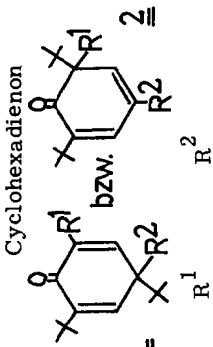
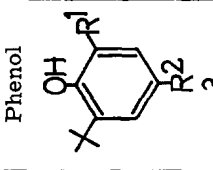
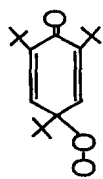
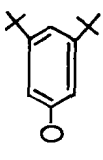
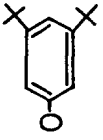


Tabelle: Fragmentierung der Cyclohexadienone in Trifluoressigsäure

Cyclohexadienon  R^1 R^2 X bzw. R^1 R^2 X 2	Phenol  3a 3b 3c 3d 3e 3f 3g 3h	Substituenten R^1 in 3 R^2	Reakt. - Temp. [°C]	Ausb. an 3 [%]	Schmp. von 3 [°C]	Lit. -Zitat für 3
a: $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ NO_2	3a	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ NO_2	20	92 a)	152-153	4
b: $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ OH	3b	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ OH	0	100	113-114	5, 6
c: $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 	3c	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ OH	0	49 b)	113-114	5
d: $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ OCH_3	3d	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ OCH_3	20	92	103-103.5	5
e: $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ OC_6Cl_5	3e	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ OC_6Cl_5	0	68	172-173	2c
f: $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 	3f	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 	0	39	112-114	c)
g: $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\text{OC}_6\text{Cl}_3(\text{CH}_3)_2$ 2. 4. 6. 3. 5	3g	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\text{OC}_6\text{Cl}_3(\text{CH}_3)_2$ 2. 4. 6. 3. 5	0	37-43	165.5-166.5	3b
h: OC_6Cl_5 OC_6Cl_5	3h	OC_6Cl_5 OC_6Cl_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.

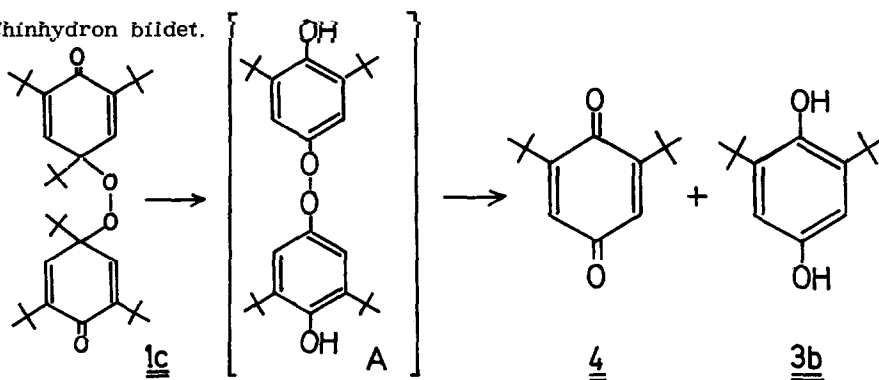
Daneben entstehen 50% $\underline{4}$; aus dem Reaktionsgemisch kristallisiert praktisch quantitativ das schwarzbraune Chinhydron.

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).