

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).

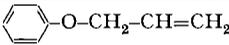
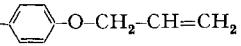
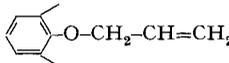
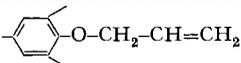
²) R. I. MELTZER & J. A. KING, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 1355 (1953).

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.

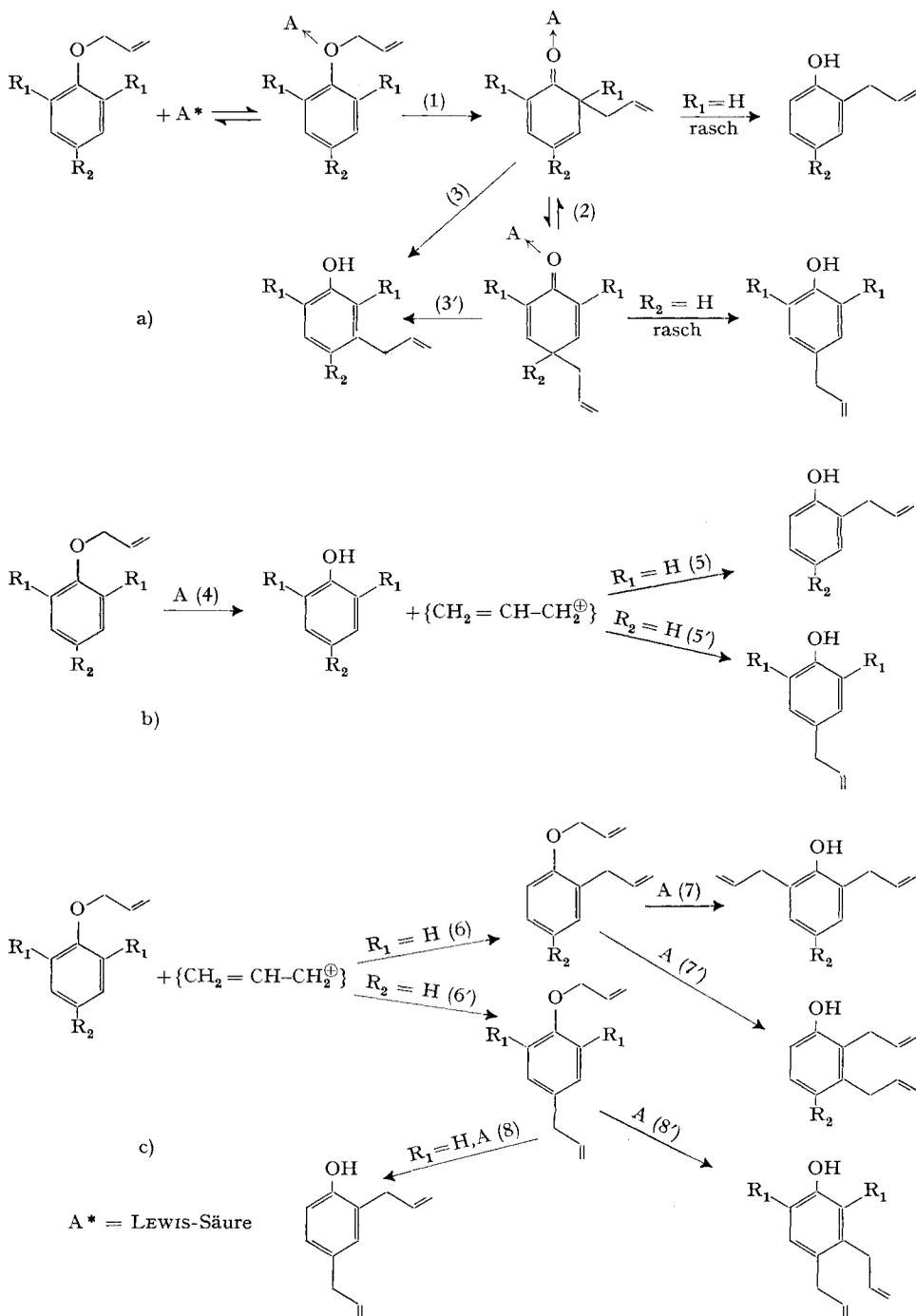
Tabelle 1. Umlagerung von Aryl-allyl-äthern mit $\text{BCl}_3^a)$

|  | | | | | | | | | |
|---|---|-----------------------|--------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------------|-------------------|-----------------|-----------------------------|
| 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 |
|  | | | | | | | | | |
| 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 | | |
|  | | | | | | | | | |
| 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 | | |
|  | | | | | | | | | |
| 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-methylphenol. 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-dimethylphenol. 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 unbekannt 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 Allyläther 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-allyläthern zu 2-Allyl-4-alkyl-phenolen und von 2,4,6-Trialkylphenyl-allyläthern 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 Allyläthers 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
