

BEMERKUNGEN ZU DER ARBEIT VON S. M. BLOOM:

"AN ACID STABLE CYCLOHEXADIENON"¹

H. Budzikiewicz

Organisch-chemisches Institut, Universität Wien

(Received 24 February 1960)

CYCLOHEXADIENONE vom Typus I und II lagern sich im allgemeinen unter dem Einfluss von Acetanhydrid/H⁺, Acetanhydrid/BF₃, verdünnten Säuren oder BF₃-Ätherat in die entsprechenden Phenole um. R₁ und R₂ in I und II kann hierbei Alkyl,^{2,3} Aryl,⁴ OH oder OCOCH₃^{5,6,7} usw. bedeuten. Für diese Umlagerungen wurde ein Mechanismus ausführlich diskutiert, der als ersten Schritt den Angriff einer Antibase (z.B. BF₃) oder eines Protons an den Carbonylsauerstoff annimmt.⁵⁻⁹ S.M. Bloom ist es nun kürzlich gelungen,¹ diesen Mechanismus durch Auffinden eines säurestabilen Cyclohexadienons (Vb) zu stützen. Vb lässt sich nämlich in konz. Schwefelsäure unter Ausbildung eines "delokalisierten Ions"¹ (VI) auflösen und aus dieser Lösung durch

¹ S.M. Bloom, Tetrahedron Letters 21, 7 (1959).

² M. Yanagita, A. Tahara and E. Ohki, J.Pharm.Soc.Japan 71, 1060 (1951).

³ E.N. Marvell and E. Magoon, J.Amer.Chem.Soc. 77, 2542 (1955).

⁴ E.Schinzel and F. Wessely, Monatsh.Chem. 86, 912 (1955).

⁵ F. Wessely and W. Metlesics, Monatsh.Chem. 85 637 (1954).

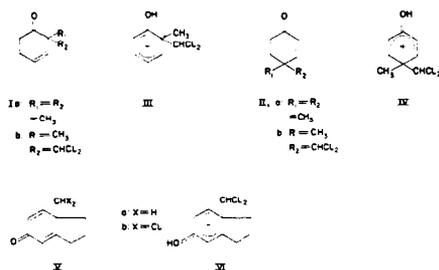
⁶ S. Goodwin and B. Witkop, J.Amer.Chem.Soc. 79, 179 (1957).

⁷ W. Metlesics, F. Wessely and H. Budzikiewicz, Tetrahedron 6, 345 (1959).

⁸ S.M. Bloom, J.Amer.Chem.Soc. 80, 6280 (1958).

⁹ H.Christol, R.Jacquier and M.Mousseron, Bull.Soc.Chim.Fr. 11 (1959).

Verdünnen mit Wasser wieder rückgewinnen.



Bloom¹ erklärt die Säurestabilität von Vb folgendermassen: Untersuchungen von Va haben ergeben¹⁰, dass eine Umlagerung durch Änderung der Anellierung des Fünferinges (zum Unterschied von grösseren Ringsystemen^{8,11,12}) nicht eintritt; es wandert vielmehr die anguläre Methylgruppe. Substituiert man nun diese so, dass die Bindung zum Kern schwerer zu lösen ist als bei einer CH_3 -Gruppe, dann kann keine Umlagerung eintreten. Dies ist bei Vb der Fall. Das heisst mit anderen Worten, Vb ist gegen Säuren stabil, weil der Fünfering wegen zu grosser Spannungen im transition state und die $CHCl_2$ -Gruppe wegen der zu festen C-C-Bindung nicht wandern kann.

Nach der Erklärung von Bloom müsste dann ein Cyclohexadienon, das am selben C-Atom eine $CHCl_2$ -Gruppe und einen wanderungsfähigen Rest, z.B. CH_3 -trägt, sich unter Säure-Katalyse umlagern lassen. Dies ist aber nicht der Fall:

IIa lässt sich in Acetanhydrid unter Zusatz katalytischer Mengen

¹⁰ S.M. Bloom, J.Amer.Chem.Soc. 81, 4728 (1959).

¹¹ R.B. Woodward and T. Singh, J.Amer.Chem.Soc. 72, 494 (1950).

¹² C.Djerassi and T.T.Grossnickle, J.Amer.Chem.Soc. 76, 1741 (1954).

Schwefelsäure in 3,4-Dimethylphenol umlagern.² IIb kann man jedoch ebenso wie Vb in konzentrierter Schwefelsäure auflösen und aus dieser Lösung durch Verdünnen mit Wasser in praktisch quantitativer Ausbeute wieder regenerieren. Das UV-Spektrum der schwefelsauren Lösung von IIb zeigt gegenüber einer äthanolischen Lösung von IIb eine ähnliche Verschiebung der Maxima wie Vb, die für die Ausbildung eines "delokalisierten Ions"¹ spricht. Dass IIb auch gegen verdünnte Säuren stabil ist, geht schon aus der Darstellungsmethode hervor, bei der das mit Schwefelsäure angesäuerte Reaktionsgemisch einer Wasserdampfdestillation unterworfen wird.¹³

In gleicher Weise lässt sich Ia^{3,14} in Acetanhydrid unter Zusatz katalytischer Mengen Schwefelsäure bei Zimmertemperatur glatt zu 2,3-Dimethylphenol umlagern.³ Bei Ib ist dies unter Einwirkung von Acetanhydrid und Schwefelsäure, Perchlorsäure oder Bortrifluorid-Ätherat trotz längerer Versuchsdauer und höherer Temperatur (50°) jedoch nicht gelungen. Es liess sich vielmehr auch hier immer nur unverändertes Ausgangsmaterial in guter Ausbeute zurückgewinnen. Das UV-Spektrum von Ib in konzentrierter Schwefelsäure zeigt ebenfalls eine Verschiebung der Maxima gegenüber einer Aufnahme in Äthanol.¹⁵ Es liegt also auch hier ein VI entsprechendes "delokalisiertes Ion" vor (III). Aus der schwefelsauren Lösung lässt sich das Ausgangsdienon wieder durch Verdünnen mit Wasser regenerieren. Die Stabilität von Ib gegen verdünnte Säuren beweist auch hier die Darstellungsweise, die analog IIb erfolgt.¹⁶

¹³ K.v. Auwers and G. Keil, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 35, 4207 (1902).

¹⁴ K. Alder, F.H. Flock and H. Lessenich, Chem.Ber. 90, 1709 (1957).

¹⁵ J. Derkosch and W. Kaltenecker, Monatsh.Chem. 88, 778 (1957).

¹⁶ K.v. Auwers and M. Hessenland, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 41, 1805 (1908).

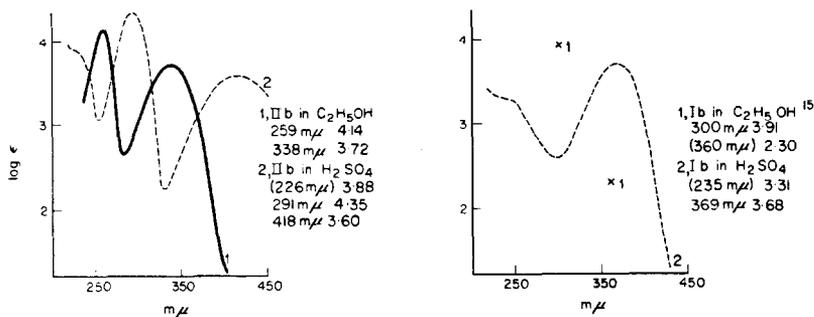
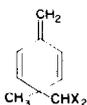


FIG. 1.

Aus diesem Ergebnis wäre zu folgern, dass die CHCl_2 -Gruppe imstande ist, die 1,2-Wanderung der Methylgruppe und vielleicht auch die anderer Gruppen zu verhindern und so die Umlagerung hintanzuhalten. Es dürfte also eine allgemeine Eigenschaft derartiger Verbindungen sein, dass sie der säurekatalysierten Dienon-Phenol-Umlagerung nicht unterliegen.



VII, a. X = H
b. X = Cl

Dies würde auch das Ergebnis von K. v. Auwers¹⁷ erklären, dass VIIa sich unter Einwirkung verdünnter Säuren leicht umlagert, VIIb hingegen unter diesen Bedingungen stabil ist. VIIb lässt sich erst durch heisse konzentrierte Schwefelsäure und nachfolgende Wasserdampfdestillation in 2,4-Dimethylbenz-

¹⁷ K. v. Auwers and K. Ziegler, Ann.Chem. 425, 243 (1921).

aldehyd überführen,¹⁸ eine Reaktion, die dadurch zu erklären wäre, dass die CHCl_2 -Gruppe primär zu einer CHO-Gruppe verseift wird und dann, nach Wegfall der "sperrenden" CHCl_2 -Gruppe, eine normale Dienon-Phenol-Umlagerung unter Methylwanderung erfolgt.

Dem Vorstand des Institutes, Herrn Prof. Dr. F. Wessely, möchte ich an dieser Stelle dafür danken, dass er mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.-

¹⁸ K.v. Auwers and M. Hessenland, Ann.Chem. 352, 284 (1906).