

ZUR KENNTNIS DES CHINOIDEN ZUSTANDES, XII ¹

SÄUREKATALYSIERTE FRAGMENTIERUNGEN CHINOLIDER VERBINDUNGEN

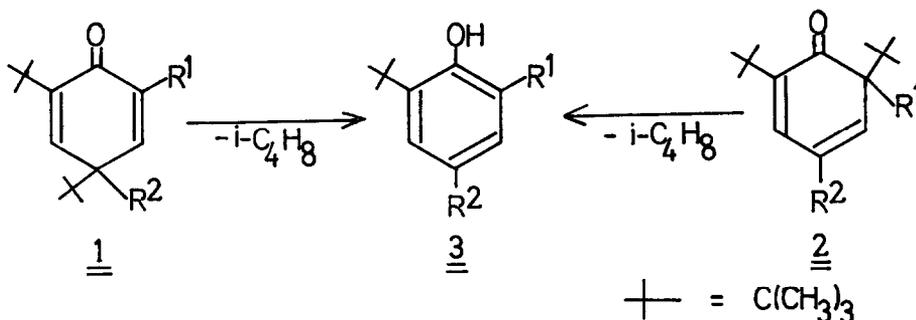
Anton Rieker und Norbert Zeller

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 21 August 1968; received in UK for publication 28 August 1968)

Para- und ortho-Cyclohexadienone (1 bzw. 2), die am Chinolzentrum tert.-Butylgruppen tragen, lassen sich über die entsprechenden Phenoxyradikale oder direkt aus den Phenolen bequem darstellen ². Durch Ablösung der chinolid gebundenen tert.-Butylgruppe als Isobutylene sollte man in einfacher Weise zu den Phenolen 3 gelangen.

Reaktionsschema 1:



Tatsächlich erhält man letztere, wenn man die Cyclohexadienone entweder direkt oder in Lösung unter dem katalytischen Einfluß von Säuren erhitzt ³. Dabei treten häufig zusätzliche, unerwünschte Umlagerungen auf ^{3b}.

Besser trägt man 3 - 7 mMol der Chinolderivate 1 oder 2 bei Temperaturen zwischen -15 und +20°C direkt in 3 - 5 ml Trifluoressigsäure ein und läßt das Reaktionsgemisch stehen. Dabei kristallisiert in manchen Fällen schon nach wenigen Minuten das gewünschte Phenol aus. Schwerlösliche Cyclohexadienone werden als Aufschlammungen in der Säure einige Tage

Tabelle: Fragmentierung der Cyclohexadienone in Trifluoressigsäure

Cyclohexadienon	Phenol	Substituenten in <u>3</u> R ¹ R ²	Reakt. - Temp. [°C]	Ausb. an <u>3</u> [%]	Schmp. von <u>3</u> [°C]	Lit. -Zitat für <u>3</u>
a: C(CH ₃) ₃ NO ₂	<u>3a</u>	C(CH ₃) ₃ NO ₂	20	92 a)	152-153	4
b: C(CH ₃) ₃ OH	<u>3b</u>	C(CH ₃) ₃ OH	0	100	113-114	5, 6
c: C(CH ₃) ₃	<u>3c</u>	C(CH ₃) ₃ OH	0	49 b)	113-114	5
d: C(CH ₃) ₃ OCH ₃	<u>3d</u>	C(CH ₃) ₃ OCH ₃	20	92	103-103.5	5
e: C(CH ₃) ₃ OC ₆ Cl ₅	<u>3e</u>	C(CH ₃) ₃ OC ₆ Cl ₅	0	68	172-173	2c
f: C(CH ₃) ₃	<u>3f</u>	C(CH ₃) ₃	0	39	112-114	c)
g: C(CH ₃) ₃ OC ₆ Cl ₃ (CH ₃) ₂ 2. 4. 6. 3. 5	<u>3g</u>	C(CH ₃) ₃ OC ₆ Cl ₃ (CH ₃) ₂ 2. 4. 6. 3. 5	0	37-43	165.5-166.5	3b
h: OC ₆ Cl ₅ OC ₆ Cl ₅	<u>3h</u>	OC ₆ Cl ₅ OC ₆ Cl ₅	20	99	236-237.5	3b

\underline{i} : C_6H_5	NO_2	$\underline{3i}$	C_6H_5	NO_2	0	73	131-133	c)
\underline{j} : $C(CH_3)_3$	Br	$\underline{3j}$	Br	$C(CH_3)_3$	9-15	100	56-57	7
\underline{k} : Br	NO_2	$\underline{3k}$	Br	NO_2	0	100	80-81	8
\underline{l} : Br	CN	$\underline{3l}$	Br	CN	20 ^{d)}	79	113-114	2b
\underline{m} : OC_6Cl_5	$CO-C_6H_5$	$\underline{3m}$	OC_6Cl_5	$CO-C_6H_5$	20	100	174-176	9
\underline{n} : CH_3	$C(CH_3)_3$	$\underline{3n}$	CH_3	$C(CH_3)_3$	20	80	51	10

Bei 72° findet man neben $\underline{3a}$ (29% d. Th.) das isomere ortho-Nitrophenol, $\underline{4}$ und 3.5-Di-tert.-butylchinon-(1.2). Ausserdem entweicht bei der Reaktion NO.

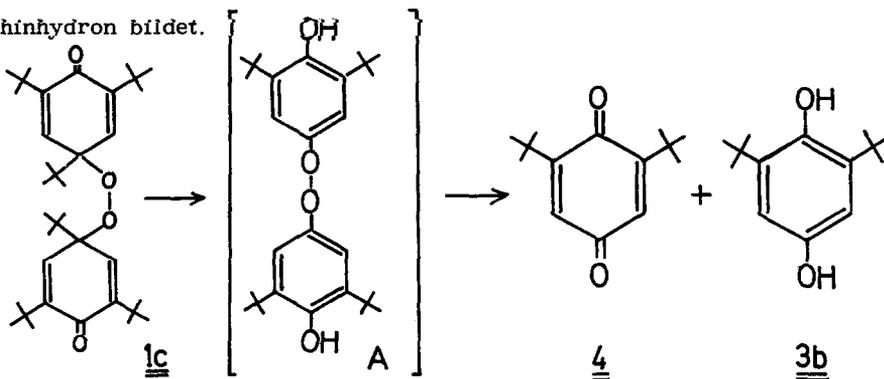
Daneben entstehen 50% $\underline{4}$: aus dem Reaktionsgemisch kristallisiert praktisch quantitativ das schwarzbraune Chinhydron.

Die analytischen und spektroskopischen Daten stimmen mit der angenommenen Struktur überein.

Daneben werden 7% 2-Brom-6-tert.-butyl-4-(N-tert.-butyl-carbamoyl)-phenol, Schmp. 146-147° (aus Benzol/Petroläther), erhalten.

bei 0° aufbewahrt. Aus den in der Tabelle angeführten Dienonen erhält man in guten Ausbeuten im allgemeinen die nach dem Reaktionsschema 1 zu erwartenden Phenole. Lediglich bei 1j muß der Fragmentierung eine Umlagerung des Broms aus der para- in die ortho-Stellung vorangegangen sein.

Eine weitere Besonderheit tritt bei dem Peroxid 1c auf. Erwartungsgemäß ist das bei der Fragmentierung von Isobutylen entstehende aromatische Peroxid A nicht beständig. Es disproportioniert zum entsprechenden Chinon 4 und Hydrochinon 3b, woraus sich ein schwarzbraunes Chinhydron bildet.



Literaturverzeichnis

- 1 XI. Mitt.: A. Rieker, N. Zeller und H. Kessler, in Vorbereitung.
- 2a E. Müller, K. Ley und G. Schlechte, Chem. Ber. 90, 2660 (1957).
- b E. Müller, A. Rieker, K. Ley, R. Mayer und K. Scheffler, Chem. Ber. 92, 2278 (1959).
- c E. Müller, A. Rieker und A. Schick, Liebigs Ann. Chem. 673, 40 (1964).
- d H. D. Becker, J. org. Chemistry 29, 3068 (1964).
- 3a T. Matsuura und H. J. Cahnmann, J. Amer. chem. Soc. 82, 2055 (1960);
A. Rieker, Habilitationsschrift, Universität Tübingen, 1967.
- b N. Zeller, Dissertation, Universität Tübingen, 1968.
- 4 A. Rieker, K. Scheffler, R. Mayer, B. Narr und E. Müller, Liebigs Ann. Chem. 693, 10 (1966).
- 5 E. Müller und K. Ley, Chem. Ber. 88, 601 (1955).
- 6 Die Synthese von 3b aus 1b wurde auch von E. R. Altwicker durchgeführt; Privatmitteilung vom 19. 7. 1968.
- 7 E. Müller, K. Ley und W. Kiedaisch, Chem. Ber. 87, 1605 (1954).
- 8 J. C. Brown, G. Eglinton und M. Martin-Smith, Spectrochim. Acta 18, 1593 (1962).
- 9 A. Rieker, Chem. Ber. 98, 715 (1965).
- 10 A. Rieker und G. Henes, Tetrahedron Letters, 3775 (1968).