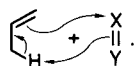


Zu den [3,3]-sigmatropen Umlagerungen zählen die Claisen-Umlagerungen von Allylphenylethern (**K-46b**), Allylvinylethern (**K-47a**), Allylketenacetalen ($R = OR$) (**K-48**) und Acetessigsäure-allylestern ($R = OH$) (**Q-8e**, Carroll-Reaktion). Hierbei werden die Allylvinylether durch Umetherung intermediär aus Allylalkoholen und Enolethern, die Allylketenacetale aus Allylalkoholen und Orthoestern gebildet. Im allgemeinen verlaufen die Reaktionen über einen sesselförmigen Übergangszustand. (Die Konformation des Übergangszustandes bestimmt die Konfiguration der neu gebildeten Doppelbindung).

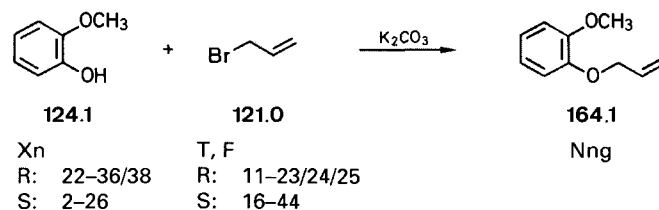
Mechanistisch verwandt mit der [1,5]-sigmatropen Verschiebung ist die En-Reaktion, die ebenfalls orbitalkontrolliert suprafacial abläuft. Hierbei erfolgt die thermische Addition eines Olefins mit allylständigem Wasserstoff (En) an eine elektronenarme Mehrfachbindung unter Bildung eines 1:1-Adduktes und Verschiebung der Doppelbindung¹⁰⁸:



Bei den Metallo-En-Reaktionen werden Allyl-Metall-Verbindungen eingesetzt, die *in situ* aus geeigneten Vorstufen (z. B. Allylbromiden, Allylacetaten) gebildet werden (stöchiometrisch: Li, Mg, Zn; katalytisch: Ni, Pd, Pt).

Besonders interessant sind die intramolekularen En-Reaktionen, die im allgemeinen einheitliche Produkte ergeben^{109a} (**K-49**). Bei Verwendung von Enophilen, die durch zwei Elektronenakzeptor-Gruppen aktiviert sind und Einsatz von Lewisäuren lassen sich En-Reaktionen sogar bei -78°C durchführen. Diese Reaktionen zeichnen sich durch eine besonders hohe Stereoselektivität aus^{109b}.

K-46a–b* *o*-Eugenol
K-46a* Guajakolallyl ether¹¹⁰



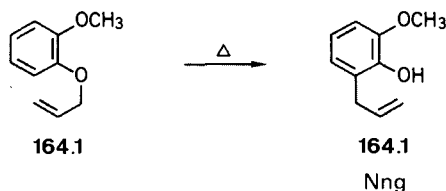
Eine Mischung von 24.8 g (0.20 mol) Guajakol **O-1c**, 26.6 g (0.22 mol) Allylbromid, 28.0 g wasserfreiem Kaliumcarbonat und 40 ml wasserfreiem Aceton wird 8 h unter Rückfluß und Rühren erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird mit 80 ml H₂O versetzt und zweimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Ether-Extrakte werden zweimal mit je 100 ml 10 proz. NaOH ausgeschüttelt und über K₂CO₃ getrocknet. Nach Abziehen des Solvens i. Vak. wird das verbleibende Öl bei 15 torr fraktioniert; man erhält 27.2 g (85%) Guajakolallylether vom Sdp.₁₅ 110–114°C und $n_D^{13} = 1.5367$.

IR(Film): 1655 cm⁻¹ (C=C).
¹H-NMR(CDCl₃): δ = 6.85 (s; 4 H, Aromaten-H), 6.35–5.05 („m“; 3 H, –CH=CH₂), 4.53 („d“, J = 5 Hz; 2 H, Allyl-CH₂), 3.81 (s; 3 H, OCH₃).
 Die mit „“ gekennzeichneten Signalgruppen sind Bestandteile eines ABCX₂-Systems, dessen genaue Analyse mit Hilfe eines 100-MHz-Spektrums durchzuführen ist.

Veretherung von Phenolen durch Reaktion mit Alkylhalogeniden (Bromiden oder Iodiden) in Gegenwart von Kaliumcarbonat in Aceton als Solvens.

K-46b* *o*-Eugenol¹¹⁰



25.0 g (0.15 mol) Guajakolallylether **K-46a** werden innerhalb von 30 min auf 230°C (Innentemperatur) erhitzt, wobei Sieden einsetzt und Orangefärbung eintritt; man hält 1.25 h bei 230–240°C.

Man kühlt auf RT ab, nimmt in 100 ml Ether auf und extrahiert die Ether-Lösung dreimal mit je 100 ml 10 proz. NaOH. Die vereinigten Alkali-Extrakte werden mit 100 ml 6 molarer HCl angesäuert und dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die Ether-Lösung wird über Na₂SO₄ getrocknet und das Solvens i. Vak. abgezogen. Das zurückbleibende Öl liefert bei der Destillation im Wasserstrahlvakuum 21.3 g (85%) *o*-Eugenol als farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₈ 123–126°C und $n_D^{13} = 1.5426$.

IR(Film): 3600–3200 (breit, OH), 1640 (C=C), 1615, 1595 cm⁻¹.
¹H-NMR(CDCl₃): δ = 6.9–6.5 (m; 3 H, Aromaten-H), 6.3–5.2 („m“; 3 H, –CH=CH₂), 5.82 [s; 1 H, OH (verschwindet bei D₂O-Zusatz)], 3.69 (s; 3 H, OCH₃), 3.38 („d“, J = 6 Hz; 2 H, Allyl-CH₂).

[3,3]-Sigmatrope Umlagerung von Allylphenolethern zu *o*-Allylphenolen (Claisen-Umlagerung)¹⁰⁷.