

Über den Mechanismus der para-Claisen-Umlagerung

Zwei vor kurzem erschienene Mitteilungen¹ über die para-Claisen-Umlagerung veranlassen uns, einige weitere, diesen Gegenstand betreffende Befunde bekanntzugeben.

Die einer Reaktion erster Ordnung² gehorchende thermische para-Umlagerung verläuft, wie namentlich Experimente mit 3-[2',6'-Dimethyl-phenoxy]-propen(1)-[1-¹⁴C] gezeigt haben, streng intramolekular³ und ohne Inversion des Allylrestes⁴. Früher von MUMM⁵ erhobene, dazu in Widerspruch stehende Befunde haben sich inzwischen als unzutreffend herausgestellt⁶. Bei der photolytischen Umlagerung von 3-[2',6'-Dimethyl-phenoxy]-propen(1)-[1-¹⁴C] entstand hingegen ein 2,6-Dimethyl-4-allylphenol, in dem die Radioaktivität ungefähr gleichmässig auf das α - und γ -C-Atom des Allylrestes verteilt ist⁷. Diese Resultate schliessen für die thermische Umlagerungsreaktion radikalische, ionische und π -Komplex-Mechanismen aus; sie stehen in Übereinstimmung mit dem schon vor einiger Zeit, allerdings ohne genügende experimentelle Unterlagen postulierten, doppelten quasyzyklischen Mechanismus von HURD und POLLACK⁸.

Zur weiteren Abklärung des Reaktionsmechanismus haben wir nun, ausgehend von 3-Chlorpropanol(1)-[1-¹⁴C]⁹ über 3-(Phenoxy)-propen(1)-[1-¹⁴C]¹⁰ auf dem untenstehenden Weg¹¹ radioaktiven 2,6-Diallyl-phenyl-allyläther (VIII) bzw. dessen Umlagerungsprodukt IX hergestellt und die angegebenen Abbaureaktionen ausgeführt¹². Alle Umlagerungen wurden mit frisch chromatographierten Allyläthern entweder in Substanz oder bei Gegenwart von Diäthylanilin im Hochvakuum ausgeführt. Die Ozonolysen liessen sich so leiten, dass die Formaldehyd-Ausbeuten (als Formaldimedon) stets etwa 60% erreichten. Die Formaldimedone hat man durch Umkristallisieren und Hochvakuum-Sublimation bis zur konstanten Aktivität gereinigt. Eine nennenswerte Diskriminierung einzelner Allylreste bei den Tri-allylverbindungen ist dabei sicher nicht zu erwarten, da die Vinylgruppen frei stehen.

Der Aktivitätsunterschied der Formaldimedone XI und XII von 22,7% beweist, dass bei der Umlagerung VIII \rightarrow IX nicht der am Sauerstoff haftende Allylrest

allein, sondern teilweise auch die 2- und 6-ständigen C-Allylgruppen an das Kohlenstoffatom 4 gewandert sind, das heisst, es muss das Intermediärprodukt XIVa bzw. XIVb auftreten, indem die C-Allyl- und O-Allylreste einander äquivalent geworden sind. Da die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von XIVa und XIVb gleich gross ist, muss in IX (bzw. X) das γ -C-Atom des 4-ständigen Allylrestes 25% der Gesamtaktivität enthalten. (Unter Berücksichtigung eines 5%igen Isotopieeffektes etwa 23,7%.) Der gefundene Wert (22,7%) stimmt damit befriedigend überein. Schliesslich ist es kürzlich CONROY und FIRESTONE¹ bei der Ausführung der Claisen-Umlagerung von 2,6-Dimethylphenyl-allyläther in Gegenwart von Maleinsäure-anhydrid gelungen, in 6,5%iger Ausbeute das XIV entsprechende Dienaddukt zu isolieren.

Da bei der Wanderung des 2- bzw. 6-ständigen C-Allylrestes nach 4 Inversion eintritt, ist anzunehmen, dass die Stufe XIV \rightarrow IX über einen 6-gliedrigen, zyklischen Zwischenzustand B verläuft, in welchem die Bindungen gleichzeitig gelöst und gebildet werden. Der Zwischenzustand B steht bemerkenswerterweise im Gegensatz zur Bredtschen Regel. Die Reaktion XIV \rightarrow IX ist aber in vieler Hinsicht mit der Copeschen Umlagerung² verwandt. Aus den eingangs erwähnten Versuchsergebnissen mit dem radioaktiven 2,6-Dimethyl-phenyl-allyläther folgt jetzt auch zwingend, dass (in Analogie zur ortho-Claisen-Umlagerung) der O-Allylrest unter Inversion (über A) in die ortho-Stellung wandert. Die für die para-Claisen-Umlagerung einzig wichtige Reaktionsfolge ist daher VIII \rightarrow A \rightarrow XIV \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow IX. Die kinetischen Befunde von TARBELL und KINCAID³ stehen damit in Einklang.

Zur Bestätigung der Ozonisierungsergebnisse haben wir noch X in den Ester XIII umgewandelt. XIII besitzt 70,2% der Gesamtradioaktivität, während sich (ohne Isotopieeffekt) ein Wert von 75% berechnet⁴.

Aus dem Vergleich der Abbaureaktionen III \rightarrow V und II \rightarrow IV lässt sich ersehen, dass der Ozonabbau ziemlich spezifisch verläuft. Die relativ grosse Aktivität des Formaldehyds XI und die etwas zu niedrige Aktivität des Esters XIII deuten darauf hin, dass die thermische Umwandlung von VI in VII zu einigen Prozenten von einer para-Umlagerung begleitet ist. Auf diesen Punkt werden wir in der an anderer Stelle erscheinenden ausführlichen Mitteilung noch zurückkommen.

Wir danken Herrn Prof. KARRER und der Studienkommission für Atomenergie herzlich für die gewährte Unterstützung.

K. SCHMID, W. HAEGELE und H. SCHMID

Chemisches Institut der Universität Zürich, den 17. August 1953.

Summary

Experiments with ¹⁴C-labelled 2,6-Diallyl-phenyl-allyl-ether (VIII) have shown, that the thermal para-Claisen Rearrangement proceeds through two cyclic transition states, with a cyclo-hexadienon derivative XIV as a discrete intermediate in between.

¹ H. CONROY und R. A. FIRESTONE, Amer. Soc. 75, 2530 (1953).

² A. C. COPE und Mitarbeiter, Amer. Soc. 62, 441 (1940); 63, 1843, 1852 (1941); 69, 1893 (1947).

³ D. S. TARBELL und J. F. KINCAID, Amer. Soc. 62, 728 (1940).

⁴ Anmerkung bei der Korrektur: Die inzwischen aus VII gewonnene 2-Methoxy-isophtalsäure besass 93,1% der Gesamtaktivität. Die Differenz gegenüber XIII – 22,9% – steht in guter Übereinstimmung mit dem aus den Formaldimedonen stammenden Wert.

¹ H. CONROY und R. A. FIRESTONE, Amer. Soc. 75, 2530 (1953). – S. J. RHOADS, R. PAULINS und R. D. REYNOLDS, Amer. Soc. 75, 2531 (1953).

² D. S. TARBELL und J. F. KINCAID, Amer. Soc. 62, 728 (1940). – H. SCHMID und K. SCHMID, Helv. chim. Acta 36, 489 (1953).

³ H. SCHMID und K. SCHMID, Helv. chim. Acta 36, 489 (1953).

⁴ H. SCHMID und K. SCHMID, Helv. chim. Acta 36, 489 (1953). – J. P. RYAN und P. R. O'CONNOR, Amer. Soc. 74, 5866 (1952).

⁵ O. MUMM und Mitarbeiter, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 100, 1523 (1939).

⁶ S. J. RHOADS, R. PAULINS und R. D. REYNOLDS, Amer. Soc. 75, 2531 (1953).

⁷ K. SCHMID und H. SCHMID, Helv. chim. Acta 36, 687 (1953).

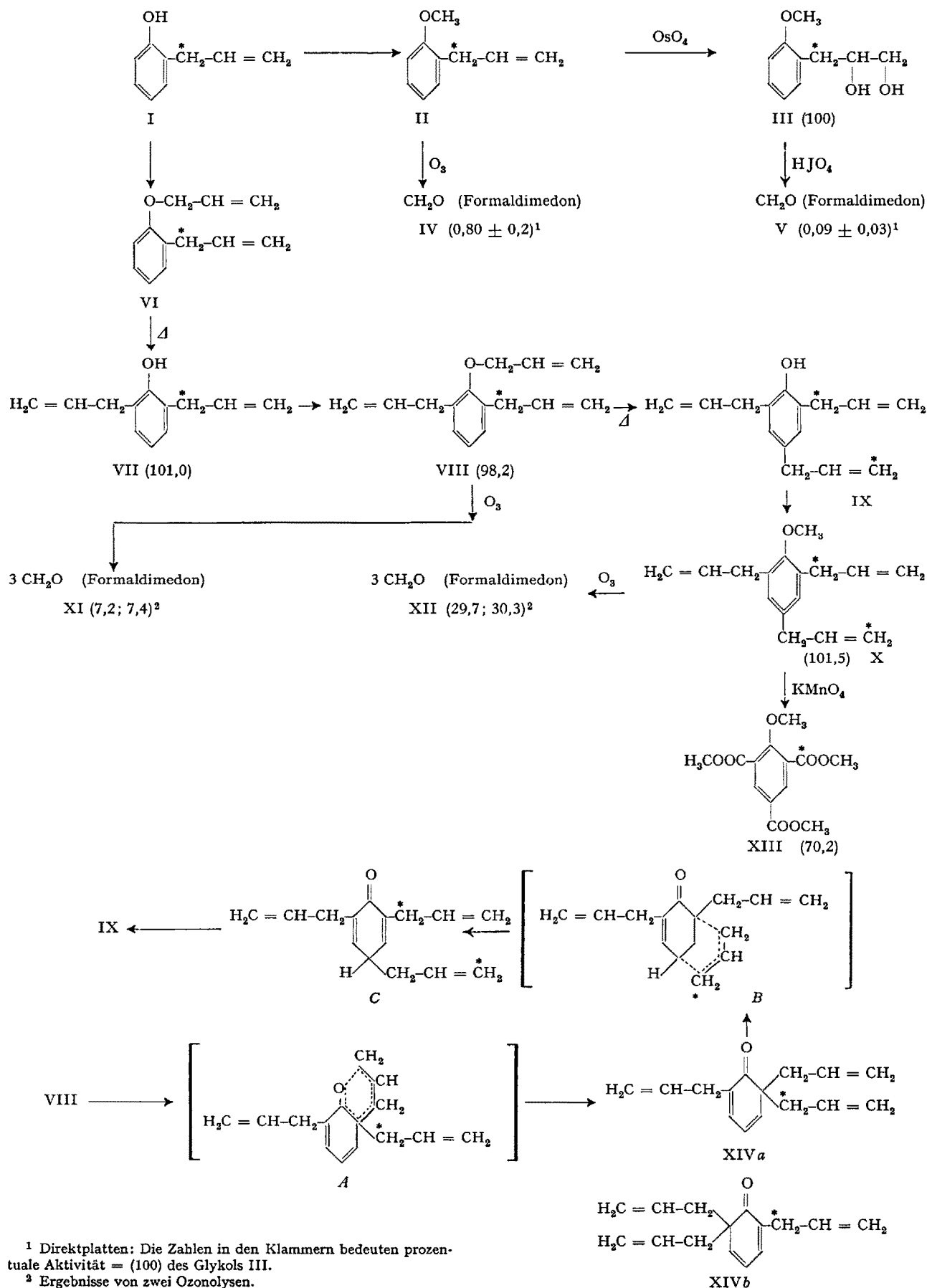
⁸ C. D. HURD und M. A. POLLACK, J. Org. Chem. 3, 550 (1939).

⁹ H. SCHMID und K. SCHMID, Helv. chim. Acta 36, 489 (1953).

¹⁰ J. P. RYAN und P. R. O'CONNOR, Amer. Soc. 74, 5866 (1952). – Vgl. H. SCHMID und K. SCHMID, Helv. chim. Acta 35, 1879 (1952).

¹¹ Vgl. L. CLAISEN, Liebigs Ann. Chem. 418, 69 (1919).

¹² Die Substanzen wurden nass verbrannt und die Kohlensäure als Bariumkarbonat ausgefällt. Die Zahlen in den Klammern bedeuten prozentuale Aktivität der durchschnittlichen molekularen Aktivität = (100) der Verbindungen VII, VIII und X. Reproduzierbarkeit \pm 2%, bei den Formaldimedonen \pm 3–5% der angegebenen Zahlen. Da es sich bei der para-Claisen-Umlagerung um eine intramolekulare Reaktion handelt, repräsentieren die Formeln jeweils ein einzelnes radioaktives Molekül (mit Ausnahme von IX, X, B und C).



¹ Direktplatten: Die Zahlen in den Klammern bedeuten prozentuale Aktivität = (100) des Glykols III.

² Ergebnisse von zwei Ozonolysen.