

ADDITION VON PHENOL AN PHENYLVINYLÄTHER ZU 1,1-DIPHENOXY-  
ÄTHANEN IN GEGENWART ORGANISCHER ELEKTRONENACCEPTOREN

Manfred L. Hallensleben

Institut für makromolekulare Chemie der Universität,  
78 Freiburg i.Br., Stefan-Meier-Str. 31, Deutschland

(Received in Germany 1 September 1971; received in UK for publication 13 September 1971)

Die Addition von Phenol 3 an Phenylvinyläther 1 zu 1,1-Diphenoxyäthanen 4 wird durch die Anwesenheit organischer Elektronenacceptoren 2 ermöglicht. Dabei ist deren katalytische Wirksamkeit proportional ihrer Acceptorstärke.

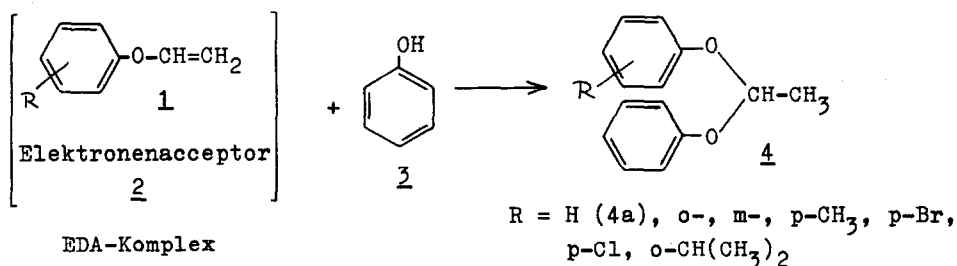


Tabelle 1

Elektronenacceptor	Acceptor- stärke <sup>1)</sup> (eV)	Aktivierung des Phenylvinyläthers	% Ausbeute <u>4a</u> (48 h Reaktions- zeit)
Tetracyanäthylen	2,2	( + ) <sup>+</sup> )	-
2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzo- chinon-1,4	1,95	+	32,4
2,4,7-Trinitrofluorenon-9	1,1	+	4,2
Chloranil	1,37	+	25,0
1,3,5-Trinitrobenzol	0,7	-	-
2,4,6-Trinitrotoluol	0,6	-	-

+ ) Reagiert zu 1,1,2,2-Tetracyano-3-phenoxy-cyclobutan <sup>2)</sup>

Der Reaktion voraus geht die Bildung eines Elektron-Donor-Acceptor- (EDA)-Komplexes zwischen Phenylvinyläther 1 und Elektronenacceptor 2. Infolge des partiellen Ladungsüberganges von Elektronendonator Phenylvinyläther 1 auf den Elektronenacceptor 2 wird im gesamten Donormolekül, also auch in der über die Sauerstoffbrücke in Konjugation zum Benzolring stehenden Vinylgruppe, eine teilweise positive Ladung induziert. Deren Größe ist neben der Donorqualität des Phenylvinyläthers 1 von der Acceptorstärke des verwendeten organischen Elektronenacceptors 2 abhängig. Das partiell positiviertete  $\alpha$ -Kohlenstoffatom der Vinylgruppe wird vom Phenol 3 nucleophil angegriffen. Die Addition folgt der Regel von Markovnikov.

Ein alternativer Mechanismus, bei dem das Phenol 3 durch Eingehen eines EDA-Komplexes mit einem starken Elektronenacceptor aktiviert wird, kann weitgehend ausgeschlossen werden. Bei Verwendung von p-Nitrophenol als nucleophiler Komponente wurde keine Reaktion mit Phenylvinyläther 1 beobachtet.

Die Reaktionspartner werden in siedendem THF umgesetzt und das Reaktionsprodukt 4 durch Destillation gereinigt. Nicht umgesetzte Ausgangsmaterialien werden quantitativ zurückgewonnen. Der Elektronenacceptor 2 geht unverändert aus der Reaktion hervor.

Die Struktur der Verbindung 4 wurde durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sichergestellt <sup>3)</sup>.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft Ha 704/1 unterstützt.

#### Literatur:

- 1) G.Briegleb, Angew. Chem. 76 (1964) 326; Angew. Chem. internat. Edit. 3 (1964) 617
- 2) J.R.Dombroski, M.L.Hallensleben und W.Regel, Tetrahedron Letters, zur Veröffentlichung eingereicht
- 3) M.L.Hallensleben, in Vorbereitung