

REAKTION VON 2,6-DI-TERT.-BUTYL-p-BENZOCHINON MIT
DIAZOMETHAN

γ -TROPOLONE AUS TERT.-BUTYL-p-BENZOCHINONEN

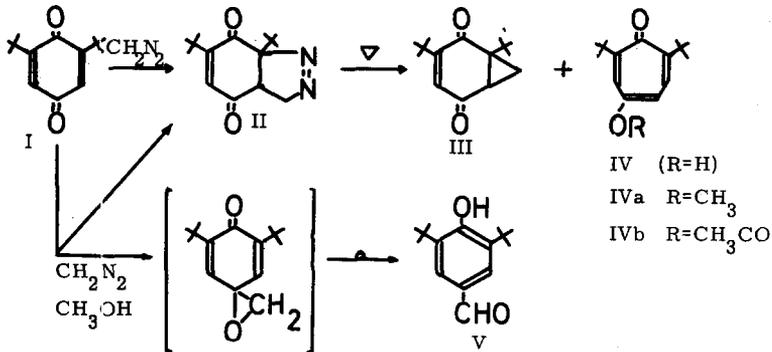
Wolfgang Rundel und Peter Kästner

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received 8 September 1965)

IM Gegensatz zum Durochinon (1) addiert 2,6-Di-tert.-butyl-p-benzo-
chinon I in ätherischer Lösung nur ein Molekül Diazomethan zu dem
in nahezu quantitativer Ausbeute anfallenden bemerkenswert stabilen
 Δ^1 -Pyrazolin II *) [gelbliche Kristalle aus siedendem Methanol (2),
IR: 1685/cm (C=O), 1560/cm (-N=N-), keine ν_{NH}], das bei 119 -
120°C unzersetzt schmilzt. Erst beim Erhitzen auf über 160°C in
Dekalin [kleine (!) Mengen auch in der Schmelze] verliert II in stür-
mischer Reaktion seinen Stickstoff, und man isoliert neben ca. 60%
1,3-Di-tert.-butyl-bicyclo-[4,1,0]-hepten-(3)-dion-(2,5) III [gut lös-
lich in Dekalin, Fp.: 103°C] ca. 35% d. Th. des durch Ringerweite-
rung und anschließende "Enolisierung" entstandenen Di-tert.-butyl- γ -
tropolons IV [in Dekalin schwer löslich, Fp.: 190°C, IR: 3220/cm
(st), 1615/cm (m), 1590/cm (m), 1565/cm (st)]:

*) Die inverse Anordnung des Pyrazolinringes wird vom NMR-
Spektrum ausgeschlossen.
Von allen Verbindungen wurden befriedigende Analysen
erhalten.



UV-Bestrahlung von II (Hg-Hochdruckbrenner Q 81 der Quarzlampen-Gesellschaft mbH, Hanau) in Benzol oder Cyclohexan liefert nur III in guter Ausbeute.

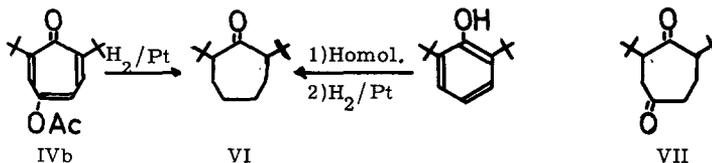
In Anwesenheit von Methanol reagiert I auch an der sterisch nicht gehinderten Carbonylgruppe mit Diazomethan, wie die Isolierung von ca. 30% 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzaldehyd V neben II aus solchen Ansätzen beweist.

2,5-Di-tert.-butyl-p-benzochinon ergibt nach orientierenden Versuchen mit stöchiometrischen Mengen Diazomethan ein II entsprechendes Pyrazolin und die analogen Folgeprodukte. Überschüssiges Diazomethan führt jedoch zu einem Dipyrazolin (Δ^1).

IV reagiert mit Diazomethan sehr leicht zum Methyläther IVa (Fp.: 61 - 62°C, IR: 1625/cm, 1600/cm, keine ν_{OH}) und mit Acetanhydrid zum Acetat IVb (Fp.: 72 - 73°C, IR: 1760/cm, 1630/cm, 1610/cm).

Beweisend für die Konstitution von IV ist die Hydrierung des Acetats IVb mit PtO₂ in Äthylacetat. Sie führt ganz überwiegend zum 2,7-Di-tert.-butyl-suberon VI (Fp.: 29°C nach präparativer Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan + 5% Äthylacetat; Kp._{0,1}: 71 - 73°C), das auch durch Homologisierung von 2,6-Di-tert.-butylphenol mit CH₂Cl₂/CH₃Li (3) und anschließende Hydrierung des Tropons gewonnen wurde.

Pd/CaCO₃ hydriert IV in Methanol zum Di-tert.-butyl-cycloheptan-1,4-dion VII (Fp.: 84 - 85°C, mono-Dinitrophenylhydrazon Fp.: 171 - 172°C). LiAlH₄ in Äther führt IV in ein Di-tert.-butyl-cycloheptatrien über.



Die Einwirkung von Säuren und Basen auf II führt unter Isobutylen-
abspaltung stets zu stickstoffhaltigen Produkten, mit deren Bearbei-
tung wir noch beschäftigt sind.

Wir danken Herrn Professor Dr. Eugen Müller herzlich für die Ermög-
lichung dieser Versuche und für viele nützliche Hinweise.

Literatur

- (1) W. C. Howell, M. Ktenas und J. M. MacDonald, Tetrahedron Letters
No. 26, 1719 (1964).
- (2) vgl. dagegen z. B. F. D. Dean und P. G. Jones, J. chem. Soc.
[London] 1964, 411.
- (3) G. L. Closs und L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. 83, 599 (1961).