

Manfred L. Hallensleben

1.1-Diphenoxy-äthane aus kernsubstituierten Vinylphenyläthern und Phenol. Beeinflussung der Reaktivität von Vinylphenyläthern durch organische Elektronenakzeptoren

Aus dem Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 12. Juli 1971)

Die relative π -Elektronendichte am α -Kohlenstoffatom der Vinylgruppe in kernsubstituierten Vinylphenyläthern **1** wird durch starke Elektronenakzeptoren wie Chloranil **2**, 5,6-Dichlor-2,3-dicyan-benzochinon-(1.4) oder 2,4,7-Trinitro-fluorenon-(9) erniedrigt, wodurch ein nucleophiler Angriff von Phenol unter Bildung der entsprechenden kernsubstituierten 1.1-Diphenoxy-äthane **6** möglich wird. Schwächere Elektronenakzeptoren wie nitrierte Aromaten zeigen keine katalytische Wirkung. Der Einfluß der Elektronenakzeptoren im physikalischen Elektron-Donor-Akzeptor-Komplex ist dem eines chemischen Substituenten im Molekül vergleichbar.

1.1-Diphenoxyethanes from Ringsubstituted Vinyl Phenyl Ethers and Phenol.

Influence of Organic Electron Donor Acceptor Complexes on the Reactivity of Vinyl Phenyl Ethers

The π -electron density at the α -carbon of the vinyl group in ringsubstituted vinyl phenyl ethers **1** is reduced by the influence of strong electron acceptors such as chloranil **2**, 5,6-dichloro-2,3-dicyanobenzoquinone, or 2,4,7-trinitrofluorene-9-one. As a consequence the vinyl group is subject to attack by phenol and the corresponding 1.1-diphenoxyethanes **6** are formed in a *Markovnikov* reaction. Weak electron acceptors such as nitrated aromatic compounds have no catalytic effect on the reaction. The influence of the electron acceptors seems to be comparable to that of chemical substituents attached to the molecule.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Elektron-Donor-Akzeptor-Komplexe und Polymerisation¹⁾ interessiert uns die Frage, inwieweit der Einfluß chemisch gebundener Substituenten durch die Bildung von Elektron-Donor-Akzeptor-Komplexen simuliert werden kann. Da durch die Bildung von EDA-Komplexen die π -Elektronensysteme sowohl des Elektronendonors wie auch des -akzeptors verzerrt werden²⁾, muß man annehmen, daß hier ähnlich große Effekte auftreten können, wie sie durch chemisch gebundene Substituenten im Molekül verursacht werden.

Filippova et al.³⁾ haben gezeigt, daß Vinyl-*[p*-nitro-phenyl]-äther mit Phenol zu dem entsprechenden 1.1-Diphenoxy-äthanderivat reagiert. Wir haben verschiedene kern-

¹⁾ M. L. Hallensleben, Makromolekulare Chem. **144**, 267 (1971).

²⁾ R. S. Mulliken, J. Chim. physique **61**, 20 (1964).

³⁾ A. Kh. Filippova, E. I. Dubinskaya und M. F. Shostakovskii, Zh. Org. Khim. **4**, 818 (1968); C. A. **69**, 18748j (1968).

alkylierte und -halogenierte Vinylphenyläther **1** gewählt, um in Elektron-Donor-Akzeptor-Komplexen dieser Verbindungen die Reaktion mit Phenol zu studieren.

Untersucht wurden organische Elektronenakzeptoren mit verschiedener Akzeptorstärke. Aus Tab. 1 ist ersichtlich, welchen Einfluß die jeweiligen Elektronenakzeptoren auf den Ablauf der Reaktion kernsubstituierter Vinylphenyläther **1** mit Phenol **4** nehmen.

Tab. 1. Wirksamkeit der verwendeten Elektronenakzeptoren bei der Synthese von 1.1-Diphenoxy-äthan **6a**

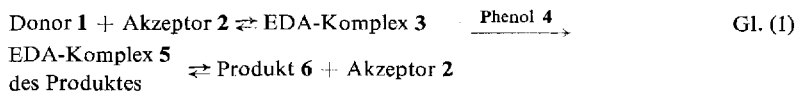
Elektronenakzeptor	Akzeptorstärke ⁴⁾ (eV)	Aktivierung des Vinyl- phenyläthers 1a	% Ausb. *)
Tetracyanäthylen	2.2	(+) **)	—
5.6-Dichlor-2.3-dicyan- benzochinon-(1.4)	1.95	+	32
Chloranil	1.37	+	25
2.4.7-Trinitro-fluoren-(9)	1.1	+	4
1.3.5-Trinitro-benzol	0.7	—	—
2.4.6-Trinitro-toluol	0.6	—	—
Jodbenzol	0.57	—	—

*) Reaktionszeit 15 Stdn., Synthesebedingungen vgl. Versuchsteil.

**) Reagiert zu 3-Phenoxy-1.1.2.2-tetracyan-cyclobutan⁵⁾.

Tetracyanäthylen als stärkster der verwendeten Elektronenakzeptoren reagiert aus dem in der ersten Reaktionsstufe mit den Vinylphenyläthern **1** gebildeten EDA-Komplex **3** schneller zu den entsprechenden Cyclobutanderivaten⁵⁾, als der durch den EDA-Komplex aktivierte Vinylphenyläther **1** eine Reaktion mit Phenol **4** eingeht.

Mit chemisch indifferenten Elektronenakzeptoren wie etwa Chloranil, 5.6-Dichlor-2.3-dicyan-benzochinon-(1.4) oder 2.4.7-Trinitro-fluoren-(9) bildet sich zunächst der EDA-Komplex **3**, aus dem dann der durch den Komplex aktivierte Vinylphenyläther **1** mit Phenol **4** zu den entsprechenden 1.1-Diphenoxy-äthanen **6** reagiert (Gl. (1)).



Eine dritte Gruppe von Elektronenakzeptoren wie 1.3.5-Trinitro-benzol, 2.4.6-Trinitro-toluol oder Jodbenzol übt keinen Einfluß auf die Reaktivität der Vinylphenyläther **1** gegenüber Phenol **4** aus; eine Reaktion zu den 1.1-Diphenoxy-äthanen **6** findet nicht statt.

Die Struktur der durch diese Reaktion dargestellten Verbindungen **6** wurde durch ¹H-NMR-Spektren eindeutig gesichert. Im Beispiel des 1.1-Diphenoxy-äthans **6a**, gemessen in CCl₄ mit TMS als innerem Standard, erscheint die Methylgruppe aufgespalten als Dublett bei τ 8.4, das Methinproton aufgespalten als Quadruplett bei τ 4.13, während die aromatischen Protonen im Bereich von τ \sim 3 liegen. Ein symmetrisches Isomeres wurde in keinem Falle beobachtet.

⁴⁾ G. Briegleb, Angew. Chem. **76**, 326 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 617 (1964).

⁵⁾ J. R. Dombroski, M. L. Hallensleben und W. Regel, Tetrahedron Letters [London], im Druck.

Infolge des partiellen Ladungsüberganges von dem Elektronendonator Vinylphenyläther **1** auf den Elektronenakzeptor wird im gesamten Donormolekül, also auch in der über die Sauerstoffbrücke in Konjugation zum Benzolring stehenden Vinylgruppe, eine teilweise positive Ladung induziert. Im Gegensatz zu der Interpretation von *Filippova et al.*³⁾, derzufolge die *p*-NO₂-Gruppe im Vinyl-[*p*-nitro-phenyl]-äther die negative Ladung am α -Kohlenstoffatom erhöht, sind wir der Auffassung, daß sowohl durch den elektronensaugenden Substituenten, die NO₂-Gruppe, wie auch durch den den gleichen Effekt bewirkenden EDA-Komplex am α -Kohlenstoffatom der Vinylgruppe eine partiell positive Ladung induziert wird. In jüngerer Zeit gewonnene Erkenntnisse über die relative Elektronendichte in verschiedenen Vinylalkyläthern mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie unterstützen diese Auffassung. *Hatada et al.*⁶⁾ haben darauf hingewiesen, daß gegenüber älteren Anschauungen insbesondere das α -Kohlenstoffatom der Vinylgruppe in seiner relativen Elektronendichte von Veränderungen im Alkyl- oder Phenylrest betroffen ist und daß elektronensaugende Substituenten die π -Elektronendichte erniedrigen, elektronenspendende Substituenten sie erhöhen.

In dem von *Filippova et al.*³⁾ untersuchten System Vinyl-[*p*-nitro-phenyl]-äther/Phenol und unserem System kernsubstituierte Vinylphenyläther/Elektronenakzeptor/Phenol **4** besteht die Gemeinsamkeit, daß die elektronensaugende Funktion der *p*-NO₂-Gruppe im ersteren durch die Elektronenakzeptoren im EDA-Komplex **3** im letzteren System übernommen wird. Beide induzieren am α -Kohlenstoffatom der Vinylgruppe eine partiell positive Ladung.

Im Falle der Aktivierung der Vinylphenyläther **1** durch EDA-Komplexe **3** sind nicht alle Elektronenakzeptoren gleich effektiv. Die relative Akzeptorstärke gegenüber einem gegebenen Elektronendonator bestimmt nicht nur die Lage des Gleichgewichtes gemäß dem Massenwirkungsgesetz und damit die Konzentration des EDA-Komplexes in der Lösung, sondern auch das Ausmaß der Verzerrung des Elektronensystems des Donors und damit in diesem Falle das Ausmaß der Positivierung des α -Kohlenstoffatoms der Vinylgruppe.

Den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit folgend muß man annehmen, daß die Reaktivität von Vinylphenyläther **1** nicht nur durch chemisch gebundene Substituenten am Benzolkern (und selbstverständlich auch am α - oder β -Kohlenstoffatom der Vinylgruppe) beeinflußt werden kann³⁾, sondern daß auch physikalische Assoziate, wie sie in EDA-Komplexen **3** vorliegen, maßgeblich das Reaktionsvermögen verändern können.

Ein alternativer Mechanismus, bei dem das in die Reaktion eingesetzte Phenol **4** durch Eingehen eines EDA-Komplexes mit einem starken Elektronenakzeptor aktiviert wird, kann weitgehend ausgeschlossen werden. Bei Verwendung von *p*-Nitrophenol als nucleophiler Komponente wurde keine Reaktion mit Vinylphenyläther beobachtet. Obwohl sich aus ¹H-NMR-Daten abschätzen läßt, daß die Aktivierung des phenolischen Protons durch die *p*-ständige NO₂-Gruppe größer sein müßte als im Falle einer EDA-Komplexbildung des Phenols **4** mit starken Elektronenakzeptoren⁷⁾,

⁶⁾ K. Hatada, K. Nagata und H. Yuki, Bull. chem. Soc. Japan **43**, 3195, 3267 (1970).

⁷⁾ M. L. Hallensleben und W. Regel, in Vorbereitung.

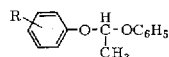
steigert offensichtlich der chemische Substituent p -NO₂ nicht die Reaktivität des Phenols **4** in dieser Reaktion, so daß wir annehmen, daß auch der EDA-Komplex Phenol **4**/Elektronenakzeptor katalytisch hier nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* unterstützte diese Arbeit im Rahmen der Untersuchungen „Elektron-Donor-Akzeptor-Komplexe und Polymerisation, Ha 704/1“.

Beschreibung der Versuche

Synthese des 1.1-Diphenoxy-äthans (6a): 24 g (0.2 Mol) *Vinylphenyläther* wurden zusammen mit 18.8 g (0.2 Mol) *Phenol (4)* und in Gegenwart von 20 g (0.08 Mol) *Chloranil*, das zum größten Teil ungelöst blieb, in 100 ccm trockenem THF 15 Stdn. bei 80° umgesetzt. Nach dem Erkalten wurde das THF i. Wasserstrahlvak. abgezogen, der Rückstand in 200 ccm Äther aufgenommen, vom ungelösten Chloranil (19.7 g) abfiltriert, die ätherische Phase 5mal mit je 100 ccm 1 *n* wäßr. NaOH, anschließend 3mal mit je 100 ccm Wasser gewaschen, über Sikkon getrocknet und der Äther abgezogen. Die zurückbleibende blau gefärbte Flüssigkeit wurde i. Wasserstrahlvak. fraktioniert. Ausb. 9.9 g (0.05 Mol = 25%). Sdp.₁₀ 152–153°. Nicht umgesetzter Vinylphenyläther und Phenol wurden quantitativ zurückgewonnen. Analog wurde bei der Synthese der übrigen kernsubstituierten 1.1-Diphenoxy-äthane **6** verfahren (vgl. Tab. 2).

Tab. 2. Kernsubstituierte 1.1-Diphenoxy-äthane **6**



Verb.	R	% Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	d_4^{20}	Sdp. ₁₀ n_D^{20}
6a	H ⁸⁾	25.0	C ₁₄ H ₁₄ O ₂ (214.3)	Ber. 78.48 Gef. 78.66	6.59 6.33	1.0895	152–153° 1.5590
6b	<i>o</i> -CH ₃	24.2	C ₁₅ H ₁₆ O ₂ (228.3)	Ber. 78.92 Gef. 79.14	7.06 7.05	1.0823	164° 1.5515
6c	<i>m</i> -CH ₃	44.6	C ₁₅ H ₁₆ O ₂ (228.3)	Ber. 78.92 Gef. 78.94	7.06 7.28	1.0667	165° 1.5520
6d	<i>o</i> -CH(CH ₃) ₂	25.3	C ₁₇ H ₂₀ O ₂ (256.3)	Ber. 79.34 Gef. 79.63	8.23 8.26	1.0414	167–169° 1.5412
6e	<i>p</i> -Cl	21.0	C ₁₄ H ₁₃ ClO ₂ (248.7)	Ber. 67.61 Gef. 67.99	5.27 5.15	1.1712	175° 1.5630
6f	<i>p</i> -Br	4.3	C ₁₄ H ₁₃ BrO ₂ (293.2)	Ber. 57.36 Gef. 56.88	4.47 4.79	—	200–205° 1.5781

⁸⁾ N. A. Gershtein und M. F. Shostakovskii, Zhur. Obshch. Khim. **18**, 1989 (1948); C. A. **43**, 3786c (1949).