

ergibt Sublimation (Hochvakuum; 60–80°C) 405 mg (84% Ausbeute) analysenreines (3): Kristallisiert aus organischen Lösungsmitteln in hellgelben Nadeln; in festem Zustand beständig, in Lösung licht- und luftempfindlich.

Ein gegangen am 2. Juli 1973 [Z 872]

Neue Aspekte zur Fries-Umlagerung^{[1][**]}

Von Franz Effenberger, Herbert Klenk und Peter Ludwig Reiter^[*]

Herrn Professor Karl Winnacker zum 70. Geburtstag gewidmet

Auch in den neuesten Arbeiten wird davon ausgegangen, daß die Fries-Umlagerung von im Kern nicht substituierten Phenylestern wie (1), R=R'=H, zu o- und/oder p-Hydroxyaryl-ketonen (Acylphenolen) irreversibel ist^[2]. Für 4-Acyl-3-alkylphenole hatten Rosenmund und Schnurr^[3] sowie Miquel et al.^[4] eine Umkehr der Fries-Umlagerung festgestellt, während Cullinane und Edwards^[5] behaupten, daß die Fries-Umlagerung auch in diesem Fall irreversibel ist.

Wir hatten früher gefunden, daß die Acylierung von Aromaten mit Carbonsäurechloriden oder -anhydriden und katalytischen Mengen Trifluormethansulfinsäure (TFMS) möglich ist^[6]. Da der Kernacylierung von Phenolen große praktische Bedeutung zukommt, haben wir untersucht, ob die Fries-Umlagerung, die üblicherweise mit molaren Mengen AlCl₃ durchgeführt wird, auch mit katalytischen Mengen TFMS möglich ist.

Erhitzt man in zugeschmolzenen Ampullen Lösungen von Phenylbenzoaten (1) in wasserfreiem Tetrachloräthan unter Zusatz von ca. 2 Mol.-% TFMS 24 h auf 170°C, so werden neben den eingesetzten Estern (1) o-Hydroxyaryl-ketone (2), Phenole (3) und Zersetzungprodukte erhalten (Tabelle 1).

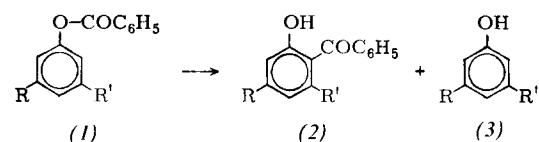


Tabelle 1. Fries-Umlagerung von Phenylbenzoaten (1) mit katalytischen Mengen Trifluormethansulfinsäure.

Ausgangs-material	R	R'	Produkte [%] [a]			
			(1)	(2) [b]	(3)	Zers.-Prod.
(1a)	H	H	48	39	5	8
(1b)	H	NO ₂	100	—	—	—
(1c)	H	CH ₃	40	49	11	—
(1d)	H	CH ₃ O	7	78	—	15
(1e)	CH ₃	CH ₃	100	—	—	—

[a] Ausbeuten aus mehreren Parallelversuchen gaschromatographisch ermittelt (Gaschromatograph Varian Serie 1200).

[b] p-Hydroxyaryl-ketone entstehen – wenn überhaupt – in Ausbeuten bis maximal 2%.

Bei präparativen Ansätzen (z. B. 0.1 mol (1a), 0.02 ml TFMS in 100 ml wasserfreiem Tetrachloräthan) sind die

[*] Prof. Dr. F. Effenberger, Dipl.-Chem. H. Klenk und Dipl.-Chem. P. L. Reiter
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart, Pfaffenwaldring 55

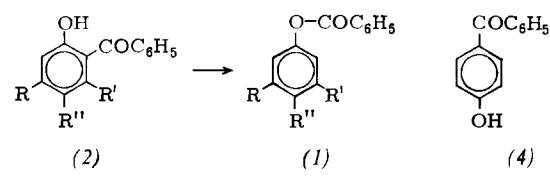
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Ausbeuten innerhalb der Fehlergrenzen mit denen in Tabelle 1 vergleichbar. Der Fries-Verschiebung mit TFMS unterliegen auch die Phenylester aliphatischer Carbonsäuren.

Die Ergebnisse zeigen, daß besonders Elektronendonoren an C-3 des Phenols die TFMS-katalysierte Umlagerung begünstigen: aus (1d) erhielten wir in 78-proz. Ausbeute (2d), während (1b) unverändert bleibt. Es war deshalb überraschend, daß (1e) nicht umlagert wird, obwohl die Methylgruppen an C-3 und C-5 eine Kernacylierung begünstigen sollten. Eine Erklärung für diesen Befund sehen wir in der Reversibilität der Fries-Umlagerung.

Zur Prüfung dieser Hypothese haben wir einige o-Hydroxyaryl-ketone (2) unter den oben angegebenen Bedingungen mit TFMS erhitzt. Die Ergebnisse dieser Versuche bestätigen die Annahme der Reversibilität der Fries-Umlagerung (Tabelle 2).

Tabelle 2. Retro-Fries-Umlagerung von o-Hydroxyaryl-ketonen (2) mit katalytischen Mengen Trifluormethansulfinsäure.



Ausgangs-material	R	R'	R''	Produkte [%] [a]	
				(2)	(1)
(2a)	H	H	H	75	25
(2e)	CH ₃	CH ₃	H	—	90
(2f)	H	H	CH ₃	47	53
(4)				(4), 23 (2a), 40	(1a), 40 (2a), 9
					28

[a] Vgl. Fußnote [a] in Tabelle 1.

Die Produktverteilung bei der Fries- und Retro-Fries-Umlagerung (Tabelle 1 bzw. 2) ist qualitativ zwar vergleichbar, genügt jedoch nicht den Kriterien eines reversibel einstellbaren Gleichgewichts, so daß weitere Arbeiten notwendig sind.

Die bisherigen Ansichten zum Mechanismus der Fries-Umlagerung müssen nach den vorliegenden Ergebnissen, die die Reversibilität dieser Umlagerung beweisen, angezweifelt werden, zumal wir auch bei Verwendung typischer Friedel-Crafts-Katalysatoren wie Eisen(III)-chlorid Retro-Fries-Umlagerung gefunden haben.

Aus den bisherigen Ergebnissen schließen wir, daß die Produktbildung bei der säurekatalysierten Fries-Umlagerung in vielen Fällen thermodynamisch kontrolliert ist. Phenylester und Hydroxyaryl-ketone sind offensichtlich von vergleichbarer Stabilität und liegen deshalb nebeneinander vor. Bei einer sterischen Hinderung wie in (2e) verschiebt sich die Produktverteilung dagegen zugunsten des sterisch ungehinderten Esters (Tabelle 2).

[1] Zur elektrophilen Aromatenubstitution, 8. Mitteilung. – 7. Mitteilung: F. Effenberger u. H. Klenk, Chem. Ber., im Druck.

[2] M. J. S. Dewar u. L. S. Hart, Tetrahedron 26, 973 (1970).

[3] K. W. Rosenmund u. W. Schnurr, Liebigs Ann. Chem. 460, 56 (1928).

[4] J. F. Miquel, P. Miller u. Nh. Ph. Buu-Hoi, Bull. Soc. Chim. Fr. 1965, 633.

[5] N. M. Cullinane u. B. F. R. Edwards, J. Chem. Soc. 1958, 434.

[6] F. Effenberger u. G. Epple, Angew. Chem. 84, 295 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 300 (1972).

Die praktisch ausschließliche *ortho*-Umlagerung stützt ebenfalls die Annahme der thermodynamischen Kontrolle, da bei *o*- im Gegensatz zu *p*-Hydroxyaryl-ketonen eine intramolekulare Wasserstoffbrücken-Stabilisierung anzunehmen ist.

Eingegangen am 24. Juli 1973 [Z 882]

Nachweis von freiem Cyclobutadien bei der Oxidation eines Cyclobutadien-tricarbonyleisen-Komplexes

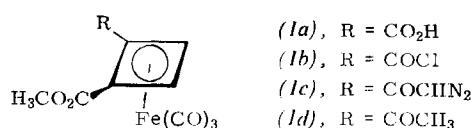
Von E. K. G. Schmidt^[*]

Herrn Professor Karl Winnacker zum 70. Geburtstag gewidmet

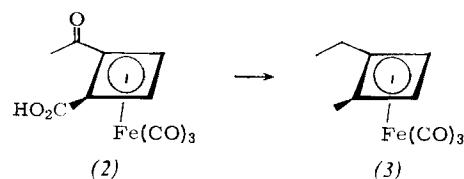
Neuere Arbeiten haben gezeigt, daß unsubstituiertes Cyclobutadien nur unter extremen Bedingungen (z. B. Edelgasmatrix bei 8°K) eine endliche Lebensdauer hat^[11]. Dagegen wurde das Molekül bei einer Reihe von Reaktionen als Intermediärprodukt postuliert^[2a], dem noch bei Raumtemperatur eine erstaunliche Selektionsfähigkeit bei Cycloadditionen zukommen soll^[2b].

Wir haben geprüft, ob bei der oxidativen Darstellung aus dem Tricarbonyleisen-Komplex^[3] tatsächlich freies Cyclobutadien auftritt, oder ob ein noch komplexiertes Molekül die beobachteten Additionen an Olefine eingehet. – Frühere Versuche hatten nicht zu eindeutigen Ergebnissen geführt^[4]. Wenn die Reaktion eines optisch aktiven Cyclobutadien-Komplexes über freies Cyclobutadien führt, sind racemische, anderenfalls optisch aktive Produkte zu erwarten.

Als Modellverbindung haben wir optisch aktives 1-Äthyl-2-methylcyclobutadien-tricarbonyleisen (3) auf folgendem Wege synthetisiert: Reaktion des Halbesters (1a)^[5] mit Oxalylchlorid/Pyridin führte zu (1b), das mit Diazomethan zum Diazoketon (1c) reagierte. Umsetzung von (1c) mit HJ in Essigsäure lieferte (1d) in insgesamt 72-proz.



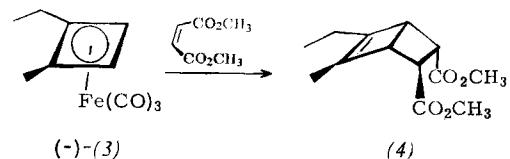
Ausbeute^[6]. (1d) wurde zur Säure (2) verseift, die mit $\text{B}_2\text{H}_6/\text{BF}_3$ in THF in 95-proz. Ausbeute zu racemischem (3) reduziert werden konnte^[7].



Durch Racematspaltung mit Chinin wurde optisch aktives $(-)(2)$, $[\alpha]_{578}^{24} = -102^\circ$ (Äthanol), zugänglich. Verestierung mit Diazomethan lieferte $(-)(1d)$, $[\alpha]_{578}^{24} = -280^\circ$ (Benzol), dessen optische Reinheit ($>99\%$) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch mit Hilfe eines chiralen Europium-Komplexes^[18] bestimmt wurde. Durch Reduktion von $(-)(2)$ wurde

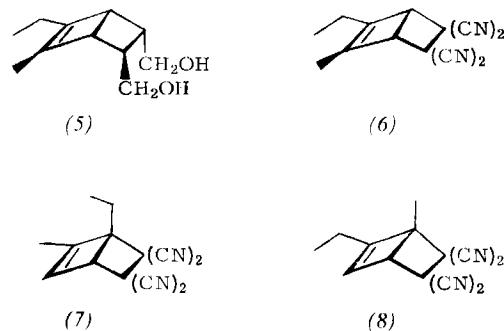
(-)-(3), $[\alpha]_{5,8}^{24} = -20.5^\circ$ (CCl₄), erhalten, dessen optische Reinheit gleich hoch sein sollte⁹¹.

Bei der Oxidation von $(-)$ -(3) bei 0°C in Methanol mit Cer(IV)-ammoniumnitrat in Gegenwart von Maleinsäure-dimethylester (37-facher Überschuß) wurde als einziges Addukt der Diester (4) gefunden (40%)^[10]. Eine 40-proz.



benzolische Lösung des Adduktes in einer 10-cm-Küvette zeigte innerhalb der Meßgenauigkeit des Polarimeters ($\pm 0.003^\circ$) bei 578 und bei 435 nm keine Drehung. Die Vermutung, daß (4) in racemischer Form vorlag, konnte überzeugend bestätigt werden: Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war durch Zugabe des Verschiebungsreagens^[8] eine Aufspaltung enantiotoper Signale (Estermethyl-, allylische Methyl- und Äthylgruppe) im Verhältnis 1:1 (Meßgenauigkeit $\pm 7\%$) zu beobachten.

Bei oxidativem Abbau von $(-)(3)$ in Gegenwart des reaktiveren Dienophils Maleinsäureanhydrid (doppelte Menge) bildete sich wiederum nur ein Addukt, das mit LiAlH_4 zum Diol (5) reduziert wurde [40% bezogen auf $(-)(3)$ ^[10]]. Nach den schon auf (4) angewandten Kriterien war auch dieser Alkohol racemisch. Selbst mit dem hochreaktiven Dienophil Tetracyanäthylen erhielten wir die optisch inaktiven Addukte (6), (7) und (8) [50% bezogen auf $(-)(3)$], unter denen das Bicyclohexen (6), das beide Alkylgruppen an der Doppelbindung trägt, bevorzugt gebildet wurde^[11]. Die mit den weniger reaktiven Dienophilen beobachtete Regiospezifität der Diels-Alder-Reaktion geht also hier verloren^[12].



Die Bildung racemischer Addukte aus dem optisch reinen Tricarbonyleisen-Komplex beweist das Auftreten von freiem Cyclobutadien. Während der Anlagerung des Dienophils sind mögliche restliche Bindungen des Cyclobutadiens zum Eisen oder zum Lösungsmittel offenbar zu schwach, um die ursprünglich chirale Umgebung des Komplexes aufrechtzuerhalten.

Eingegangen am 25. Juni 1973 [Z 875]

[*] Dr. E. K. G. Schmidt
Abteilung für Chemie der Universität
4630 Bochum, Postfach 2148

[1] O. L. Chapman, D. DeLaCruz, R. Roth u. J. Pacansky, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 1337 (1973); O. L. Chapman, C. L. McIntosh u. J. Pacansky, *ibid.* 95, 616 (1973); A. Krantz, C. Y. Lin u. M. D. Newton, *ibid.* 95, 2744 (1973), und dort zit. Lit.; S. Masamune, M. Suda, H. Ona u. L. M. Leichter, *J. C. S. Chem. Commun.* 1972, 1268.

[2] a) *J. Font, S. C. Barton u. O. P. Strausz, Chem. Commun. 1970, 499; R. Criegee u. R. Huber, Chem. Ber. 103, 1862 (1970); M. F. Semmelhack u. R. J. DeFranco, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8838 (1972); b) L. Watz, J. D. Fitzpatrick u. R. Pettit, ibid. 88, 623 (1966); E. K. G. Schmidt, L. Bremer u. R. Pettit, ibid. 92, 3240 (1970), und dort zit. Lit.*