

271. Neue Umlagerungen von Aryl-allyl-äthern und Allylphenolen

(Vorläufige Mitteilung)

von J. Borgulya, H.-J. Hansen, R. Barner und H. Schmid

(4. IX. 63)

Die thermische CLAISEN-Umlagerung von Aryl-allyl-äthern mit unsubstituierten *o*-Stellungen liefert bekanntlich *o*-Allylphenole. *p*-Allylphenole treten nur dann auf, wenn mindestens eine der *o*-Stellungen durch einen nicht leicht abspaltbaren Rest besetzt ist¹⁾. Es wurde nun gefunden, dass sich auch bei zwei freien *o*-Stellen die Umlagerung des Allylrestes in die *p*-Stellung durch sterische Faktoren erzwingen lässt. In Tabelle I ist als Beispiel die Umlagerung des 3,5-Dimethylphenyl- γ -methylallyl-äthers angeführt.

Tabelle I. Thermische Umlagerung von 3,5-Dimethylphenyl- γ -methylallyl-äther bei 186,5° während 16 Std. (30 Std.) in der zweifachen Menge Lösungsmittel

Lösungsmittel	Ausgangs- äther %	2- α -Methylallyl- 3,5-dimethyl- phenol %	4- γ -Methylallyl- 3,5-dimethyl- phenol %	Nebenprodukte %
—	3,9 (0)	31,2 (31,1)	53,3 (55,7)	11,6 (13,2)
Dekalin	9 (0)	37,5 (38,0)	42,5 (50,0)	11 (12)
N, N-Diäthylanilin	0 (0)	79,0 (71,0)	21,0 (29,0)	0 (0)
Benzonitril	3,5 (0)	86,0 (83,0)	10,5 (17,0)	0 (0)
Dimethylformamid	8 (0)	90,5 (94,5)	1,5 (5,5)	0 (0)

Bei Abwesenheit von Lösungsmitteln oder in wenig polaren Lösungsmitteln entstehen neben dem *o*-allylierten Phenol beträchtliche Mengen 3,5-Dimethyl-4- γ -methylallyl-phenol. Der entsprechende in 2, 4 und 6 tri-deuterierte Äther lieferte in Diäthylanilin 2,3 mal mehr *p*-Umlagerungsprodukt als der undeuterierte Äther. In Tabelle II ist das Resultat der Umlagerung von anderen, in 3,5- und in γ -Stellung substituierten Aryl-allyl-äthern enthalten.

Tabelle II. Thermische Umlagerung bei 186,5° während 16 Std. in N, N-Diäthylanilin

Äther	<i>o</i> -allyliertes Phenol %	<i>p</i> -allyliertes Phenol %
3,5-Diäthylphenyl- γ -methylallyl-äther	71	29
3,5-Dimethoxyphenyl- γ -methylallyl-äther	83	17
3,5-Dimethylphenyl- γ -phenylallyl-äther	11,5	88,5

3-Methylphenyl- γ -methylallyl-äther gab unter diesen Bedingungen 57,5% 6- α -Methylallyl-, 35,5% 2- α -Methylallyl- und 7% 4- γ -Methylallyl-3-methyl-phenol. γ -Methylallyl-phenyl-äther, Allyl- und β -Methylallyl-3,5-dimethylphenyl-äther sowie Allyl-3,5-dimethoxyphenyl-äther bildeten kein, γ -Phenylallylphenyl-äther und

¹⁾ D. S. TARBELL, Organic Reactions II, 1 (1944).

α, γ -Dimethylallyl-3,5-dimethylphenyl-äther nur Spuren *p*-Umlagerungsprodukt. Die erwähnten *p*-Umlagerungen verlaufen intramolekular (Kreuzversuch). In dem zunächst gebildeten *o*-Dienon-Zwischenprodukt sind infolge sterischer Wechselwirkung des in 3 stehenden Substituenten mit dem α -ständigen Alkylrest das H-Atom an C-2 pseudoäquatorial und der Allylrest pseudoaxial angeordnet. Die wieder von Inversion begleitete Wanderung des Allylrestes in die Stellung 4 (*p*-Stellung) kann daher mit der Enolisierung des *o*-Dienon-Zwischenproduktes zum *o*-allylierten Phenol konkurrieren.

Bisher war nichts bekannt über eine thermische Umlagerung von in *o*- oder *p*-Stellung allylierten Phenolen. Wir haben jetzt festgestellt, dass sterisch gehinderte, in *o*- oder *p*-Stellung allylierte Phenole beim Erhitzen in die thermodynamisch stabileren *p*- bzw. *o*-allylierten Produkte übergeführt werden²⁾: So gaben z. B. 2- α -Methylallyl-3-methylphenol, 2- α -Methylallyl-3,5-dimethylphenol und 2- α -Methylallyl-3,5-dimethoxyphenol beim Erhitzen (204°; 48 Std.; Diäthylanilin) 14%, 35% bzw. 80% des entsprechenden 4- γ -Methylallylphenols. 3,5-Dimethyl-4- α, γ -dimethylallylphenol lieferte unter diesen Bedingungen 22% (nach 75 Std. 51,5%) 2- α, γ -Dimethylallyl-3,5-dimethylphenol. Letzteres gab beim Erhitzen nur Spuren des *p*-Produktes; auch 3,5-Dimethyl-4- γ -methylallylphenol wurde nicht zum *o*-Produkte umgelagert. Diese Allylphenol-Umlagerungen verlaufen zweifellos auch über Dienon-Zwischenprodukte. Die in dieser Arbeit behandelten Umlagerungen werden in verschiedener Hinsicht weiter studiert.

Die durch die Umlagerungen neu gewonnenen Phenole wurden präparativ isoliert und wie die anderen bisher nicht beschriebenen Verbindungen durch Analysen, Infrarot- und Protonenresonanz-Spektren charakterisiert. Die Analyse der Umlagerungsgemische erfolgte gaschromatographisch.

Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

SUMMARY

In position 3 (and 5) substituted phenyl- γ -methyl (and phenyl)-allylethers when subjected to the thermal CLAISEN-rearrangement not only yield the expected *o*-allylphenols but in addition considerable amounts of the *p*-allylated phenols. Migration to the *para*-position is favoured by non-polar solvents. This *para*-migration of the substituted allylgroup is attributed mainly to steric factors. With sterically hindered, in *ortho*- or *para*-position allylated phenols there was furthermore found an allylphenol-rearrangement: on sufficient heating to 200° these substances are transformed to the thermodynamically more stable *para*- resp. *ortho*-allylphenols with inversion of the allyl group.

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

²⁾ Diese Umlagerungen sind nicht mit der gegebenenfalls konkurrierenden, sog. anomalen CLAISEN-Umlagerung zu verwechseln: E. N. MARVELL, D. R. ANDERSON & J. ONG, J. org. Chemistry 27, 1110 (1962); A. HABICH, R. BARNER, R. M. ROBERTS & H. SCHMID, Helv. 45, 1943 (1962).