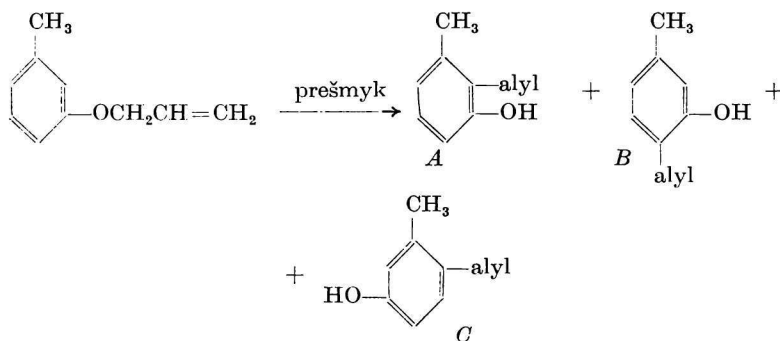


CLAISENOV PREŠMYK *m*-ALYLOXYTOLUÉNU

L. DÚBRAVKOVÁ, I. JEŽO, P. ŠEFČOVIČ, Z. VOTICKÝ

Oddelenie farmaceutickej chémie a biochémie
Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Ako reakčné produkty po Claisenovom prešmyku *m*-alyloxytoluénu uvádza literatúra [1] buď 2-alyl-3-metylphenol, alebo 2-alyl-5-metylphenol, pričom sa predpokladá, že prebieha výlučne *orto*-prešmyk. Je však známe, že pri Claisenovom prešmyku dochádza i k *para*-prešmyku, a to aj vtedy, keď obidve *orto*-polohy sú voľné, to znamená, že v danom prípade musia vzniknúť všetky tri izoméry:

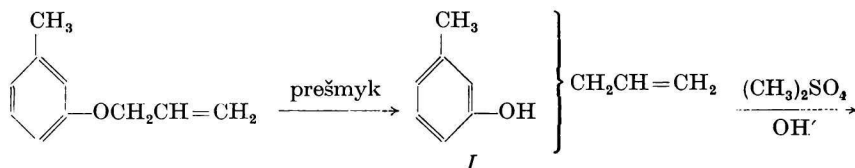


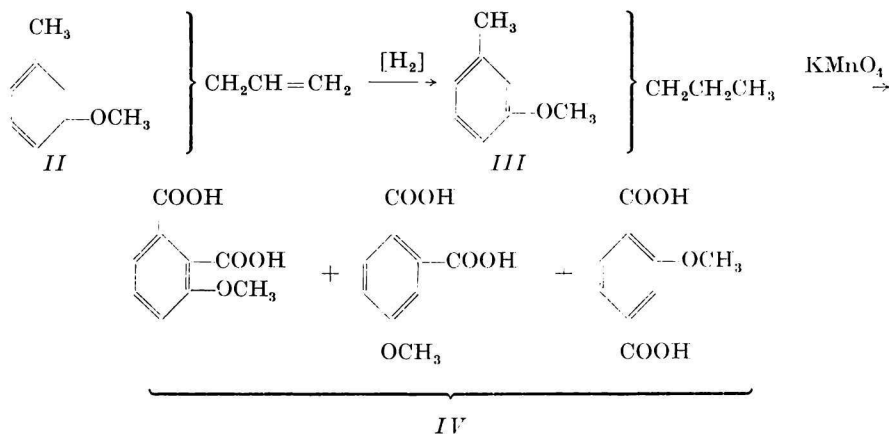
Prítomnosť týchto izomérov sme dokázali dvojakým spôsobom:

- a) chromatografickým rozdeľovaním zmesi izomérov po Claisenovom prešmyku *m*-alyloxytoluénu,
- b) rozkryštalovaním zmesi kyselín metoxyfenyldikarbónových, pripravených týmto reakčným postupom:

Zmes fenolov (*I*), vzniknutá Claisenovým prešmykom *m*-alyloxytoluénu, najprv sa obvyklým spôsobom previedla na zmes príslušných metylérov (*II*), ktorá po katalytickej hydrogenizácii za použitia Adamsovho katalyzátora (*III*) sa podrobila oxidácii manganistanom draselným. Získala sa zmes kyselín metoxyfenyldikarbónových (*IV*), ktorá rozkryštalovaním z vody poskytla 3 látky:

- i) kyselinu 3-metoxifytalovú, vzniknutú z *A*,
- ii) kyselinu 4-metoxifytalovú, vzniknutú z *C*,
- iii) kyselinu 2-metoxytereftalovú, vzniknutú z *B*.





Percentuálne zloženie zmesi *IV*, i keď len veľmi aproximatívne, je:

kyselina 3-metoxyftalová 12 %,

kyselina 4-metoxyftalová 6 %,

kyselina 2-metoxytetralová 82 %.

Z toho jasne vyplýva, že v danom prípade je preferovaný najmä *orto*-prešmyk a len v nepatrnej miere dochádza k *para*-prešmyku.

Experimentálna časť

Všetky body topenia a body varu sú nekorigované.

x-alyl-3-metyljenol (*I*)

Pôvodnú metódu L. Claisena a O. Eisleba [1] sme modifikovali takto:

148,2 g (1 mól) *m*-alyloxytoluénu sa 3 hodiny pozvoľna zahrieva tak, aby za tento čas teplota vystúpila na 210 °C. Potom sa ďalšie 2 hodiny zahrieva na 220—230 °C. Po skončení reakcie a ochladení reakčnej zmesi sa táto rozpustí v éteri a roztok sa dôkladne niekoľkokrát pretrepe 15 %-ným NaOH. Spojené alkalické extrakty sa okyslia koncentrovanou kyselinou solnou a vylúčený produkt sa opäť vyextrahuje éterom. Extrakt sa po vysušení bezvodým Na₂SO₄ podrobí vákuovej frakčnej destilácii, čím sa získa 133,4 g, t. j. 90 % produktu s b. v. ₁₁ = 110—112 °C.

Pre C₁₀H₁₂O (*M* = 148,19)

teoreticky	C = 81,03 %	H = 8,16 %
nájdené	C = 81,12 %	H = 8,26 %

Literatúra [1] udáva b. v. ₁₁ = 111—112 °C, b. t. = 53 °C.

x-alyl-3-metoxytoluén (*II*)

Do roztoku 92 g KOH v 200 ml vody sa pridá 125,5 g (0,845 mólu) *I* a po zahriatí na 80 °C sa k reakčnej zmesi prikvapká 120 ml dimetylsulfátu. Potom sa zahrieva ďalšie 2 hodiny na 80 °C. Po skončení reakcie a pridaní 500 ml vody sa reakčná zmes ochladí, vyextrahuje éterom, extrakt sa vysuší CaCl₂ a vákuove frakciuje. Získa sa 129 g, t. j. 94 % produktu s b. v. ₉ = 97—98 °C.

Pre $C_{11}H_{14}O$ ($M = 162,22$)

teoreticky	C = 81,44 %	H = 8,70 %
nájdené	C = 81,56 %	H = 8,76 %

x-propyl-3-metoxytoluén (III)

127 g (0,785 mólu) *II* sa rozpustí v 1000 ml etanolu a po pridaní 2 g PtO_2 sa pri laboratórnej teplote katalyticky hydrogenizuje pri 60 atm počiatočného tlaku, pričom sa reakcia za 2 hodiny skončí. Po odfiltrovaní katalyzátora sa reakčná zmes podrobí vákuovej frakčnej destilácii, čím sa získa 117 g, t. j. 91 % produktu s b. v. $t. = 95^\circ C$.

Pre $C_{11}H_{16}O$ ($M = 164,24$)

teoreticky	C = 80,45 %	H = 9,82 %
nájdené	C = 80,56 %	H = 9,98 %

Kyselina x-karboxy-3-metoxybenzoová (IV)

Zmes 94,8 g $KMnO_4$, 1500 ml vody a 16,4 g (0,1 mólu) *III* sa pod spätným chladičom varí dotiaľ, kým sa roztok neodfarbí. Potom sa za horúca prefiltruje a filtrát sa vákuovo zahustí na malý objem. Po okyslení destilačného zvyšku koncentrovanou kyselinou solnou sa vylúčený produkt odsaje, čím sa získa 6,2 g, t. j. 31,7 % zmesi surových kyselín.

10 g zmesi surových kyselín sa podrobilo frakčnej kryštalizácii, čím sa získalo:

- 8,24 g kyseliny 2-metoxytereftalovej s b. t. = $275\text{—}277^\circ C$; literatúra [2] udáva b. t. = $276\text{—}279^\circ C$,
- 1,18 g kyseliny 3-metoxyftalovej s b. t. = $172\text{—}173^\circ C$; literatúra [3] uvádza b. t. = $173\text{—}174^\circ C$,
- 0,56 g kyseliny 4-metoxyftalovej s b. t. = $167\text{—}168^\circ C$; literatúra [4] udáva b. t. = $168\text{—}170^\circ C$.

Zmesné body topenia získaných produktov s autentickými látkami nevykazovali v nijakom prípade depresiu.

Chromatografickú analýzu *I* vykonala O. Bauerová takto:

papier Whatman 1 impregnovaný 1,6 N-KOH;

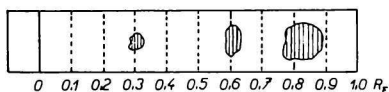
mobilná fáza: chloroform;

nanáška látky: 100 γ v $CHCl_3$;

chromatografovanie: zostupná chromatografia pri $20^\circ C$. čas 20 hodín;

detekcia: Paulyho činidlo;

chromatogram (obr. 1).



Obr. 1.

Analýzy získaných produktov urobil inž. J. Beicht, za čo mu srdečne ďakujeme.

Súhrn

Dokázalo sa, že pri Claisenovom prešmyku *m*-allyloxytoluénu vznikajú tri látky:

- a) 2-allyl-3-metylphenol,
- b) 2-allyl-5-metylphenol,
- c) 3-metyl-4-allylphenol.

Vznik uvedených látok sa dokázal jednak chromatograficky v zmesi vzniknutých fenolov, jednak stanovením bodov topenia oxydačných produktov, ako aj zmesných bodov topenia s autentickými látkami. Ako východisková surovina na oxydáciu sa použila zmes *x*-propyl-3-metoxytoluénu, vzniknutá z *x*-allyl-3-metylphenolov metyláciou a katalytickou hydrogenizáciou.

ПЕРЕГРУППИРОВКА КЛАЙЗЕНА *m*-АЛЛИЛОКСИТОЛУОЛА

Л. ДУБРАВКОВА, И. ЕЖО, И. ШЕФЧОВИЧ, З. ВОТИЦКИЙ

Отделение фармацевтической химии и биохимии Химического института Словацкой Академии Наук в Братиславе

Выводы

Определенно, что при перегруппировке Клайзена *m*-аллилокситолуола возникают 3 вещества а именно

- a) 2-аллил-3-метилфенол,
- б) 2-аллил-5-метилфенол,
- в) 3-метил-4-аллилфенол.

Доказательство возникновения приведенных веществ сделано как методом хроматографического деления смеси возникших фенолов, так и определением точек плавления окислительных продуктов и определением температур плавления смешанных проб с аутентическими веществами, причем как исходное сырье к окислению была употреблена смесь *x*-пропил-3-метокси-толуолов, возникающая из *x*-аллил-3-метилфенолов метилированием и каталитическим гидрированием.

Поступило в редакцию 28. 5. 1957 г.

CLAISENSCHE UMLAGERUNG DES *m*-ALLYLOXYTOLUOLS

L. DÚBRAVKOVÁ, I. JEŽO, P. ŠEFČOVIČ, Z. VOTICKÝ

Abteilung für pharmazeutische Chemie und Biochemie des Chemischen Instituts an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde nachgewiesen, dass bei der Claisenschen Umlagerung des *m*-Allyloxytoluols drei Stoffe entstehen, u. zw.

- a) 2-Allyl-3-methylphenol,
- b) 2-Allyl-5-methylphenol,
- c) 3-Methyl-4-allylphenol.

Der Nachweis der Entstehung der angeführten Stoffe wurde erbracht, einerseits chromatographisch im Gemisch der gebildeten Phenole, andererseits durch Bestimmung der Schmelzpunkte der Oxydationsprodukte, sowie auch der Mischschmelzpunkte mit

authentischen Stoffen, wobei als Ausgangsrohstoff zur Oxydation ein Gemisch von α -Propyl-3-methoxytoluol verwendet wurde, welches aus α -Allyl-3-methylphenolen durch Methylierung und katalytische Hydrogenierung entstanden ist.

In die Redaktion eingelangt den 28. 5. 1957

LITERATÚRA

1. Claisen, Eisleb, *Ann.* *401*, 57, 79 (1913). — 2. Baeyer, Tutein, *Ber.* *22*, 2187 (1889). — 3. Bentley, Robinson, Weizmann, *J. Chem. Soc.* *91*, 110 (1904). — 4. Bentley, Weizmann, *J. Chem. Soc.* *91*, 103 (1904).

Došlo do redakcie 28. 5. 1957