl-cyclohexen-(4)-dion-(3.6) (**8**): Eine Lösung von 500 mg **9** in 30 ccm 1*n* KOH und 5 ccm Dioxan wird 8 Tage bei Raumtemp. unter N₂ gerührt. Dann wird nicht umgesetztes **9** (15%) und wenig 3.5-Di-tert.-butyl-brenzcatechin mit Chloroform ausgeschüttelt und mit 2*n* HCl angesäuert. Extrahiert man nun mit Chloroform, so erhält man nach Abdampfen, Chromatographie des Rückstandes an saurem Kieselgel mit Chloroform in der ersten Fraktion 180 mg (44%) (bezogen auf umgesetztes **9**) farblose Kristalle vom Schmp. 136–137° (Benzol, Lit.^{1,9)}: Schmp. 136–137°), die im IR- und NMR-Spektrum und Misch-Schmp. mit einer authent. Probe übereinstimmen.

³⁾ U. Cuntze, D. Maassen und H. Musso, Chem. Ber. **102**, 2851 (1969), voranstehend.

⁴⁾ E. Bamberger und A. Rising, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3636 (1900).

⁵⁾ S. Goodwin und B. Witkop, J. Amer. chem. Soc. **79**, 179 (1957).

⁶⁾ K. Ley und E. Müller, Chem. Ber. **89**, 1402 (1956).

⁷⁾ W. Flaig, Th. Ploetz und H. Biergans, Liebigs Ann. Chem. **597**, 196 (1955).

⁸⁾ D. Maassen, Dissertat., Univ. Marburg 1964.

⁹⁾ G. R. Yohe, J. E. Dunbar, M. W. Lansford, R. L. Pedrotti, F. M. Scheidt, F. G. H. Lee und E. C. Smith, J. org. Chemistry **24**, 1251 (1959).