

Journal of Organometallic Chemistry, 108 (1976) 145—151
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ÄTHERSPALTUNGEN MIT MAGNESIUM

II *. ALLYLMAGNESIUM-NAPHTHOLATE AUS ALLYL-NAPHTHYL-ÄTHERN

ADALBERT MAERCKER ** und HANS-JOACHIM JAROSCHEK

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg 852 Erlangen (Deutschland)

(Eingegangen den 29. Oktober 1975)

Summary

The allyl ethers of α - and β -naphthol are readily cleaved by metallic magnesium in absolute tetrahydrofuran forming allylmagnesium naphtholates in excellent yields. The cleavage of 2-methylallyl β -naphthyl ether, on the other hand, proceeds slowly giving good yields only after long reaction times. With 2-methylallyl α -naphthyl ether yields are low even after very long reaction times. Wurtz-type coupling products are never observed.

Zusammenfassung

Die Allyläther des α - und β -Naphthols werden von metallischem Magnesium in absolutem Tetrahydrofuran glatt gespalten, wobei in ausgezeichneten Ausbeuten Allylmagnesium-naphtholate entstehen. Die Spaltung des 2-Methylallyl- β -naphthyl-äthers verläuft dagegen langsam und führt erst nach längerer Reaktionsdauer zu guten Ausbeuten. Mit 2-Methylallyl- α -naphthyl-äther erzielt man selbst nach sehr langen Reaktionszeiten nur mässige Ausbeuten. Wurtz-Kupplungsprodukte werden nicht beobachtet.

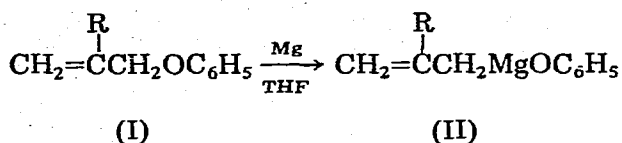
Ergebnisse und Diskussion

Allyl-phenyl-äther (Ia) lässt sich bekanntlich durch Kochen mit metallischem Magnesium in absolutem Tetrahydrofuran (THF) spalten, wobei in ausgezeichneten Ausbeuten Allylmagnesium-phenolat (IIa) entsteht [1]. Präparativ interes-

* Teil I. siehe Lit. 1.

** Neue Adresse: Lehrstuhl für Organische Chemie, Gesamthochschule Siegen, D-5900 Siegen 21, Paul-Bonatz-Str. 9—11 (Deutschland).

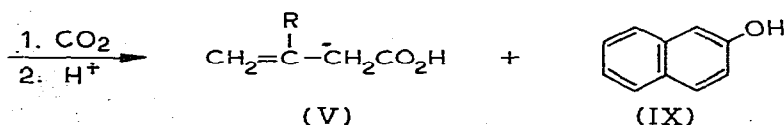
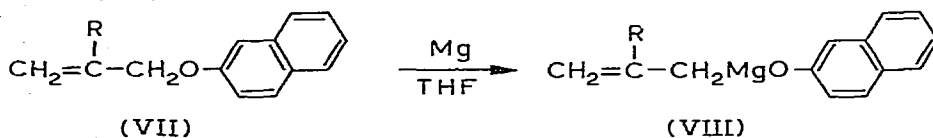
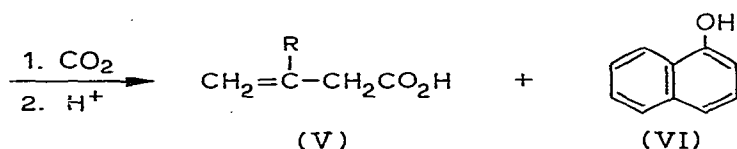
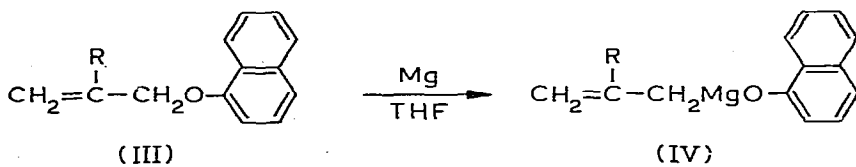
sant wird diese Reaktion vor allem bei den an der Doppelbindung phenylsubstituierten Derivaten wie z.B. (Ic) und Cinnamyl-phenyl-äther, da sich diese, im Gegensatz zu Ia, mit Alkalimetallen nicht spalten lassen.



(a, R = H; b, R = CH₃; c, R = C₆H₅)

Während die Reaktivität der Allyl-phenyl-äther gegenüber Magnesium durch Phenylsubstituenten nicht beeinträchtigt wird, verhindert bereits der Ersatz eines einzigen Wasserstoffs der Allylgruppe durch eine Methylgruppe die Spaltung vollständig [1]. Wir haben den 2-Methylallyl-phenyl-äther (Ib) unter Zugabe von 1,2-Dibromäthan als Aktivierungsmittel sieben Tage mit Magnesium in THF am Rückfluss gekocht und konnten danach noch 98% Ausgangsmaterial unverändert zurückgewinnen.

Es lag nun nahe, die Tendenz zur Elektronenaufnahme dieser Äther durch Vergrößerung des aromatischen Restes zu erhöhen. Die Hoffnung auf eine erfolgreiche Spaltung der entsprechenden Naphtholäther (IIIb) bzw. (VIIb) wurde aber nur teilweise erfüllt.



(a, R = H; b, R = CH₃)

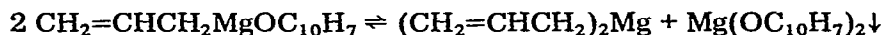
Der Allyl- α -naphthyl-äther (IIIa) wurde von metallischem Magnesium in absolutem THF glatt und mit ausgezeichneten Ausbeuten gespalten, wobei interessanterweise wiederum keinerlei Wurtz-Kupplung festzustellen war. Das Ausbleiben jeglicher Wurtz-Kupplung ist angesichts der Tatsache, dass stets in relativ grosser Konzentration (>16%) gearbeitet wurde und im Hinblick auf die Leichtigkeit, mit der die analogen Allyl-Grignardverbindungen mit Allylhalogeniden kuppeln [2], besonders bemerkenswert.

Bei der Carboxylierung des Allylmagnesium- α -naphtholats (IVa) isolierte man 3-Butensäure (Va) und α -Naphthol (VI) in 86 bzw. 92% Ausbeute. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, ist die Spaltung nach etwa 2 Stunden praktisch beendet.

Auch die Ausbeute an 3-Butensäure (Va) bei der Carboxylierung erhöhte sich nach 9.5-stündigem Kochen nur noch um weitere 2.5% auf 88.5% d. Th.

Ganz entsprechend verlief die Spaltung des Allyl- β -naphthyl-äthers (VIIa). Man erhielt nach 2 Stunden 72% Carboxylierungsprodukt (Va) und 94% β -Naphthol (IX). Dass sich die beiden Äther IIIa und VIIa hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber Magnesium nicht wesentlich unterscheiden können, zeigte ein Ansatz mit einem äquimolaren Gemisch unter Verwendung der Hälfte der zur Spaltung theoretisch notwendigen Menge Metall. Nach 14 Stunden Rückfluss wurde hydrolysiert. Dabei wurden genau 50% Neutralsubstanzen zurückgewonnen, bei denen es sich nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ausschliesslich um ein Gemisch der eingesetzten Ausgangssubstanzen IIIa und VIIa handelte, und zwar innerhalb der Integrationsgenauigkeit im Verhältnis 1:1. Auch das in einer Netto-Ausbeute von 96% anfallende Naphthol-Gemisch erwies sich nach der Silylierung gaschromatographisch als ein äquimolares Gemisch aus α -(VI) und β -Naphthol (IX).

Nach 7–10 stündigem Kochen der metallorganischen Lösung VIIa trat regelmässig ein farbloser Niederschlag auf, und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum waren, bezogen auf die AX_4 -Signale der Allylgruppe, nur noch etwa 45% der aromatischen Protonen erfassbar. Der Niederschlag war frei von magnesiumorganischer Verbindung und bestand aus reinem Magnesium- β -naphtholat. Es kommt auf diese Weise zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes:



in völliger Analogie zum Schlenk-Gleichgewicht bei den üblichen Grignardverbindungen, wo allerdings das entsprechende Magnesiumhalogenid erst auf Zugabe von Dioxan ausfällt.

TABELLE 1

ABHÄNGIGKEIT DER AUSBEUTE VON DER REAKTIONSDAUER BEI DER SPALTUNG VON ALLYL- α -NAPHTHYL-ÄTHER (IIIa) MIT MAGNESIUM IN THF

Reaktionszeit (Stdh)	α -Naphthol ^a (% der Th.)
0.5	18
1.0	39
1.5	62
2.0	92
9.5	93

^a Rohausbeute nach der Hydrolyse von (IVa).

Beim Allylmagnesium- α -naphtholat (IVa) trat bereits während der Darstellung eine milchige Trübung auf, die sich im Verlauf von etwa einer halben Stunde zu einem farblosen, kristallinen Niederschlag verdichtete. Es wurde festgestellt, dass der Gilman-Test [3] jeweils ca. 10 Minuten nach Einsetzen der Trübung positiv ausfiel. Das bedeutet offensichtlich, dass der Augenblick, zu dem die Trübung auftritt, einen unmittelbaren Hinweis für das Einsetzen der Reaktion darstellt.

Bei der Durchführung dieser Versuche fiel auf, dass die Zeit zwischen der Zugabe von 1,2-Dibromäthan und dem Auftreten des Niederschlags (Induktionsperiode) stark von der Menge des zugesetzten Aktivierungsmittels abhängt (Tabelle 2). Ein weitergehender Einfluss des 1,2-Dibromäthans auf die Reaktionsgeschwindigkeit oder auf die Ausbeute konnte nicht festgestellt werden.

Wie die Auswertung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der Lösung von IVa in THF ergab, befanden sich hier nur maximal 16% der Naphtholreste im Niederschlag. Das Spektrum zeigte neben den Aromatensignalen wieder die bereits vom Allylmagnesiumbromid [4] her bekannten AX_4 -Signale.

Sehr viel weniger zufriedenstellend als die Spaltung der Allyl-naphthyl-äther (IIIa und VIIa) verlief die der methyl-substituierten Derivate (IIIb und VIIb). Zwar ist die Reaktion im Gegensatz zum entsprechenden Phenyläther Ib prinzipiell durchführbar, doch sind lange Reaktionszeiten erforderlich, und die Ausbeuten sind, zumindest beim α -Naphthyläther IIIb, nur mässig. Auch machen sich die langen Induktionsperioden von bis zu 24 Stunden störend bemerkbar. So erhielt man beim Carboxylieren einer Lösung von 2-Methylallylmagnesium- α -naphtholat (IVb), nachdem man noch 24 Stunden nach dem Anspringen der Reaktion am Rückfluss gekocht hatte, nur 20% 3-Methyl-3-butensäure (Vb) und 22% α -Naphthol (VI). Diese Ausbeuten liessen sich auch durch Verlängerung der Reaktionszeit um weitere 12 Stunden nicht wesentlich verbessern.

Dies gelang dagegen beim 2-Methylallyl- β -naphthyl-äther (VIIb). Zwar erhielt man auch hier 24 Stunden nach Anspringen der Reaktion nur 27% 3-Methyl-3-butensäure (Vb) und 25% β -Naphthol (IX), doch nach weiteren 20 Stunden lagen die Ausbeuten bei 70 bzw. 74% d. Th. Die Neutralsubstanzen bestanden in jedem Fall aus unverändertem Ausgangsmaterial.

Ein Zusatz von Hexamethylphosphorsäure-triamid (HMPT) führte bei der Spaltung der beiden 2-Methylallyl-naphthyl-äther (IVb und VIIb) zu noch ungeklärten Nebenreaktionen. Man erhielt zwar in beiden Fällen bereits 12 Stunden nach Anspringen der Reaktion die entsprechenden Naphthole in 54% (α) bzw. 62% (β) Ausbeute, nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestand aber nur ein

TABELLE 2

ABHÄNGIGKEIT DER INDUKTIONSPERIODE VON DER ZUGESETZTEN MENGE 1,2-DIBROM-ÄTHAN BEI DER SPALTUNG VON ALLYL- α -NAPHTHYL-ÄTHER (III) MIT MAGNESIUM UNTER SONST GLEICHEN BEDINGUNGEN

1,2-Dibromäthan (ml)	Induktionsperiode (min.)
0.05	94
0.10	22
0.15	8
0.25	5

kleiner Teil der bei der Carboxylierung erhaltenen Säuren aus der erwarteten 3-Methyl-3-butensäure (Vb), und auch die Neutralsubstanzen enthielten in diesem Falle kein unverändertes Ausgangsmaterial mehr.

Experimenteller Teil

Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Alle Arbeiten mit magnesiumorganischen Verbindungen wurden unter Stickstoff durchgeführt. Das als Lösungsmittel verwendete THF wurde durch adsorptive Filtration über Aluminiumoxid (basisch, Akt. I) gereinigt [5] und durch Destillation über Natriumalanat unter Stickstoff absolutiert. Zur Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren diente ein C-60 Spektrometer der Firma JEOL, Japan. Die Gaschromatogramme wurden mit dem Perkin-Elmer-Fraktometer F 20 sowie mit einem Gerät GC-M der Firma Beckman aufgenommen.

Ausgangssubstanzen

Die Darstellung der Allyl- und 2-Methylallyl-naphthyl-äther (III und VII) wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von Schales [6] folgendermassen vorgenommen:

Eine Mischung aus 144.2 g (1 Mol) α - oder β -Naphthol, 100 g (1.3 Mol) Allylchlorid bzw. 90.5 g (1 Mol) Isobutenylchlorid, 150 g Kaliumcarbonat und 400 ml Aceton wurde 24 Stunden unter kräftigem Rühren am Rückfluss erhitzt. Dann wurde die Hauptmenge des Acetons am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand mit etwa dem gleichen Volumen Wasser versetzt, bis sich alles aufgelöst hatte. Hierbei schied sich jeweils ein orangefarbenes Öl an der Oberfläche ab, welches im Scheidetrichter abgetrennt wurde. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 200 ml Äther ausgeschüttelt, die Ätherauszüge wurden mit der organischen Phase vereinigt. Zur Entfernung unverbrauchten Naphthols wurde die ätherische Lösung dreimal mit je 150 ml 2 N NaOH ausgeschüttelt, zweimal mit je 150 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Zur Vermeidung von Claisen-Umlagerungen [7] wurde die Reinigung des Rohproduktes nicht destillativ, sondern besser durch adsorptive Filtration über Aluminiumoxid vorgenommen. Dazu wurden 50 g in 100 ml n-Pentan gelöst und durch 100 g Al_2O_3 (basisch, Akt. I) filtriert. Fünfmaliges Nachwaschen mit je 50 ml n-Pentan lieferte jeweils farblose Öle, die nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Verunreinigungen mehr enthielten.

Nur der 2-Methylallyl- β -naphthyl-äther (VIIb) fiel kristallin an (Rohausbeute 160 g, 81% d.Th.) und wurde durch zweimaliges Umkristallisieren aus Petroläther (15 ml/10 g Substanz) gereinigt. Die Rohausbeuten lagen in den anderen Fällen zwischen 67 und 76% d. Th.

Allyl- α -naphthyl-äther (IIIa): Sdp. 94–95°C/0.02 Torr; n_D^{20} 1.6077. (Gef.: C, 84.93; H, 6.80. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}$ ber.: C, 84.75; H, 6.56%.)

Allyl- β -naphthyl-äther (VIIa): Sdp. 94–95°C/0.01 Torr; n_D^{20} 1.6086. (Gef.: C, 85.09; H, 6.64. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}$ ber.: C, 84.75; H, 6.56%.)

2-Methylallyl- α -naphthyl-äther (IIIb): Sdp. 100–110°C/0.02 Torr (Zers.); n_D^{20} 1.5944. (Gef.: C, 84.86; H, 7.11. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$ ber.: C, 84.81; H, 7.12%.)

2-Methylallyl- β -naphthyl-äther (VIIb): Schmp. 46.5–47.5°C; farblose Nadeln (sublimierbar). (Gef.: C, 84.52; H, 6.86. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$ ber.: C, 84.81; H, 7.12%.)

Spaltungsversuche

Allylmagnesium- α -naphtholat (IVa). In einem 50 ml-Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Magnetührer wurden unter Stickstoff 3.69 g (20 mMol) Allyl- α -naphthyl-äther (IIIa) in 25 ml absol. THF über 1 g (41 mg-Atom) Magnesiumspänen zum Sieden erhitzt. Dann fügte man 0.15 ml 1,2-Dibromäthan hinzu, worauf sich wenige Minuten später ein farbloser Niederschlag abschied. Nach 2 Stdn. Rückfluss wurde das Reaktionsgemisch 12 Stdn. stehengelassen, damit sich der Niederschlag absetzen konnte. Zur Aufnahme eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums überführte man 0.4 ml der klaren, olivgrünen Lösung mit Hilfe einer gasdichten Spritze unter Schutzgas in ein NMR-Röhrchen, das luftdicht verschlossen wurde. Nach Aufnahme des Spektrums, in dem kein Ausgangsmaterial (IIIa) mehr zu erkennen war, vereinigte man die Probe wieder mit dem Kolbeninhalt.

Das mit Aceton/Trockeneis gekühlte Reaktionsgemisch wurde unter kräftigem Rühren vorsichtig mit gepulvertem Kohlendioxid versetzt und stehengelassen, bis es sich wieder auf Raumtemperatur erwärmt hatte. Dann filtrierte man durch Glaswolle in einen mit 50 ml Wasser gefüllten Scheidetrichter, spülte mit THF und Äther nach und versetzte so lange mit 2 N HCl, bis sich alles ausgefallene Magnesiumhydroxid wieder aufgelöst hatte. Nach dem Ausäthern wurden die vereinigten Äther-Auszüge zunächst zweimal mit je 25 ml gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung und dann zweimal mit je 25 ml 2 N NaOH ausgeschüttelt.

Die beiden wässrigen Phasen wurden mit 2 N HCl angesäuert und anschließend mehrmals ausgeäthert. Aus der Bicarbonat-Phase isolierte man 1.48 g (86% d. Th.) NMR-spektroskopisch reine 3-Butensäure (Va). Die NaOH-Phase hinterliess nach Abziehen des Äthers 2.66 g (92% d. Th.) kristallisiertes α -Naphthol (VI) von Schmp. 92.5–94°C.

In weiteren Ansätzen wurden die Reaktionszeit und die Menge des Aktivierungsmittels 1,2-Dibrom-äthan variiert (vgl. Tabelle 1 und 2).

Die Spaltung der anderen Naphthol-äther (IIIb, VIIa und VIIb) wurde auf die gleiche Weise vorgenommen. Eine entsprechende Lösung von 20 mMol Allylmagnesium- β -naphtholat (IVb) wurde längere Zeit am Rückfluss gehalten, bis sich nach etwa 7 Stdn. ein dichter Niederschlag abgeschieden hatte. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde durch eine Stickstoff-Fritte gesaugt und der Niederschlag mit wenig eiskaltem THF nachgewaschen. Dann wurde der farblose Niederschlag unter Stickstoff mit einer Lösung von 3.64 g (20 mMol) Benzophenon in 20 ml THF behandelt, wobei er vollständig in Lösung ging.

Nach 48 Stdn. wurde die hellbraune Lösung mit 2 N HCl angesäuert und ausgeäthert. Die vereinigten Äther-Auszüge wurden zweimal mit je 25 ml 2 N NaOH ausgeschüttelt. Aus der NaOH-Phase isolierte man 1.48 g (52% d. Th.) kristallisiertes β -Naphthol vom Schmp. 120–122.5°C.

Die Neutralphase hinterliess nach Abziehen des Lösungsmittels 3.56 g (97.7% d. Th.) reines, unverändertes Benzophenon (NMR; IR). Der Niederschlag hatte also weder metallorganische Verbindung mitgerissen noch bestand er aus einer Additionsverbindung von Magnesium- β -naphtholat mit IVb.

Dank

Herrn Prof. Dr. G. Hesse, Erlangen, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 A. Maercker, *J. Organometal. Chem.*, **18** (1969) 249.
- 2 M.S. Kharasch und O. Reinmuth, *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, Prentice Hall, New York, 1954, S. 27.
- 3 H. Gilman und F. Schulze, *J. Amer. Chem. Soc.*, **47** (1925) 2002.
- 4 J.E. Nordlander und J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81** (1959) 1769; G.M. Whitesides, J.E. Nordlander und J.D. Roberts, *Disc. Faraday Soc.*, **34** (1962) 185.
- 5 G. Hesse, *Chromatographisches Praktikum*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt, 1968, S. 55.
- 6 O. Schales, *Ber.*, **70** (1937) 119.
- 7 L. Claisen, *Ber.*, **45** (1912) 3158; L. Claisen und O. Eisleb, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **401** (1913) 30.