

# Die sauer katalysierte Umlagerung von 1-Allyl-cyclohexadien-(3,5)-1,2-diolen

Von

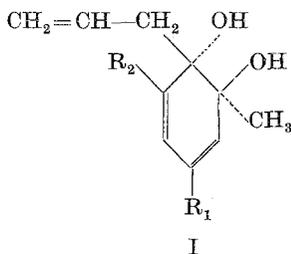
J. Leitich

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 26. September 1961)

1-Allyl-cyclohexadien-(3,5)-diol-(1,2) vom Typ I geben bei Säurebehandlung unter intermediärem Auftreten von 2-Allyl-cyclohexadien-(3,5)-onen (Typ VII) vornehmlich o- oder p-allyl-substituierte Phenole. Deren Bildungsweise wird diskutiert.

Durch die Umsetzung von 2-Methyl-o-chinolacetat bzw. 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat mit Allylmagnesiumbromid werden unter anderem 1-Allyl-2-methyl- bzw. 1-Allyl-2,4-dimethyl-cyclohexadien-(3,5)-*trans*-1,2-diol als kristallisierte Substanzen erhalten<sup>1</sup> (I a, b):



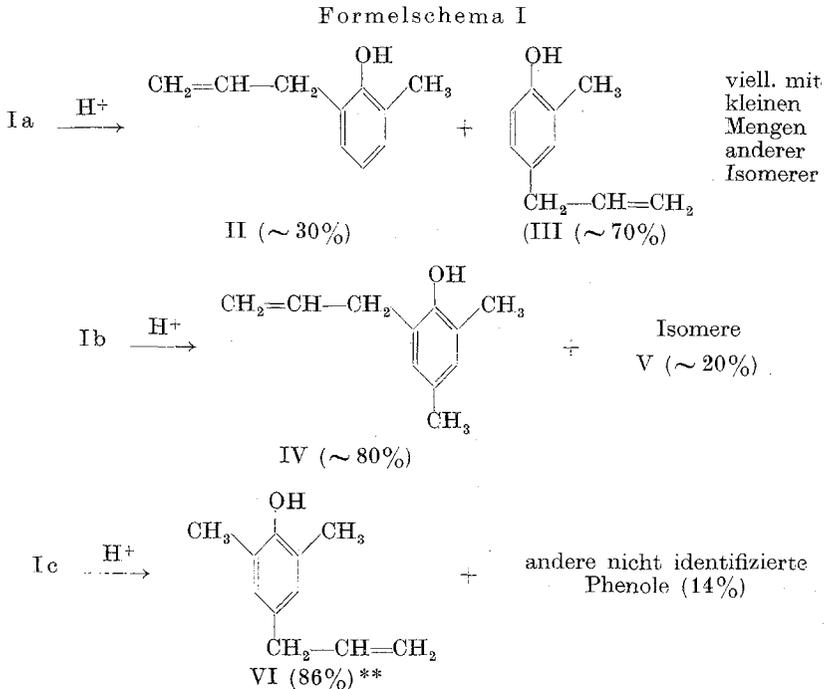
- a:  $R_1 = R_2 = H$
- b:  $R_1 = CH_3, R_2 = H$
- c:  $R_1 = H, R_2 = CH_3$

Diese Verbindungen sind gegen Alkalien vollkommen stabil, erleiden jedoch in wäßriger Lösung in der Kälte durch Mineralsäuren eine rasche Umwandlung, wobei unter  $H_2O$ -Austritt Gemische von Allyl-methyl- bzw.

<sup>1</sup> F. Wessely und J. Leitich, Mh. Chem. **92**, 1004 (1961).

Allyl-dimethyl-phenolen entstehen\*. Aus Formelschema I ist die Zusammensetzung dieser Gemische ersichtlich.

Das Diol I c konnte nicht in Substanz erhalten werden, da es nicht gelang, es aus dem Gemisch, in dem es nach der Umsetzung von 2,6-Dimethyl-o-chinolacetat mit Allylmagnesiumbromid anfällt, zur Kristallisation zu bringen. Daher wurde dieses Gemisch, welches phenolfrei war, mit



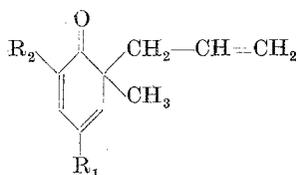
wäßriger Mineralsäure behandelt und die nunmehr gebildeten Phenole durch Extraktion mit wäßriger KOH-Lösung gewonnen.

Die Identifizierung von III, IV, und VI erfolgte über die Phenylurethane und deren Mischschmelzpunkt mit authent. Präparaten, die von II und IV durch Gaschromatographie. Die Mengenverhältnisse von II und III bzw. IV und V wurden gaschromatographisch abgeschätzt, die Menge an VI aus dem Schmelzpunkt des rohen Phenylurethans des Umwandlungsproduktes von I c mit Hilfe einer Schmelzkurve.

\* Ähnliche Umlagerungen werden durch Erhitzen mit Maleinsäureanhydrid in Benzol oder durch Erwärmen mit katal. Mengen Jod in Petroläther auf 40° erreicht, während nach Erwärmen von I a mit Acetanhydrid-Pyridin auf 60° das Ausgangsmaterial regeneriert wurde. Durch thermische Behandlung von I a bildete sich ein kristallisiertes Polymerisationsprodukt.

\*\* Dieser Wert ergibt sich, wenn 2,6-Dimethyl-3-allyl-phenol als Hauptbeimengung angenommen wird.

Die obigen Ergebnisse erfordern zur Erklärung die Annahme, daß durch den Angriff eines Protons die zur Methylgruppe  $\alpha$ -ständige OH-Gruppe in I als  $H_2O$  abgespalten wird, wobei die im System hervorgerufene positive Ladung eine Wanderung der am Nachbar-C-Atom stehenden Allylgruppe bewirkt; denn nur auf diese Weise erklärt sich zwanglos das Entstehen der Phenole IV und VI aus den Diolen I b bzw. I c. Die Allylgruppe besetzt hierbei bevorzugt Stellungen in o- und p- zu ihrer Ausgangsposition, steht somit im Endprodukt in o- oder p- zur phenolischen OH-Gruppe. Es erhebt sich vorerst die Frage, auf welche Weise die Allylgruppe in die p-Stellung gelangt. Dies wäre auf zwei Weisen denkbar: Erstens, durch eine direkte 1,4-Wanderung der Allylgruppe; zweitens, über ein Cyclohexadienon des Typs VII<sup>4</sup>, gebildet durch eine Pinakolin-Umlagerung, als Zwischenstufe:



- a:  $R_1 = R_2 = H$   
 b:  $R_1 = CH_3, R_2 = H$   
 c:  $R_1 = H, R_2 = CH_3$

VII

Während die erste Möglichkeit einen ungünstigen Übergangszustand mit Siebenring verlangen würde, gelang es, Beweise für das intermediäre Auftreten von VII und damit für eine Reaktion entsprechend der zweiten Möglichkeit beizubringen: Aus I b wurde durch kurzzeitige Säurebehandlung und Entfernung der gebildeten Phenole durch Alkaliextraktion eine lichtgelbe Flüssigkeit erhalten, deren U-Rot-Spektrum die Abwesenheit von Hydroxyl und das Vorliegen eines doppelt konjugiert-ungesättigten Ketons (Banden bei 1672 und 1646 K) anzeigte. Das UV-Spektrum wies ein Maximum bei  $\lambda = 305 m\mu$  auf, charakteristisch für das Cyclohexadien-(2,4)-on-(1)-System<sup>2, 4</sup>, die Extinktion des Maximums ( $\epsilon = 2260$ ) entsprach dem Gehalt von etwa 50% VII b in der Flüssigkeit. [Der Rest könnte das isomere 2,4-Dimethyl-4-allyl-cyclohexadien-(2,5)-on-(1) sein.] Durch Weiterbehandlung der Flüssigkeit mit wäßriger Mineralsäure bei Zimmertemperatur wurde sie in phenolisches Produkt umgewandelt. Dieses über VII verlaufende Reaktionsschema stimmt mit den Befunden von *Fahrni, Habich* und *Schmid*<sup>3</sup> überein, die fanden, daß bei der sauer katalysierten Umlagerung von VII c (dargestellt nach *Curtin* und Mitarb.<sup>4</sup>) als Hauptmenge 2,6-Dimethyl-4-allylphenol neben einer kleineren Menge des 3-Allyl-Isomeren gebildet wird.

<sup>2</sup> J. Derkosch, und W. Kaltenecker, Mh. Chem. **88**, 778 (1957).

<sup>3</sup> P. Fahrni, A. Habich und H. Schmid, Helv. Chim. Acta, **43**, 448 (1960).

<sup>4</sup> D. Y. Curtin und R. J. Crawford, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3156 (1957).

Nachdem somit die Bildung der Phenole über die Dienone VII aufgezeigt wurde, bleibt trotzdem die Frage nach der *direkten* Bildung der Phenole aus I als etwaiger Nebenreaktion bestehen. Aus den vorliegenden Befunden ergibt sich zwar weder eine Bestätigung noch eine Widerlegung dieser Möglichkeit. Während jedoch, wie erwähnt, eine direkte 1,4-Wanderung des Allylrestes unter Bildung von p-Allylphenolen wegen des damit verbundenen ungünstigen Übergangszustandes mit Siebenring als unwahrscheinlich anzusehen ist, gilt dies für die o-Allylphenole nicht, die aus den Diolen I über eine 1,2-Wanderung, wie sie ja auch bei der Bildung der Dienone VII aus den Diolen I, nur nach der anderen Seite hin, auftritt, entstehen müßten. Mit einer direkten Bildung der o-Allylphenole ist daher zu rechnen, wenn auch nicht feststeht, in welchem Ausmaß.

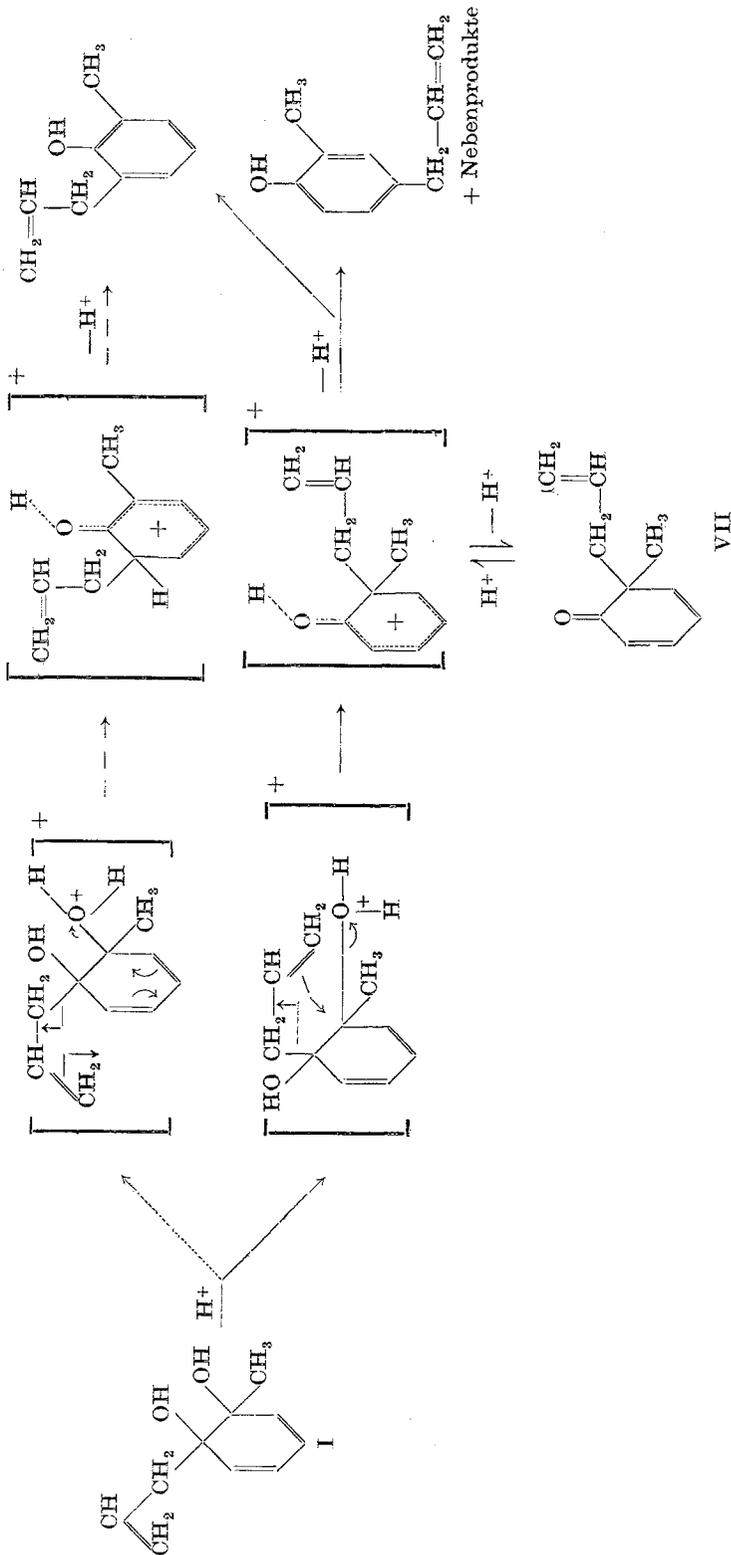
Daß im Verlaufe der Umlagerungen freie, vom Kern völlig losgetrennte Allyl-Kationen auftreten, ist nicht anzunehmen, da das Produkt der Umwandlung von I a in verdünnter wäßriger Lösung gaschromatographisch frei von o-Kresol und von Diallylkresolen ist, während im genannten Fall das Entstehen solcher Produkte als Nebenmengen zu erwarten gewesen wäre. Nur aus dem Produkt der Umlagerung von I c mit 90proz.  $H_3PO_4$  konnte in kleiner Menge (2%) eine schwerer flüchtige phenolische Substanz vom Schmp.: 107—108,5° isoliert werden, möglicherweise ein Dimethyl-diallyl-phenol.

Als Hauptreaktionsschema ist somit auf Grund der gemachten Feststellungen das in Formelschema II dargestellte anzusehen (am Beispiel von I a, mit den oben gemachten Vorbehalten bezüglich der direkten Bildung der Phenole durch einmalige Wanderung des Allylrestes).

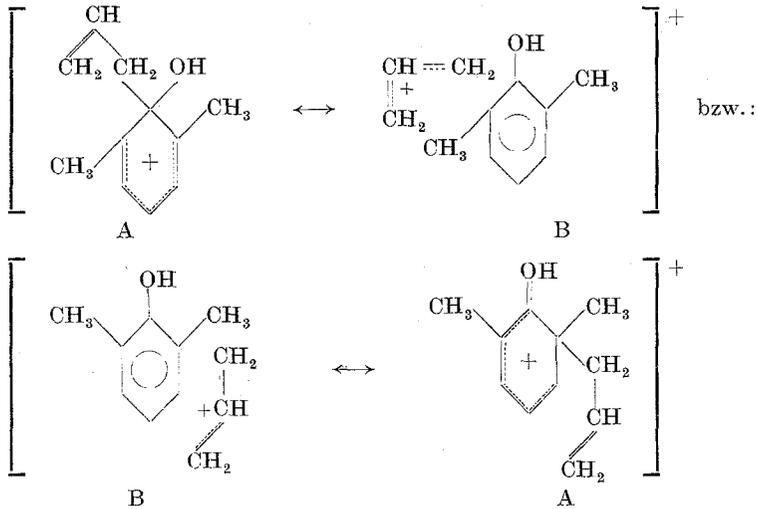
Es fällt nunmehr eine Diskrepanz auf, die zwischen a) der Umwandlung der Diole I in die Dienone VII bzw. direkt in die phenolischen Endprodukte einerseits und b) der der Dienone VII in die phenolischen Endprodukte andererseits herrscht: Bei ersterer (a) führt der Allylrest eine 1,2-Wanderung aus (und vielleicht eine 1,4-Wanderung, wenn man eine direkte Bildung der p-Allylphenole als Nebenreaktion in Betracht ziehen will), in letzterer (b) bevorzugt eine 1,3-Wanderung. Jedoch zeigt sich dabei eine Gesetzmäßigkeit: nämlich, daß in beiden Fällen die Allylgruppe bevorzugt in die Stellungen o- oder p- zur Hydroxylgruppe eintritt.

Die Erklärung dieser Regel ergibt sich aus der Betrachtung der kationischen Übergangszustände bei der Umlagerung. Diese sind in beiden Fällen (a und b) ähnlich; in beiden Fällen werden neben den mesomeren Strukturen mit der positiven Ladung im Kern (A) solche Strukturen, die die positive Ladung in der Allylgruppe tragen (B), zum Übergangs-

Formelschema II

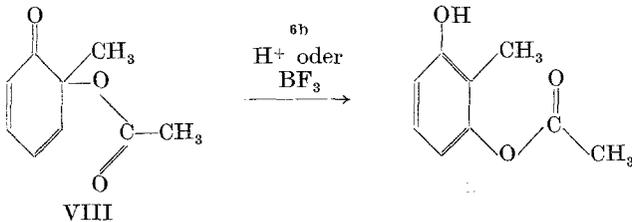


zustand beitragen, entsprechend einer „no-bond“-Resonanz<sup>5</sup> zwischen Kern und Allylgruppe:



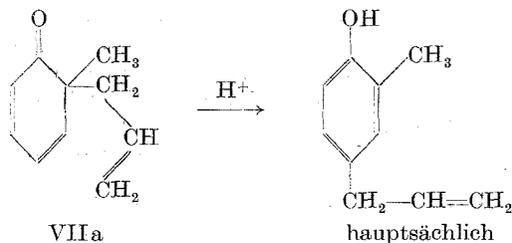
Nun sei postuliert, daß das Gewicht der Strukturen B im Übergangszustand insgesamt das der Struktur A *weit* übertriffe, was plausibel ist, da erstere u. a. einen aromatischen Kern aufweisen. Dann wird sich im Übergangszustand die positive Ladung weitgehend in der Allylgruppe befinden, während der Kern weitgehend aromatisch sein wird, und das Problem wird auf eine intramolekulare elektrophile aromatische Substitution zurückgeführt; die positive Allylgruppe tritt dann bevorzugt in o- und p- zur Hydroxylgruppe ein.

So wird auch verständlich, warum der Acetatrest in der Dienon-Phenol-Umlagerung von 2-Methyl-o-chinolacetat VIII, wie *Wessely* und *Metlesics*<sup>6</sup> fanden, fast ausschließlich eine 1,2-Wanderung vollführt, während beim strukturanalogen VII a, wie zuvor erwähnt, eine 1,3-Wanderung des Allylrestes überwiegt:

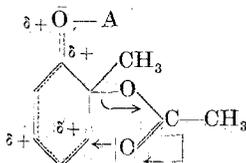


<sup>5</sup> *Wheland*, *Advanced Organic Chemistry*, 3. Aufl., Wiley & Sons, Inc., New York, London.

<sup>6</sup> a) *F. Wessely* und *W. Metlesics*, *Mh. Chem.* **85**, 637 (1954); b) *Diss. W. Metlesics*, Univ. Wien, 1955, p. 72.



Da die Ausbildung eines  $\text{CH}_3\text{COO}^+$ -Kations sehr viel Energie erfordern müßte, kann Strukturen analog B im Übergangszustand der Umlagerung von VIII kein wesentliches Gewicht zukommen, die positive Ladung wird vielmehr auf den Kern konzentriert sein und die Sauerstoffe des Acetylrestes werden ihre Basizität bewahren. Dementsprechend verläuft die Umlagerung nach dem von *Witkop* und *Goodwin*<sup>7</sup> sowie von *Wessely* und *Metlesics*<sup>6a</sup> formulierten Mechanismus, in welchem der basische Sauerstoff der Acetat-Carbonylgruppe mit der am Kern hervorgerufenen positiven Ladung in Reaktion tritt, wobei diese auf die Stellen o- und p- zur Acetoxy-Gruppe konzentriert ist, so daß 1,2-Wanderung resultiert:



### Experimenteller Teil

Zur Umlagerung wurden 0,3 g Diol I in 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und in der Kälte 10 ml 50proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugefügt, worauf sich die Lösung zu trüben begann. Gleichzeitig trat ein intensiver terpenartiger Geruch auf (VII), der später dem der phenolischen Produkte wich. Nach 3stdg. Rühren oder Schütteln wurde ausgeäthert, die Ätherschicht nach Trocknung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  eingedampft und der phenolische Rückstand im Kugelrohr bei 11 Torr destilliert, wobei nur ein geringer Rückstand blieb.

Die Überführung in die *Phenylurethane* erfolgte auf die übliche Weise.

Die *Gaschromatogramme* wurden mit Hilfe eines VPC-Apparates, Mk. II, der Fa. *Griffin & George, Ltd.*, bei  $210^\circ$  mit  $\text{N}_2$  als Trägergas aufgenommen. Es diente hierzu eine Säule von 180 cm Länge und 8 mm Weite, gefüllt mit „Sterchamol“ (Sterchamol-Werke, Wülfrath, Deutschland), welches mit 20 Gew. % „Silicone-DC“-Hochvakuumfett imprägniert war.

#### Identifizierung der Reaktionsprodukte.

Das Vorliegen einer Hauptmenge an III im Umwandlungsprodukt von I a ergab sich daraus, daß aus dem rohen Phenylurethan des Umwandlungs-

<sup>7</sup> B. *Witkop* und S. *Goodwin*, *Exper.* 8, 377 (1952).

produktes (Schmp.: 75—111°) das Phenylurethan von III durch Umlösen aus Petroläther rein erhalten werden konnte (Schmp.: 115—117°, starke Schmelzpunktsdepression im Gemisch mit dem Phenylurethan von 2-Methyl-6-allyl-phenol, identifiziert nach katal. Hydrierung mit Pd/C durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit authent. 2-Methyl-4-propyl-phenyl-phenylurethan: Schmp.: 133,5—136°). Das Gaschromatogramm des Phenolgemisches wies zwei Signale auf, von denen das eine (30%) mit dem von 2-Methyl-6-allyl-phenol II identisch war, das andere (70%) mit dem von III. Das Vorhandensein kleiner Mengen weiterer Isomere, deren Signale sich mit dem von III decken (z. B. 2-Methyl-5-allyl-phenol), ist jedoch möglich.

Das Gaschromatogramm des Umwandlungsproduktes von I b wies zu 80% das Signal des 2,4-Dimethyl-6-allyl-phenols IV auf, zu 20% ein Signal von weiter nicht identifizierten Isomeren. Entsprechend erwies sich das Phenylurethan des Produktes (Schmp.: 97—104°) im Mischschmelzpunkt als identisch mit dem von authent. 2,4-Dimethyl-6-allyl-phenol (Schmp.: 108,5—110°, Mischschmp.: 104—110°) und ergab eine starke Schmelzpunktsdepression mit dem Phenylurethan von 2,4-Dimethyl-5-allyl-phenol.

Das rohe Phenylurethan des Umwandlungsproduktes von I c schmolz nach katal. Hydrierung mit Pd/C (Aufnahme von 1 Mol H<sub>2</sub>) bei 139—148,5°, nach Umlösen aus Petroläther bei 149—157° und erwies sich dann im Mischschmelzpunkt als identisch mit dem Derivat von authent. 2,6-Dimethyl-4-propyl-phenol (Schmp.: 156,5—158°). Die Menge an VI im Gemisch (86%) wurde aus der Schmelzkurve der Phenylurethane von 2,6-Dimethyl-4-propyl-phenol und 2,6-Dimethyl-3-propyl-phenol abgeschätzt, denn das 3-Allyl-Isomere dürfte die Hauptbeimengung im Umwandlungsprodukt sein.

#### *Nachweis des intermediär auftretenden VII b:*

Die Säurebehandlung von 0,3 g I b in H<sub>2</sub>O unter den oben genannten Bedingungen wurde nach 20 min. unterbrochen, das ausgeschiedene Öl in 30 ml Äther aufgenommen, die Ätherschicht mit 10% KOH mehrfach extrahiert, bis die alkalischen Extrakte nach Ansäuern keine Trübung mehr gaben, und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Verblasen des Äthers unterhalb 40° verblieben 0,08 g lichtgelbes, intensiv terpenartig riechendes Öl, dessen spektroskopische Untersuchung, wie oben beschrieben, das Vorliegen von VII b ergab. Wurde es weitere 20 min. bei Zimmertemp., wie oben beschrieben, mit Säure behandelt, so war nach Aufnahme in Äther 0,05 g phenolisches Produkt mit Alkali extrahierbar.

#### *Umlagerung von I a mit Maleinanhydrid in Benzol:*

0,3 g I a lieferte nach 2stdg. Erwärmen mit 2 g Maleinanhydrid in Benzol unter Rückfluß und Entfernen des Anhydrids durch Schütteln mit wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung ein durch Extraktion mit wäßriger Lauge gewinnbares phenolisches Produkt, dessen Phenylurethan nach öfterem Umlösen aus Petroläther bei 114—117° schmolz und sich dann durch Mischschmelzpunkt als identisch mit dem Derivat von III erwies.

#### *Umlagerung von I b mit J<sub>2</sub> in Petroläther:*

0,1 g I b wurde mit 0,01 g J<sub>2</sub> in 10 ml Petroläther 2 Stdn. auf 40° erwärmt. Nach Abtrennung der gebildeten Phenole durch Alkali-Extraktionen ergab die Petrolätherschicht nach Eindampfen 0,03 g vornehmlich VII b enthaltendes Produkt.

*Thermische Behandlung von Ia:*

0,3 g Ia, in Substanz 6 Stdn. auf 210° erhitzt, kristallisierte beim Abkühlen durch: Blättchen vom Schmp.: 122—125° (aus Äther).

(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>. Gef. C 72,50, H 8,71. Ber. C 72,26, H 8,49.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach *Rast* ergab das 6,6fache des monomeren Ausgangsmaterials. Katal. Hydrierung mit Pd/C in Verbindung mit dem U-Rot-Spektrum der hydrierten Substanz zeigte, daß durch die Polymerisation zwei Doppelbindungen pro Molekül monomerem Ia abgesättigt wurden.

Aufnahme und Diskussion der U-Rot-Spektren wurden von Herrn Dr. *J. Derkosch*, Analysen von Herrn *H. Bieler* im hiesigen Institut ausgeführt.

Der Autor möchte dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, für die Förderung dieser Arbeit und für wertvolle Diskussionen im besonderen danken.