

Zur Darstellung von Phenoxyradikalen

Von

W. M. Horspool und P. L. Pauson*

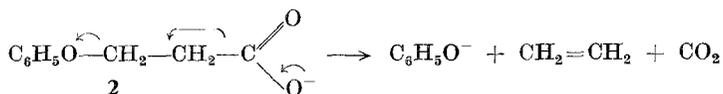
Aus dem Department of Pure and Applied Chemistry,
University of Stathclyde, Glasgow C. 1

(Eingegangen am 28. März 1967)

Die Zersetzung des Bis(β -phenoxypropionyl)peroxids verläuft ohne Eliminierung von Äthylen. Versuche zur Synthese von 4-Phenoxy-1,4-dihydrobenzoe- oder -naphthoesäuren ergaben nur Phenol und die entsprechenden aromatischen Säuren.

Bis(β -phenoxypropionyl)peroxide decomposes without elimination of ethylene. Attempts to synthesise 4-phenoxy-1,4-dihydrobenzoic or -naphthoic acids led only to fully aromatic products by elimination of phenol.

Bei unseren Untersuchungen zur Auffindung neuer Darstellungsmethoden von Aryloxyradikalen¹ stellte sich die Frage, ob sich β -Aryloxypropionatradikale (1) ähnlich wie die entsprechenden Anionen (2) unter Verlust von Kohlendioxid und Äthylen zersetzen:



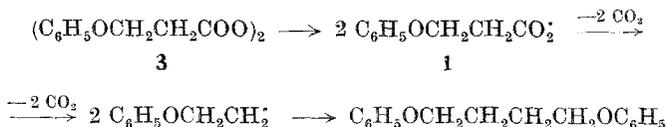
Wir führten daher das β -Phenoxypropionylchlorid in üblicher Weise² in das Peroxid (3) über. Letzteres zersetzt sich glatt beim Schmelzpunkt (94°) oder in siedendem Cyclohexan. Als Zersetzungsprodukte wurden jedoch nur 1,4-Diphenoxybutan und (bei Zersetzung in Cyclohexan)

* Herrn Professor Dr. F. Wessely zum 70. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

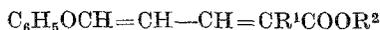
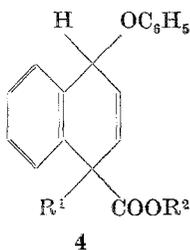
¹ W. M. Horspool und P. L. Pauson, J. Chem. Soc. **1965**, 5162; Chem. Comm. **1967**, 195.

² L. F. Fieser, M. T. Leffler und Mitarbeiter, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3174 (1948).

Phenetol identifiziert. Beide Produkte leiten sich vom Phenoxyäthylradikal als primärem Zersetzungsprodukt ab, welches also ohne Äthylenverlust weiterreagiert:

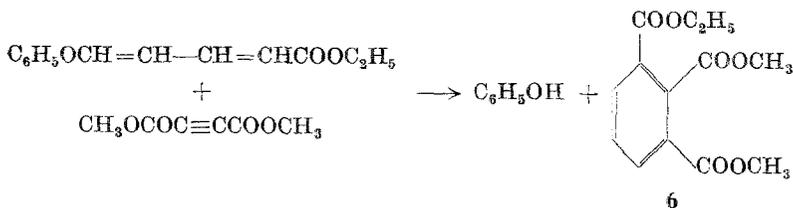


Daraufhin ergab sich die Frage, ob eventuell ein aromatischer Kern leichter abgestoßen würde als ein Molekül Äthylen. So könnte man erwarten, daß sich das Peroxid der 1,4-Dihydro-4-phenoxy-naphthoesäure (4; R¹=R²=H) zu Kohlendioxid, Naphthalin und Phenoxyradikalen zersetzt. Wir bemühten uns daher, geeignete Dihydrobenzoe- bzw. -naphthoesäuren und deren Peroxide zu gewinnen. Jedoch zeigte sich bereits bei der Synthese der Ausgangsmaterialien (4), daß andere Eliminierungsreaktionen bevorzugt ablaufen. So lieferte die *Diels—Alder*-Reaktion zwischen Dehydrobenzol und dem Äthylester der 5-Phenoxy-penta-2,4-diensäure

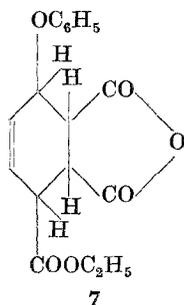


5

(5; R¹=H; R²=C₂H₅), nicht den erwarteten Ester (4; R¹=H; R²=C₂H₅), sondern nur die Produkte einer Eliminierungsreaktion, Phenol und 1-Naphthoesäureäthylester. Eliminierung von Phenol begleitete auch die Addition des Esters (5; R¹=H; R²=C₂H₅) an Acetylendicarbonsäuredimethylester, wobei nur der Ester 6 der Hemimellitsäure entstand:



Während sich der Ester 5 (R¹=H; R²=C₂H₅) an Maleinsäureanhydrid normal unter Bildung des Phenoxy-cyclohexenderivats (7) addiert, konnte die entsprechende Addition an Tolan nicht beobachtet werden.



Die Eliminierung von Phenol aus den als Zwischenprodukte angenommenen Dihydronaphthalinderivaten (4) sollte nicht möglich sein, wenn in diesen R^1 nicht H, sondern eine Alkylgruppe ist. Der zur Darstellung eines solchen Dihydronaphthalinderivats benötigte Ester (5; $R^1 = \text{CH}_3$; $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$) war aber so unreaktiv, daß wir bisher mit keinem der obigen Addenda ein *Diels—Alder*-Addukt fassen konnten (vgl.³).

Die bei obigen Versuchen verwendeten δ -Phenoxydienester (5; $R^1 = \text{H}$ oder CH_3 ; $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$) wurden am einfachsten durch *Wittig*-Reaktion, von 3-Phenoxyacrolein ausgehend, erhalten. Der Methylester der 5-Phenoxy-penta-2,4-diensäure (5; $R^1 = \text{H}$; $R^2 = \text{CH}_3$) konnte auch durch Addition von Phenol an den Pent-2-en-4-ynsäureester, $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$, dargestellt werden.

Experimenteller Teil

β -Phenoxypropionsäure

30 g des Äthylesters⁴ der β -Phenoxypropionsäure wurden mit 300 ml 3*n*- H_2SO_4 18 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Mischung wurde mit Äther extrahiert, die Äther-Schicht mit verd. NaOH (3mal 100 ml) und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Destillation der äther. Lösung ergab unveränderten Ester (8 g), Ansäuern der alkal. Lösung mit verd. HCl 16,8 g (65%) β -Phenoxypropionsäure, die abfiltriert und aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert wurde; sie bildet farblose Blättchen vom Schmp. 94—96° (Lit.⁴ 97—98°); $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1695 cm^{-1} (als KCl-Preßling).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$. Ber. C 65,0, H 6,1. Gef. C 64,9, H 6,0.

Bis(β -phenoxypropionyl)peroxid

5 g (0,03 Mol) β -Phenoxypropionsäure wurden mit 3,6 g (0,03 Mol) reinem SOCl_2 vermischt. Nach 60 Stdn. bei Zimmertemp. wurde unverändertes

³ J. G. Martin und R. K. Hill, Chem. Revs. **61**, 537 (1961); C. A. Stewart, J. Org. Chem. **28**, 3320 (1963).

⁴ R. H. Hall und E. S. Stern, J. Chem. Soc. **1949**, 2035.

SOCl_2 im Vak. abdestilliert. Das hinterbliebene β -Phenoxypropionylchlorid wurde sublimiert und ergab farblose Kristalle vom Schmp. 28° und $\nu_{\text{C=O}}$ 1800 cm^{-1} . 7,6 g (0,04 Mol) des Chlorids wurden in trockenem Äther bei -10° mit 3,65 ml (0,03 Mol) 28proz. H_2O_2 und 6 ml (0,06 Mol) 10*n*-NaOH versetzt². Nach Umkristallisieren des Rohproduktes aus wäbr. Alkohol wurde das Peroxid in Form farbloser Blättchen vom Schmp. $93\text{--}94^\circ$ erhalten; $\nu_{\text{C=O}}$ 1810 und 1785 cm^{-1} (KCl); Ausb. 2,5 g (36%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Ber. C 65,4, H 5,5. Gef. C 65,5, H 5,8.

Zersetzung des Peroxids

a) Ohne Lösungsmittel: 0,4 g Bis(β -phenoxypropionyl)peroxid wurden bei 12 mm Druck auf 95° erhitzt. Nach Beendigung der heftigen Zersetzung hinterblieb eine braune Masse, welche in Benzol gelöst und chromatographisch an Aluminiumoxid getrennt wurde. Als Hauptprodukt wurde dabei das 1,4-Diphenoxybutan kristallin erhalten; Ausb. 0,12 g, Schmp. $96\text{--}97^\circ$ (Lit.⁵ $99\text{--}100^\circ$), $\nu_{\text{C-O-C}}$ 1250 und 1170 cm^{-1} (KCl), identifiziert durch Mischschmp. und IR-Vergleich mit einer authent. Probe.

b) In Cyclohexan: 0,5 g des Peroxids wurden in 10 ml Cyclohexan 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels ließ sich im Destillat Phenetol (neben Cyclohexan) gaschromatographisch nachweisen. Der Rückstand (0,3 g) wurde in Petroläther—Benzol (1:1) gelöst und an Silicagel chromatographisch getrennt. Benzol eluierte 0,12 g unverändertes Peroxid, während Benzol—Äther (4:1) eine nicht identifizierte Substanz (Ausb. 102 mg) vom Schmp. $82\text{--}84^\circ$, $\nu_{\text{C=O}}$ 1740 cm^{-1} (KCl) eluierte, welche durch Vakuumsublimation in Form farbloser Prismen erhalten wurde (Gef. C 68,4, H 6,8).

Methylester der 5-Phenoxy-penta-2,4-diensäure

4,5 g (0,04 Mol) des But-1-en-3-yn-1-carbonsäuremethylesters⁶ (Sdp.₃₀ $52\text{--}54^\circ$) wurden in einer Lösung von 0,94 g (0,04 g-Atom) Na in 15 ml Xylol und 15 g (0,16 Mol) Phenol 14 Stdn. auf $140\text{--}150^\circ$ erhitzt. Das gekühlte, mit Äther verdünnte Reaktionsgemisch wurde zur Entfernung des Phenols dreimal mit je 50 ml 10proz. NaOH extrahiert, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Destillation ergab 1,8 g (35%) 5-Phenoxy-penta-2,4-diensäuremethylester als farbloses Öl, Sdp._{0,05} $92\text{--}96^\circ$, $\nu_{\text{C=O}}$ 1711 cm^{-1} und n_D^{16} 1,577, welches zu nadelförmigen Kristallen vom Schmp. $66\text{--}68^\circ$ erstarrte.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 70,6, H 5,9. Gef. C 70,7, H 6,6.

Durch 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß mit 25 ml *n*-KOH in 50proz. Alkohol wurden 0,6 g dieses Esters verseift. Nach Zugabe von Wasser wurde die freie Säure durch Ansäuern mit 10proz. HCl ausgefällt; Ausb. 0,2 g, Schmp. $136\text{--}138^\circ$, $\nu_{\text{C=O}}$ 1684 cm^{-1} (KCl) (farblose Nadeln, aus wäbrigem Alkohol).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$. Ber. C 69,5, H 5,3. Gef. C 69,4, H 6,0.

⁵ A. Müller, Mh. Chem. **49**, 28 (1928).

⁶ I. Heilbron, E. R. H. Jones und F. Sondheimer, J. Chem. Soc. **1947**, 1586.

Äthylester der 5-Phenoxy-penta-2,4-diensäure

25 g (0,072 Mol) Carbäthoxymethyltriphenylphosphoran⁷ wurden in 800 ml Äthylacetat gelöst und mit 10,7 g (0,072 Mol) 3-Phenoxyacrolein⁸, Sdp.₁₅ 134°, versetzt. Nach 85 Stdn. bei Zimmertemp. wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand wiederholt mit Petroläther (*PÄ*) extrahiert und dieser Extrakt, nach Einengen, chromatographisch an Silicagel gereinigt. Der mittels Benzol—*PÄ* (1:1) eluierte Ester kristallisierte aus Pentan in Form farbloser Nadeln, Schmp. 60—63°, $\nu_{C=O}$ 1702 cm⁻¹ (KCl), Ausb. 13,7 g (87%).

C₁₃H₁₄O₃ Ber. C 71,6, H 6,4 Gef. C 71,4, H 6,6.

Die Hydrolyse dieses Esters wurde, wie beim Methylester beschrieben, durchgeführt und das Produkt mit der dort beschriebenen Säure als identisch befunden.

2-Methyl-5-phenoxy-penta-2,4-diensäure und deren Äthylester

13 g (0,36 Mol) 1-Carbäthoxyäthylidetriphenylphosphoran⁷ wurden mit 5,3 g (0,036 Mol) 3-Phenoxyacrolein innerhalb 24 Stdn., wie in der vorstehenden Reaktion beschrieben, kondensiert. Der mit Benzol eluierte Äthylester der 2-Methyl-5-phenoxy-penta-2,4-diensäure war ein bei 120—121°/0,1 mm destillierendes farbloses Öl, $\nu_{C=O}$ 1718 cm⁻¹, Ausb. 5,5 g (66%).

C₁₄H₁₆O₃ Ber. C 72,4, H 7,3. Gef. C 72,4, H 6,9.

Verseifung dieses Esters ergab die freie Säure, farblose Nadeln, Schmp. 138—140°, aus wäßrigem Alkohol; $\nu_{C=O}$ 1667 cm⁻¹ (KCl).

C₁₂H₁₂O₃ Ber. C 70,5, H 5,9. Gef. C 70,0, H 5,4.

Diels—Alder-Reaktionen des 5-Phenoxy-penta-2,4-diensäureäthylesters

a) Mit Acetylendicarbonsäureäthylester: 2,18 g (0,01 Mol) des Diens und 1,42 g (0,01 Mol) des Acetylens wurden in 30 ml trockn. Xylol 18 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel im Vak. entfernt und der Rückstand an Silicagel chromatographisch getrennt. Zunächst wurde durch Benzol—*PÄ* (1:1) ein Gemisch der unveränderten Ausgangsmaterialien (1,54 g), darauf durch Benzol—*PÄ* (3:1) 0,1 g Phenol und schließlich durch Äther—Benzol (1:19) der Hemimellitsäure-1-äthyl-2,3-dimethylester (6) eluiert. Letzterer kristallisierte aus *PÄ* in farblosen Prismen, Schmp. 63—65°, $\nu_{C=O}$ 1739 cm⁻¹ (KCl). Ausb. 1,14 g (43%).

C₁₃H₁₄O₆ Ber. C 58,6, H 5,3. Gef. C 59,1, H 5,6.

Der Ester wurde durch 2stdg. Kochen mit alkohol. *n*-KOH zu Hemimellitsäure verseift; Schmp. und Mischschmp. mit authent. Material: 222 bis 223°.

b) Mit Maleinsäureanhydrid: 1,5 g (6,9 Mol) 5-Phenoxy-penta-2,4-diensäureäthylester und 0,73 g (7,5 Mol) Maleinsäureanhydrid, in 15 ml Benzol, wurden 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand 1 Stde. mit 25 ml Wasser gekocht, wobei das Anhydrid nur unvollständig zur freien Säure hydrolysiert wurde. Durch Ex-

⁷ O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rugg, G. Ryser und P. Zeller, Helv. Chim. Acta **40**, 1242 (1957).

⁸ Brit. Pat. 800006; Chem. Abstr. **53**, 8179 (1959).

traktion mit Äther und Trennung mittels NaHCO_3 wurde aus dem Neutralteil das 3-Carbäthoxy-6-phenoxy-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäureanhydrid isoliert. Ausb. 0,54 g Schmp. 118—121°, $\nu_{\text{C=O}}$ 1869, 1789, 1730 cm^{-1} (KCl) (farblose Nadeln aus Benzol—*PÄ*).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Ber. C 64,5, H 5,1. Gef. C 64,6, H 5,5.

Durch Ansäuern der Bicarbonatlösung wurde 1 g der freien 3-Carbäthoxy-6-phenoxy-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäure erhalten, die aus wäfr. Alkohol in farblosen Prismen kristallisierte; Schmp. 184—185°, $\nu_{\text{C=O}}$ 1736, 1712 cm^{-1} (KCl).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_7$. Ber. C 61,4, H 5,9. Gef. C 61,0, H 5,4.

c) Mit Dehydrobenzol: 5 g (0,023 Mol) 5-Phenoxy-penta-2,4-diensäure-äthylester und 0,7 g (0,0047 Mol) Benzoldiazonium-2-carboxylat⁹ wurden 60 Stdn. in sied. Äther (50 ml) gerührt. Darauf wurde die Lösung filtriert, abgedampft und der Rückstand in Benzol—*PÄ* (1:1) an Silicagel chromatographisch getrennt, wobei zunächst 0,36 g (40%) 1-Napththoesäureäthylester, dann 3,4 g (68%) des unveränderten Dienesters gewonnen wurden. Auch bei Zimmertemp. entstand als einziges Reaktionsprodukt der Napththoesäureester, allerdings in geringer Ausbeute (6%).

⁹ M. Stiles, R. G. Miller und U. Burckhardt, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1792 (1963).