

## Thermische Umlagerung von Acetoxy-cyclohexadienonen 4. Mitt.<sup>1</sup>:

Die thermische Umlagerung von 2,2-Diacetoxy-cyclohexadienonen (o-Chinondiacetaten)

Von

E. Zbiral, O. Saiko und F. Wessely

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 20. Januar 1964)

An zwei Vertretern aus der Klasse der o-Chinondiacetate konnte gezeigt werden, daß bei der thermischen Beanspruchung in Übereinstimmung mit den bisherigen Befunden auch hier eine 1,3-Wanderung des Acetoxyrestes eintritt: Es entstehen Pyrogallol- bzw. Hydrochinon-derivate.

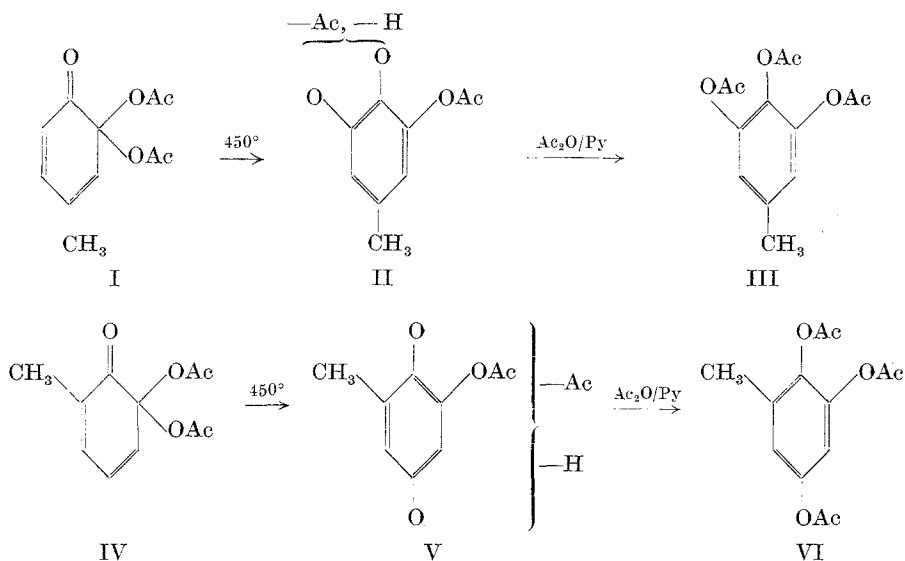
Die in den beiden ersten Mitteilungen<sup>2, 3</sup> aufgezeigte Gesetzmäßigkeit der 1,3-Wanderung der Acetoxyreste bei der thermischen Umlagerung von Acetoxy-cyclohexadienonen mit freien o- und/oder p-Stellungen haben wir durch die bei der thermischen Umlagerung 2,4,6-trisubstituierter Acetoxy-cyclohexadienone erhaltenen Ergebnisse<sup>1</sup> weiter bestätigt gefunden. Es ließ sich daher für die thermische Umlagerung der von uns schon früher beschriebenen 2,2-Diacetoxy-cyclohexadienone<sup>4</sup> die Entstehung von Pyrogallol- bzw. Hydroxyhydrochinonderivaten erwarten. Am Beispiel des 4-Methyl-2,2-diacetoxy-cyclohexadienons (I) und des 6-Methyl-2,2-diacetoxy-cyclohexadienons (IV) haben wir diese Erwartung bestätigt gefunden. Die thermische Umlagerung von I unter denselben Bedingungen, wie sie bei den 2-Acetoxy-cyclohexadienonen<sup>2, 3</sup> eingehalten worden waren, führte nach Acetylierung des nicht weiter charakterisierten, primär entstehenden Diacetylproduktes II mit 70%

<sup>1</sup> 3. Mitt.: s. voranstehende Arbeit, Mh. Chem. **95**, 512 (1964).

<sup>2</sup> E. Zbiral, F. Wessely und E. Lahrmann, Mh. Chem. **91**, 331 (1960).

<sup>3</sup> E. Zbiral, F. Wessely und J. Jörg, Mh. Chem. **92**, 654 (1961).

<sup>4</sup> F. Wessely, H. Budzikiewicz und W. Metlesics, Mh. Chem. **90**, 121 (1959) und die dort zit. frühere Literatur.



Ausbeute zum bekannten 5-Methylpyrogalloltriacetat<sup>5, 7</sup>. IV lieferte in der gleichen Weise das erwartete, ebenfalls bekannte 6-Methyl-hydroxyhydrochinontriacetat<sup>6, 7</sup> VI in einer Ausbeute von 30%. Die Entstehung der isolierten Umlagerungsprodukte entspricht voll und ganz dem früher<sup>2</sup> dargelegten, der *Claisen-Umlagerung* analogen Reaktionsschema einer 1,3-Umlagerung.

Die hier auffallend niedrigen Ausbeuten lassen sich wohl damit erklären, daß sowohl die 2,2-Diacetoxy-cyclohexadienone als auch die entstehenden Polyphenoldiacetate wahrscheinlich wesentlich thermolabiler sind als die bei der Umlagerung der Acetoxy-cyclohexadienone gewonnenen Brenzcatechin- bzw. Hydrochinonderivate, weil sie wesentlich weniger flüchtig sind. Es entstehen bei der Umlagerung in der Gasphase bei 450° relativ große Mengen Zersetzungsprodukte.

Die Versuchsbedingungen entsprachen den in den bisherigen Arbeiten<sup>1-3</sup> eingehaltenen.

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

<sup>6</sup> Y. Asahina und F. Fuzikawa, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 58 (1932).

<sup>7</sup> H. Budzikiewicz, W. Metlesics und F. Wessely, Mh. Chem. **91**, 117 (1960).