

В. Н. БЕЛОВ и Е. Д. ВОЛКОВА

## О ПРЕВРАЩЕНИИ АЛЛИЛОВОГО ЭФИРА ГВАЯКОЛА В ЭВГЕНОЛ

(Представлено академиком В. М. Родионовым 23 X 1953)

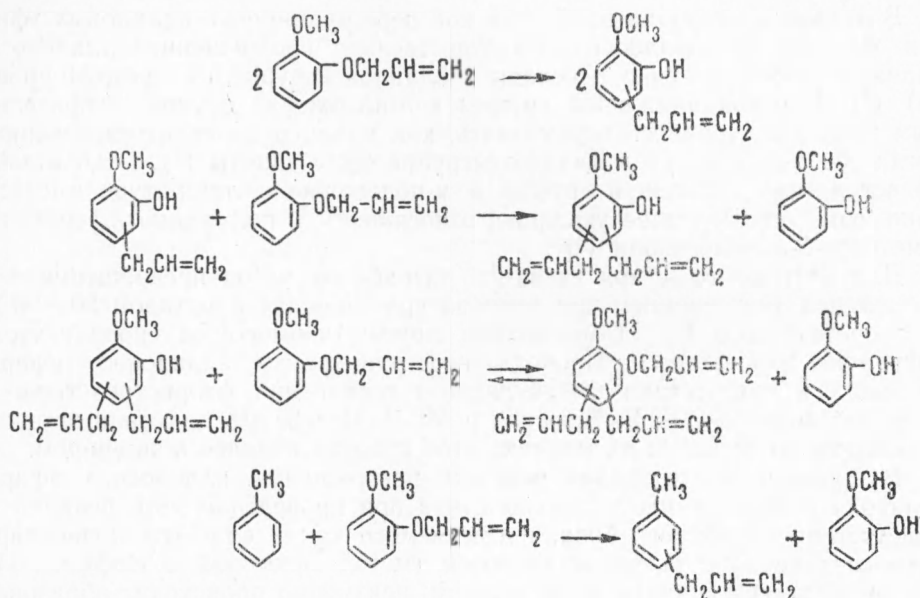
В изученных случаях клайзеновской перегруппировки аллиловых эфиров фенолов наблюдалось преимущественное перемещение аллильного радикала в *o*-положение к исходной аллилоксигруппе (*o*-перегруппировка) (1). Переход аллильной группы в *n*-положение с удовлетворительным выходом удавалось осуществить, как правило, лишь в тех случаях, когда оба *o*-положения к аллилоксигруппе были заняты (2). Относительно вступления аллильной группы в *m*-положение в литературе имеется лишь одно определенное указание, относящееся к получению 2,3-диокси-1-метокси-5-аллилбензола (3).

Для аллилового эфира гваякола разработан метод превращения его в *o*-эвгенол (нагреванием при температуре кипения) с выходом 80—90% от теоретического (4). Образование других изомеров эвгенола в этом случае не наблюдается. Проводя перегруппировку аллилового эфира гваякола в присутствии молекулярного соединения фтористого бора с уксусной кислотой, Л. Я. Брюсова и М. Л. Иоффе (5) получили эвгенол с выходом до 38%. По их мнению, этот продукт являлся *n*-эвгенолом.

В процессе исследования реакции превращения аллилового эфира гваякола в эвгенол мы установили, что при проведении этой реакции в присутствии фтористого бора, применяемого как в виде его молекулярного соединения с уксусной кислотой (метод Брюсовой и Иоффе (5)), так и комплекса с диэтиловым эфиром, неизменно происходит образование смеси изомерных эвгенолов. Для определения состава этой смеси нами был разработан метод разделения изомерных эвгенолов, основанный на различной их способности к образованию кристаллических молекулярных соединений с поташом. По нашим данным, при проведении реакции в присутствии комплекса фтористого бора с уксусной кислотой (перегруппировка происходит при температуре  $\sim 70^\circ$ ) образуется около 13% *n*-эвгенола и значительно меньшие количества *o*- и *m*-изомеров. При использовании в качестве катализатора молекулярного соединения  $\text{BF}_3$  с диэтиловым эфиром (реакция происходит при температуре  $\sim 51^\circ$ ) образуется лишь около 13% смеси изомерных эвгенолов. В обоих случаях наблюдается образование большого количества смолистых продуктов. Как показали наши опыты, и в других случаях проведения этой реакции в присутствии катализаторов процесс протекает неоднородно, приводя к образованию сложной смеси продуктов.

Более подробно продукты реакции были исследованы нами в опытах, проведенных в присутствии асканита. С этим катализатором реакция начинается при нагреве реакционной смеси до температуры около  $90^\circ$ , процесс сопровождается выделением тепла, что вызывает сильное повышение температуры. Более спокойно реакция протекает при добавлении к аллиловому эфиру гваякола растворителя, например толуола. В этих условиях выход *o*-эвгенола составляет около 28,8%, *n*-эвгенола около 12,6% и, кроме того, образуется небольшое количество *m*-изомера (хави-

бетола); из реакционной смеси выделены также диаллилгваякол и его аллиловый эфир и гваякол (около 6,6% от теоретического). В тех опытах, когда реакция проводилась в среде толуола при 123—130°, нам удалось выделить из реакционной смеси в незначительном количестве аллилтолуол (повидимому, смесь изомеров). Этот факт заслуживает особого внимания, так как указывает на переход аллильной группы от аллилового эфира гваякола в молекулу растворителя. Как результат межмолекулярного аллилирования следует рассматривать и процесс образования хавибетола, так как невозможно допустить, что перемещение аллильной группы в *m*-положение осуществляется по внутримолекулярному механизму. Протекание процессов межмолекулярного аллилирования подтверждается и наличием среди продуктов реакции диаллилгваякола и его аллилового эфира, также гваякола. Схематично образование указанных продуктов может быть выражено следующим образом:



Полученные нами экспериментальные данные заставляют пересмотреть представление о клайзеновской перегруппировке, как протекающей исключительно по внутримолекулярному механизму. В последние годы такая трактовка механизма клайзеновской перегруппировки была основана на результатах ряда работ, проведенных с соединениями с мечеными атомами (6). Следует, однако, заметить, что в этих работах доказывался внутримолекулярный характер лишь *o*-перегруппировки, протекающей в результате термического воздействия. Наше исследование с несомненностью показывает, что в присутствии каталитически действующих веществ при клайзеновской перегруппировке происходят процессы межмолекулярного *S*-аллилирования. Однако мы не исключаем, что наряду с этим образование *o*-изомера происходит и в результате внутримолекулярного превращения.

### Экспериментальная часть

Превращение аллилового эфира гваякола при нагревании его с асканитом в среде толуола. 200 г аллилового эфира гваякола (т. кип. 111—113° при 11 мм;  $n_D^{23}$  1,5340), 200 г сухого толуола (т. кип. 110°) и 50 г сухого асканита \* при переме-

\* Высушен при 120° в течение нескольких часов.

шивании осторожно нагревают на масляной бане. Обогрев бани прекращают, когда температура реакционной смеси достигнет 92° (температура бани около 97°). В течение последующих ~ 5 мин. температура самопроизвольно поднимается до ~ 130°, а через следующие ~ 15 мин. падает до 97°. По охлаждении отфильтровывают асканит и промывают его небольшим количеством толуола. Толуол от промывки соединяют с фильтратом, промывают 10% NaOH (общее количество 660 мл), затем раствором поваренной соли и сушат.

1. Выделение соединений фенольного характера. Щелочной раствор, полученный при экстракции реакционной смеси раствором едкого натра, подкисляют разбавленной соляной кислотой; выделившееся масло экстрагируют три раза толуолом (450 мл). Толуольный раствор промывают насыщенным раствором поваренной соли, сушат сульфатом натрия и затем отгоняют растворитель. Получают в остатке 152,7 г, что составляет 76,4% от количества аллилового эфира гваякола, взятого в реакцию. После двух фракционированных перегонки в вакууме получают две основные фракции: I — т. кип. 101—107° при 6 мм (29,4 г) и II — т. кип. 108—120° при 6 мм (76,6 г). Кроме того, от второй перегонки получают остаток в количестве 4,3 г.

Для разделения каждой из этих двух фракций на составляющие их компоненты они подвергались обработке поташом, а затем выделенные после соответствующей обработки продукты фракционировались в вакууме. Специальными опытами было установлено, что при обработке поташом в определенных условиях гваякол и *n*-эвгенол образуют кристаллические комплексные соединения, в то время как *o*-эвгенол и хавибетол остаются в жидкой части реакционной смеси. Фракционированием (в вакууме) продукта, полученного при разложении кристаллического комплексного соединения 10% серной кислотой, выделяют в достаточно чистом виде гваякол и *n*-эвгенол. Из фильтрата фракционированием (также в вакууме) получают смесь *o*- и *m*-эвгенола (хавибетола).

В результате такой обработки из I фракции (29,4 г) были выделены: Гваякол — т. кип. 200°;  $n_D^{20}$  1,5431.

Найдено %: С 67,70; 67,82; Н 6,57; 6,67  
С<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: С 67,73; Н 6,49

*o*-Эвгенол — т. кип. 114—115° при 8 мм;  $n_D^{20}$  1,5393; *n*-нитробензоат — т. пл. 96—97°.

*n*-Эвгенол —  $n_D^{20}$  1,5401; *n*-нитробензоат — т. пл. 78,8—79,6°.

Из фракции II (76,6 г) при аналогичной обработке выделены:

*n*-Эвгенол — т. кип. 121,5—124° при 10 мм;  $n_D^{20}$  1,5407; *n*-нитробензоат — т. пл. 78,5—79,5°. Смешанная проба с тем же производным *n*-эвгенола, выделенного из эфирного масла, депрессии не дала. Нагреванием со щелочью получен *n*-изоэвгенол —  $n_D^{20}$  1,5770; бензоат — т. пл. 103,5—104,5°. Смешанная проба с известным препаратом расплавилась при той же температуре.

Смесь *o*-эвгенола и хавибетола — т. кип. 108—120° при 5,5 мм (*n*-нитробензоат не кристаллизующееся масло). Эта смесь была подвергнута нагреванию с едким кали (1 ч. КОН + 1 ч. воды) при температуре 180—185° с целью превращения содержащихся в ней компонентов в соответствующие пропенильные соединения. Из смеси изомеризованных продуктов были выделены:

*o*-Изоэвгенол — т. пл. 78,3° (по литературным данным т. пл. 78° (?)). Полученный из него бензоат имел т. пл. 71—72,5°.

Найдено (для бензоата) %: С 76,36; 76,13; Н 5,99; 6,20  
С<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: С 76,09; Н 6,01

Изохавибетол — т. пл. 94,5—95,3° (по литературным данным т. пл. 92° (8), т. пл. 96° (9)).

Найдено %: С 73,40; 72,96; Н 7,23; 7,37  
C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: С 73,14; Н 7,36

Всего было выделено в этом опыте: *n*-эвгенола 25,2 г, т. е. 12,6% от теоретического; *o*-эвгенола 57,7 г, или 28,8% от теоретического, и гваякола около 10 г, что составляет около 6,6% от теоретического.

Из остатка (4,3 г), полученного при вторичной перегонке продуктов фенольного характера (выделенных из реакционной смеси), фракционированием под вакуумом изолировано было вещество, имевшее: т. кип. 137° при 0,5 мм;  $n_D^{20}$  1,5437.

Найдено %: С 76,24; 76,28; Н 7,95; 8,11  
C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: С 76,43; Н 7,89

Для *o,n*-диаллилгваякола литературные данные: т. кип. 149° при 10 мм (7) и т. кип. 145—147 при 7—8 мм (5).

II. Выделение соединений нефенольного характера. После отделения щелочью соединений фенольного характера и удаления растворителя получают 30,5 г продуктов, что соответствует 15% от взятого в реакцию аллилового эфира гваякола. Перегонкой в вакууме были выделены две основные фракции: I — т. кип. 63—99° при 9—10 мм (5,0 г) и II — т. кип. 102—147° при 8—9 мм (16,8 г).

Из I фракции выделено было вещество с т. кип. 52—54° при 7 мм;  $n_D^{20}$  1,5150; роданометрическое бромное число 105,2 (вычислено для аллилтолуола 120,8). После дополнительной перегонки над металлическим натрием: т. кип. 170—176°;  $n_D^{20}$  1,5140;  $d_4^{20}$  0,8973.  $MR_D$  44,32. C<sub>10</sub>H<sub>12</sub> (4 $\bar{=}$ ). Вычислено:  $MR_D$  44,31.

Найдено %: С 91,09; 90,90; Н 9,24; 9,46  
C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>. Вычислено %: С 90,85; Н 9,15

При окислении этого углеводорода перманганатом получена кислота срезкой т. пл. 76—100° (вероятно, смесь изомерных толуиловых кислот). По литературным данным: *o*-толуиловая кислота т. пл. 107—108°; *m* — т. пл. 111—113° и *n* — т. пл. 181° (10).

Найдено %: С 70,57; 70,86; Н 6,20; 6,39  
C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: С 70,57; Н 5,92

Из II фракции был выделен исходный аллиловый эфир гваякола и некоторое количество аллилового эфира диаллилгваякола (CH<sub>2</sub>O)(CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>O)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, который имел: т. кип. 129—130° при 0,6 мм;  $n_D^{20}$  1,5407;  $d_3^{20}$  1,0389.  $MR_D$  73,87. C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (6 $\bar{=}$ ). Вычислено:  $MR_D$  74,37.

Найдено %: С 78,56; 78,74; Н 8,26; 8,39  
C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: С 78,65; Н 8,25

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
синтетических и натуральных душистых веществ

Поступило  
18 IX 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> L. Claisen, Ber., 45, 3157 (1912); Органич. реакции, сборн. 2, 7, 1950.  
<sup>2</sup> L. Claisen, Lieb. Ann., 418, 69 (1919). <sup>3</sup> V. M. Trikojus, D. E. White, J. Chem. Soc., 1949, 436. <sup>4</sup> Синтезы органич. препаратов, сборн. 3, 500, 1952.  
<sup>5</sup> Л. Я. Брюсова, М. Л. Иоффе, ЖОХ, 11, 722 (1941). <sup>6</sup> А. С. Фоменко, Г. П. Миклухин, Е. А. Садовникова, ДАН, 62, 91 (1948); А. С. Фоменко, Е. А. Садовникова, ЖОХ, 20, 1898 (1950); H. Schmid, K. Schmid, Helv. Chim. Acta, 35, 1879 (1952). <sup>7</sup> L. Claisen, O. Eisleb, Lieb. Ann., 401, 53 (1913).  
<sup>8</sup> C. Romeranz, Zbl., 1901, 1, 806. <sup>9</sup> A. Béhal, M. Tiffeneau, Bl., (4), 3, 309 (1908). <sup>10</sup> И. Хейльброн, Г. М. Бенбери, Словарь орган. соедин., 3, 777, 1949