

## Notizen

### Darstellung und einige Reaktionen von *cis,cis*-2,4-Di-*tert*-butylmuconsäureanhydrid

Gábor Speier\* und Zoltán Tyeklár

Institut für Organische Chemie der Universität für Chemische Industrie in Veszprém,  
Schönherz Z. u. 12, H-8200 Veszprém, Ungarn

Eingegangen am 10. Juli 1978

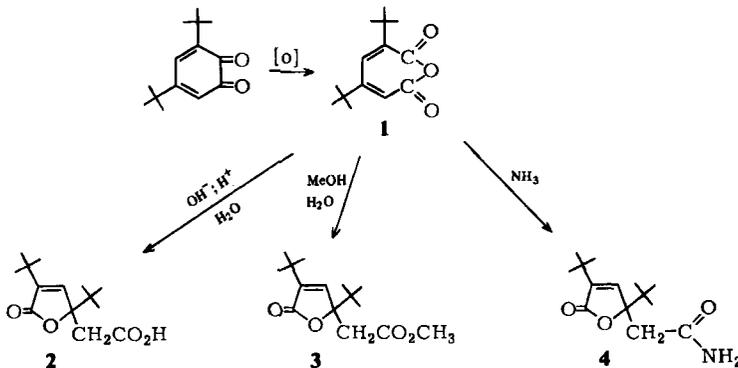
#### Preparation and Some Reactions of *cis,cis*-2,4-Di-*tert*-butylmuconic Anhydride

*cis,cis*-2,4-Di-*tert*-butylmuconic anhydride (**1**) was prepared by the Baeyer-Villiger reaction from 3,5-di-*tert*-butyl-*o*-benzoquinone with monoperphthalic acid in 76% yield. It is relatively stable against water and reacts with aqueous sodium hydroxide to give 2,4-di-*tert*-butyl-2,5-dihydro-5-oxo-2-furanacetic acid (**2**), with methanol to form the corresponding ester **3** and with dry ammonia to yield the corresponding amide **4**. All compounds were characterized spectroscopically.

Die oxidative Ringspaltung von Brenzcatechin und seinen Derivaten gewann in den letzten Jahren an Bedeutung. Besonders 3,5-Di-*tert*-butylbrenzcatechin trat als Modellschubstanz in den Vordergrund, da das sich daraus bildende Chinon wegen sterischer Hinderung der *tert*-Butylreste nicht zur Diels-Alder-Reaktion neigt.

Bei mechanistischen Untersuchungen der Autoxidation von 3,5-Di-*tert*-butylbrenzcatechin zu 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon<sup>1)</sup> und dessen Reaktion mit Wasserstoffperoxid<sup>2)</sup> wurde 2,4-Di-*tert*-butylmuconsäureanhydrid (**1**) als Zwischenprodukt in Betracht gezogen.

Wir haben **1** jetzt in einer Baeyer-Villiger-Oxidation von 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon mit Monoperphthalsäure in Benzol erhalten. Die Reaktion verlief schnell, verglichen mit anderen alkylsubstituierten *o*-Chinonen, wie z. B. 3,4-Dimethyl-*o*-benzochinon<sup>3)</sup>, und die Ausbeute liegt mit ca. 80% relativ hoch.



**1** läßt sich bei Feuchtigkeitsausschluß lange Zeit unverändert aufbewahren und ist relativ stabil gegenüber Wasser. Über Nacht in mit Wasser gesättigtem Ether stehengelassen oder mit Wasser

30 Minuten erhitzt, erbrachte keine Reaktion. Diese große Stabilität gegenüber Wasser ist wahrscheinlich den beiden großen, hydrophoben *tert*-Butylgruppen zuzuschreiben. Erhitzt man aber das Anhydrid **1** mit Wasser/Methanol (1:1) für kurze Zeit, so erhält man den Ester **3** der Lactoncarbonsäure **2**<sup>4)</sup>.

Mit wäßriger Natronlauge gibt **1** die Lactoncarbonsäure **2**<sup>4)</sup>, mit wasserfreiem Ammoniak das Amid **4** der Säure **2**.

Wir danken Prof. L. Markó für seine Unterstützung und sein Interesse.

## Experimenteller Teil

Verwendete Spektrometer: <sup>1</sup>H-NMR: Varian T-60, Tesla 80, IR: Specord 75 IR, UV: Specord UV-VIS (Carl Zeiss, Jena).

*cis,cis*-2,4-Di-*tert*-butylmuconsäureanhydrid (**1**): Zur Lösung von 4.0 g (22 mmol) Monoperphthalsäure<sup>5)</sup> in 180 ml Ether wurden bei 0°C (Eisbad) 4.32 g (19.6 mmol) 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon gegeben. Das Gemisch wurde bei 0°C gelegentlich geschüttelt. Die rote Farbe des sich auflösenden Chinons verschwand langsam. In ca. 1 h entstand eine farblose Lösung. Sie wurde noch 1 h bei Raumtemp. gehalten und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde zweimal mit je 100 ml Benzol extrahiert, und die vereinigten Filtrate wurden unter vermindertem Druck zur Trockne eingengt. Der kristalline Rückstand wurde mit kochendem Hexan ausgezogen. Beim Abkühlen dieser Lösung kristallisierte **1** in farblosen Prismen aus. Ausb. 3.5 g (76%); Schmp. 77°C.

IR (Nujol):  $\nu(\text{CO})$  1765 st, 1730 st (aufgespalten),  $\nu(\text{COC})$  1235  $\text{cm}^{-1}$ . — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.09$  (s, 9H), 1.21 (s, 9H), 6.11 (s, 1H), 6.41 (s, 1H). — UV (Hexan):  $\lambda_{\text{max}} = 248 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 5596$ ) breites Band.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$  (236.3) Ber. C 71.16 H 8.53 Gef. C 71.03 H 7.64

2,4-Di-*tert*-butyl-2,5-dihydro-5-oxo-2-furanessigsäure (**2**): 236 mg (1 mmol) **1** wurden mit 140 mg (3.5 mmol) Natriumhydroxid in 1.5 ml Wasser so lange erhitzt, bis sich die Ausgangsverbindung aufgelöst hatte. Die Lösung wurde auf Raumtemp. abgekühlt und mit 7 N HCl angesäuert, wobei sich **2** kristallin ausschied. Es wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 156 mg (62%), nicht optimiert. Schmp. (aus Hexan) 131–133°C (Lit.<sup>4)</sup> 133–136°C).

IR (Nujol):  $\nu(\text{CO})$  1740 st, 1695 st,  $\nu(\text{OH})$  3300–2700 w,  $\nu(\text{COO})$  1640  $\text{cm}^{-1}$ . — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.89$  (s, 9H), 1.14 (s, 9H), 2.67 (d,  $J = 14 \text{ Hz}$ , 1H), 2.90 (d,  $J = 14 \text{ Hz}$ , 1H), 6.87 (s, 1H), 8.63 (breites s, 1H). — UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 208.5 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 11600$ ).

2,4-Di-*tert*-butyl-2,5-dihydro-5-oxo-2-furanessigsäure-methylester (**3**): 184 mg (0.78 mmol) **1** wurden mit 15 ml Methanol/Wasser (1:1) 30 min unter Rückfluß erhitzt. Die klare Lösung wurde i. Vak. auf 10 ml eingengt, wobei sich **3** kristallin ausschied. Schmp. 65°C (Lit.<sup>4)</sup> 70–72°C), Ausb. 100 mg (48%), nicht optimiert.

IR (Nujol):  $\nu(\text{CO})$  1720 st, 1735  $\text{cm}^{-1}$ . — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.93$  (s, 9H), 1.19 (s, 9H), 2.70 (d,  $J = 14 \text{ Hz}$ , 1H), 2.91 (d,  $J = 14 \text{ Hz}$ , 1H), 3.51 (s, 3H), 6.93 (s, 1H). — UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 214 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 10930$ ).

2,4-Di-*tert*-butyl-2,5-dihydro-5-oxo-2-furanacetamid (**4**): In die Lösung von 160 mg (0.68 mmol) **1** in 25 ml Hexan wurde trockenes Ammoniak-Gas geleitet. Die klare Lösung wurde schnell trüb, und das entstandene **4** schied sich langsam kristallin aus, Schmp. 94–96°C, Ausb. 155 mg (90%).

IR (Nujol):  $\nu(\text{NH})$  3447 st, 3197 br,  $\nu(\text{CO})$  1727 st,  $\nu(\text{CONH}_2)$  1670  $\text{cm}^{-1}$ . — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.91$  (s, 9H), 1.15 (s, 9H), 2.56 (d,  $J = 13 \text{ Hz}$ , 1H), 2.84 (d,  $J = 13 \text{ Hz}$ , 1H), 5.88 (s, 2H), 6.99 (s, 1H). — UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}} = 205.5$  ( $\epsilon = 25000$ ), 280 nm (1053).

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NO}_3$  (253.3) Ber. C 66.37 H 9.15 N 5.53 Gef. C 66.35 H 9.10 N 5.50

## Literatur

- <sup>1)</sup> C. A. Tyson und A. E. Martell, *J. Phys. Chem.* **74**, 2601 (1970).
- <sup>2)</sup> G. Speier und Z. Tyeklár, *Chemikertagung*; 23.–26. August 1977, Debrecen, Vortragsreferate, S. 163.
- <sup>3)</sup> P. Bassard und P. Karrer, *Helv. Chim. Acta* **43**, 262 (1960).
- <sup>4)</sup> Erstmals dargestellt und charakterisiert von T. Matsuura, A. Nishinaga, N. Yoshimura, T. Arai, K. Omura, H. Matsushima, S. Kato und I. Saito, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1673.
- <sup>5)</sup> A. I. Vogel, *A Text-Book of Practical Organic Chemistry*, 3th Ed., pp. 810, Longmans, Green and Co, London 1956.

[261/78]

---