

56. Einwirkung von Bortrichlorid auf Aryl-allyl-äther; meta-Umlagerung von Mesityl-allyl-äther

von P. Fahrni, A. Habich und H. Schmid

(10. XII. 59)

Die Umwandlung von Aryl-allyl-äthern in C-Allylphenole lässt sich nicht nur durch Erhitzen (CLAISEN-Umlagerung), sondern vereinzelt Beobachtungen nach auch durch LEWIS-Säuren bei tieferen Temperaturen erzielen. Guajakol-allyläther gibt mit $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ bei 76° 38% Eugenol neben Guajakol, 6-Allyleugenol und dem Allyläther von Allylguajakol oder Eugenol¹⁾. Guajakol-crotyläther liefert mit Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther neben Spaltprodukten 23% 6-(α -Methylallyl)-guajakol²⁾, und Phenyl-allyl-äther mit Aluminiumbromid in Chlorbenzol bei 20° 1-p-Chlorphenyl-1-o-hydroxyphenyl-propan über 2-Allylphenol als Zwischenprodukt³⁾. Derselbe Äther wird mit BCl_3 bei tiefen Temperaturen in 73-proz. Ausbeute in Tri-o-allylphenyl-boronat bzw. nach Methanolyse in o-Allylphenol umgewandelt⁴⁾.

Wir haben die Reaktion von BCl_3 mit Aryl-allyl-äthern näher untersucht. In die flüssigen oder in geeigneten Lösungsmitteln gelösten Äther hat man einen N_2 - BCl_3 -Strom bei 0 – 25° eingeleitet. Der N_2 - BCl_3 -Strom wurde so bemessen, dass bei annähernd konstanter Badtemperatur die Temperatur des Reaktionsgemisches um höchstens 5 – 7° anstieg. Nach dem Abfall der Reaktionstemperatur auf die Badtemperatur, in Tab. 1 als «Reaktionszeit» angeführt, wurde das Einleiten von N_2 - BCl_3 noch einige Zeit fortgesetzt. Anschliessend wurden die gebildeten Borsäureester durch Methanolyse oder Hydrolyse zerlegt. Nach der üblichen Aufarbeitung hat man die Reaktionsprodukte gas-chromatographisch und IR.-spektroskopisch analysiert. Die Resultate sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Bildungsweise der verschiedenen phenolischen Produkte, die unter den angewandten Versuchsbedingungen gegen BCl_3 weitgehend stabil sind⁵⁾, lässt sich am besten an Hand des nachfolgend vorgeschlagenen, vereinfachten Reaktionsschemas (Tab. 2) diskutieren. Die aus intramolekularen Umlagerungen resultierenden Stoffe sind unter a), die auf inter- und intramolekulare Prozesse zurückzuführenden Verbindungen unter b) und c) aufgeführt. Über die Natur des allylierenden Agens bei b) und c) (Allylchlorid oder Allyl-Ion) lassen sich z. Zt. keine Aussagen machen.

Das im Experiment Nr. 1 als Hauptprodukt anfallende 2-Allylphenol entsteht ganz überwiegend durch intramolekulare Umlagerung (1), gefolgt von rascher Enolisierung des o-Dienon-Zwischenproduktes, und nicht nach (4) $\rightarrow$ (5): Phenol erleidet in der Regel bevorzugte elektrophile Substitution an der p-Stellung; man

¹⁾ L. YA. BRYUSOVA & M. L. IOFFE, *Ž. obšč. Chim.* (U.S.S.R.) **11**, 722 (1941); *Chem. Abstr.* **36**, 430³ (1942).

²⁾ R. I. MELTZER & J. A. KING, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 1355 (1953).

³⁾ J. C. PETROPOULOS & D. S. TARBELL, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 1249 (1952).

⁴⁾ W. GERRARD, M. F. LAPPERT & H. B. SILVER, *Proc. chem. Soc.* **1957**, 19.

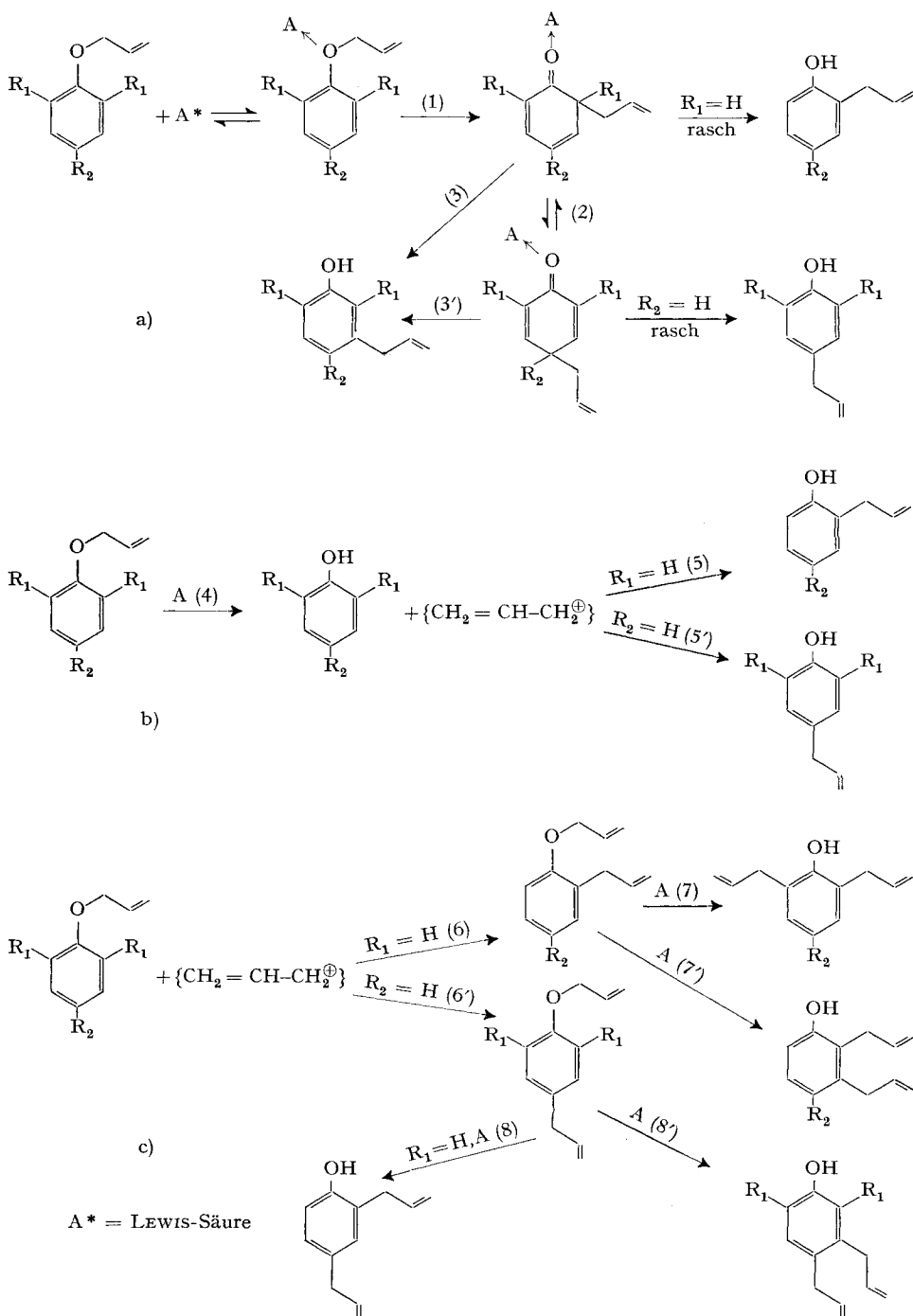
⁵⁾ Z. B. werden nach 30–60 Min. Behandlung der flüssigen Substanzen mit BCl_3 bei 10° 2-Allyl-4-methyl-phenol zu 97,2%, 3-Allylmesitol zu 94,9% und ein Gemisch von 3-Allyl- und 4-Allyl-2,6-dimethyl-phenol im Verhältnis $1:1,8 \pm 0,1$ zu 89,4%, im Verhältnis $1:1,9 \pm 0,1$, zurückgewonnen; der Rest des eingesetzten Materials stellte hochsiedende Produkte dar.

Tabelle 1. Umlagerung von Aryl-allyl-äthern mit $\text{BCl}_3^a)$

<chem>c1ccc(cc1)OCC=C</chem>									
Nr.	Bedingungen	„Reaktionszeit“ (min)	Phenol	2-Allylphenol	4-Allylphenol	2,6-Diallylphenol	2,4-Diallylphenol	unbek. Produkte	Totalausbeute ^{b)}
1	0°; Substanz	22	> 4,6	50,5	2,1	6,4	10,5	Spuren	> 14,1
2	10°; 20 × C ₆ H ₅ Cl	15	~ 0,2	82,5	n.n	~ 0,2		n.n	83
3	10°; 40 × C ₆ H ₅ Cl	23	n.n	90,8	n.n	n.n		n.n	90,8
<chem>Cc1ccc(cc1)OCC=C</chem>									
Nr.			p-Kresol	2-Allyl-4-methylphenol	2,6-Diallyl-4-methylphenol	2,3-Diallyl-4-methylphenol (?)	Totalausbeute		
4	25°; Substanz	20	9,9	72,5	8,6	n.n	91,0		
5	7°; Substanz	> 60	15,4	56,4	11,0	5,9	88,7		
6	10°; 40 × C ₆ H ₅ Cl	10	Spuren	91,0	Spuren	n.n	91,0		
<chem>Cc1ccccc1OCC=C</chem>									
Nr.			2,6-Dimethylphenol	2,6-Dimethyl-4-allylphenol	2,6-Dimethyl-3-allylphenol	2,6-Dimethyl-3,4-diallylphenol (?)	Totalausbeute		
7	13°; Substanz	24	10,8	55,8	26,4	4,2	97,2		
8	10°; Substanz	140	17,2	56,0	16,4	6,4	96,0		
9	10°; 20 × C ₆ H ₅ Cl	10	2,8	68,0	27,5	n.n	98,3		
10	10°; 40 × C ₆ H ₅ CH ₃	10	9,9	45,5	31,1	4,3	90,8		
11	10°; 40 × C ₆ H ₅ NO ₂	5	2,9	43,3	13,2	2,7	62,1 + Harze		
<chem>Cc1cc(C)cc(C)c1OCC=C</chem>									
Nr.			Mesitol	3-Allylmesitol				Totalausbeute	
12	14°; Substanz	18	11,0	88,2				99,2	
13	10°; 20 × C ₆ H ₅ Cl	25	1,8	96,0				97,8	
a) Ausbeuten in Mol %; Reproduzierbarkeit etwa ± 1,5%; n.n = nicht nachweisbar.									
b) Bei der Aufarbeitung ging ein Teil des Phenols, dessen Menge mindestens 17% betragen muss, verloren.									

fand aber nur 2% p-Allylphenol. In einem Kreuzversuch mit einem Gemisch aus 2,6-Dimethylphenyl-allyl-äther und p-Kresol (Molverhältnis 1:1), resp. Tri-p-tolylboronat (Molverhältnis 1:1/3), und BCl_3 resultierten nur ca. 2% bzw. 1% 2-Allyl-4-methyl-phenol. Bei einem entsprechenden Experiment mit p-Tolyl-allyl-äther und 2,6-Dimethylphenol fand man je ca. 0,5% 3-Allyl- und 4-Allyl-2,6-dimethyl-phenol. Diese Versuche weisen auch darauf hin, dass die im Experiment Nr. 1 in 17-proz. Ausbeute nachgewiesenen Diallylphenole zur Hauptsache nicht durch Allyl-

Tabelle 2. Reaktionsschema



lierung von schon umgelagertem 2-Allylphenol, sondern durch Allylierung der Allyläther, gefolgt von Umlagerung nach (6) $\rightarrow$ (7) (für die 2,6-Diallylverbindung), resp. (6') $\rightarrow$ (8) (für das 2,4-Diallylphenol), entstanden sind.

In derselben Weise lässt sich die Bildung der verschiedenen phenolischen Reaktionsprodukte aus p-Kresyl-allyl-äther (Experimente Nr. 4 und 5) deuten.

Bei der Einwirkung von BCl_3 auf die in der 20 bis 40-fachen Menge Chlorbenzol gelösten Allyläther wird die Spaltungsreaktion (4) offensichtlich bedeutungslos, und die o-Allylphenole resultieren in guter Ausbeute und hoher Reinheit (Versuche Nr. 2, 3, 6).

Mesityl-allyl-äther gibt mit BCl_3 nach (1) $\rightarrow$ (3) und (1) $\rightarrow$ (2) $\rightarrow$ (3') in hoher Ausbeute direkt das bisher unbekannte 3-Allylmesitol neben wenig Mesitol (Exp. Nr. 12 und 13). Die Struktur dieser chromatographisch einheitlichen Verbindung vom Smp. 77° folgt aus der Analyse, dem IR.-Spektrum (Vinylbanden bei 1647, 1004 und 991 cm^{-1} (KBr)) und seiner Synthese in allerdings schlechter Ausbeute aus dem Acetat des 2,4,6-Trimethyl-o-chinols⁶⁾ und Allylmagnesiumbromid nach WESSELY⁷⁾. Die Allyläther erleiden beim Schütteln mit 33-proz. Schwefelsäure bei 20° keine Umlagerung, sondern nur sehr geringe Ätherspaltung. Wird ein aus 74,1% 2-Allyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-3,5-dien-1-on, 2,3% dimerem Dienon und 23,6% Mesityl-allyl-äther zusammengesetztes Gemisch (Analyse durch IR.-Spektroskopie), wie es bei der C-Allylierung von Mesitol anfällt⁸⁾, mit 33-proz. Schwefelsäure bei 20° bis zum vollständigen Umsatz geschüttelt, so resultieren neben 26,3% Neutralprodukten (Mesityl-allyl-äther und etwas dimeres Dienon enthaltend) durch Dienon-Phenol-Umlagerung ebenfalls 3-Allylmesitol in 73,7% Ausbeute. Eine gleichzeitige Rückwandlung des Dienons in Mesityl-allyl-äther lässt sich somit nicht nachweisen.

2,6-Dimethylphenyl-allyl-äther liefert mit BCl_3 zur Hauptsache 4-Allyl-2,6-dimethyl-phenol (nach (1) $\rightarrow$ (2)) und 3-Allyl-2,6-dimethyl-phenol (nach (1) $\rightarrow$ (3)) (Exp. Nr. 7 und 8). Zur Stütze des angegebenen Reaktionsweges dient der Befund, dass 2-Allyl-2,6-dimethyl-cyclohexa-3,5-dien-1-on⁹⁾ (etwa 33% 2,6-Dimethylphenyl-allyl-äther und dimeres Dienon enthaltend) mit 33-proz. Schwefelsäure bei 20° ein ähnlich zusammengesetztes Gemisch aus der 3- und 4-Allyl-Verbindung liefert.

3- und 4-Allyl-2,6-dimethyl-phenol lassen sich nur sehr schwierig voneinander trennen. Die 4-Allylverbindung vom Smp. $27,5^\circ$ liess sich in mässiger Ausbeute durch wiederholte Kristallisation rein erhalten und durch IR.-Spektrum, Brechungsindex und als Phenylurethan identifizieren. Nur in sehr schlechter Ausbeute konnte die 3-Allylverbindung durch Chromatographie an Silicagel abgetrennt werden; sie wurde durch Analyse und IR.-Spektrum (Vinylbanden bei 1645, 933 und 910 cm^{-1} ; intensive C-H-«Wagging»-Schwingung von 2 benachbarten Benzol-Wasserstoffatomen bei 810 cm^{-1} (flüssige Phase)) identifiziert; in Analogie zur Umlagerung des Mesityl-allyl-äthers wird angenommen, dass auch bei der Dienon-Phenol-Umlagerung der 2,6-Dimethylverbindung der Allylrest gewandert ist.

⁶⁾ F. WESSELY & E. SCHINZEL, Mh. Chem. 84, 425 (1953).

⁷⁾ F. WESSELY, L. HOLZER & H. VILCSEK, Mh. Chem. 83, 1253 (1952); O. POLANSKY, E. SCHINZEL & F. WESSELY, *ibid.* 87, 24 (1956).

⁸⁾ D. Y. CURTIN, R. J. CRAWFORD & M. WILHELM, J. Amer. chem. Soc. 80, 1391 (1958).

⁹⁾ D. Y. CURTIN & R. J. CRAWFORD, J. Amer. chem. Soc. 79, 3156 (1957).

Bei der Umlagerung von flüssigem 2,6-Dimethylphenyl-allyl-äther mit BCl_3 treten neben den erwähnten Monoallylverbindungen als Nebenprodukte 2,6-Dimethylphenol und ein Dimethyl-diallyl-phenol, vermutlich 2,6-Dimethyl-3,4-diallyl-phenol, auf. In Chlorbenzollösung wird die Bildung dieser Produkte wieder weitgehend unterbunden. Ausmass und Verlauf der durch Spaltung der Allyl-äther eingeleiteten Nebenreaktionen hängen übrigens stark von den Reaktionsbedingungen ab, wie aus dem Vergleich der Versuche Nr. 1, 2; 4, 5; 7–9 hervorgeht.

Von präparativem Interesse sind somit die in Chlorbenzollösung durch BCl_3 katalysierten Umlagerungen von 4-Alkylphenyl-allyl-äthern zu 2-Allyl-4-alkyl-phenolen und von 2,4,6-Trialkylphenyl-allyl-äthern zu 3-Allyl-2,4,6-trialkyl-phenolen. 2,6-dialkylierte Phenyl-allyl-äther hingegen geben ein o-Dienon-Zwischenprodukt, das konkurrierend durch 1,3-Verschiebung der Allylgruppe in das entsprechende 4-Allyl- und durch 1,2-Umlagerung in das 3-Allyl-phenol übergeht. Es scheint, dass, wie bei den thermischen CLAISEN-Umlagerungen, die spez. Geschwindigkeit der Enolisierungsreaktionen wesentlich grösser als diejenige der Umlagerungsreaktionen des Allyl-äthers ist. Eine genauere Diskussion der Reaktionsmechanismen bedarf u. a. der Resultate der im Gang befindlichen Versuche mit radioaktiv signierten Aryl-allyl-äthern. Erwähnt sei hier noch von anderen laufenden Experimenten, dass Mesityl-benzyl-äther mit BCl_3 neben Mesityl ein Trimethyl-benzyl-phenol $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}$ vom Smp. 59–59,5°, vermutlich 2,4,6-Trimethyl-3-benzyl-phenol, gibt. Ersatz von BCl_3 durch BF_3 und BBr_3 begünstigt Polymerisationen und andere Nebenreaktionen.

Der *Kommission für Atomwissenschaft des Schweiz. Nationalfonds* danken wir bestens für die gewährte Unterstützung.

ZUSAMMENFASSUNG

Unter geeigneten Bedingungen lagert Bortrichlorid in hoher Ausbeute p-Tolyl-allyl-äther in 2-Allyl-4-methyl-phenol, 2,6-Dimethylphenyl-allyl-äther in ein Gemisch aus 2,6-Dimethyl-3-allyl-phenol und 2,6-Dimethyl-4-allyl-phenol, und Mesityl-allyl-äther in 3-Allylmesityl um. Die Umlagerungsreaktion verläuft intramolekular über die entsprechend substituierten Cyclohexa-3,5-dien-1-one.

Organisch-chemisches Institut der
Universität Zürich
