

sofort ein mikrokristalliner Niederschlag; aus verdünnten Lösungen von 1:1000 bis 1:10000 erhält man nach 1 Sek. bis 2 Min. einen Regen von flachen Täfelchen, die im Sonnenlicht prächtig in allen Farben schillern.

Vielleicht werden die voraussichtlich noch schwerer löslichen, höher molekularen Diaryl-thallinitrate ähnlich dem Nitronnitrat zum Nachweis und zur quantitativen Fällung der Salpetersäure brauchbar sein.

Die Untersuchung der Alkyl-thalliumfluoride wird fortgesetzt.

52. L. Claisen und E. Tietze: Über den Mechanismus der Umlagerung der Phenol-allyläther.

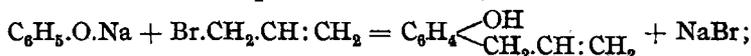
[Aus d. Chem. Laborat. von L. Claisen in Godesberg a. Rh.]

(Eingegangen am 19. Dezember 1924.)

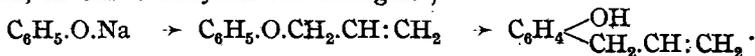
Vor einiger Zeit wurde mitgeteilt¹⁾, daß die bisher in nur wenigen Fällen bei Resorcin, Orcin, Phloroglucin, Anthranol und Oxanthranol — beobachtete Bildung von *C*-Alkylderivaten beim Umsatz der betreffenden Alkali-phenolate mit Alkylhalogeniden auch bei vielen anderen Phenolen eintritt, wenn man statt der Halogenide der gesättigten Alkyle diejenigen von wasserstoff-ärmeren Alkylen — Allyl, Homoallyl²⁾, Cinnamyl, Benzyl — anwendet. Aber auch bei diesen letzteren kommt es sehr wesentlich auf die Bedingungen an, unter denen die Einwirkung erfolgt: Umsetzung in Alkohol oder Aceton (also in dissoziierenden Medien) läßt in normaler Weise nur oder fast nur die *O*-Alkylderivate (die Phenoläther) entstehen, wohingegen die Umsetzung in nicht-dissoziierenden Medien, wie Benzol oder Toluol, sehr reichlich, in manchen Fällen fast ausschließlich, die Kernalkylderivate ergibt.

Bei diesen ungesättigten Halogeniden — von Allyl, Homoallyl und Cinnamyl, nicht von Benzyl — hat man also zwei Wege, um zu den *C*-alkylierten Phenolen zu gelangen:

1. den vorhin erwähnten direkten Weg, Kochen des Halogenids mit dem betreffenden Natriumphenolat in Benzol, z. B.:



2. den indirekten Weg, daß man das Alkali-phenolat durch Kochen mit dem Halogenid in Alkohol oder Aceton zunächst in das *O*-Alkylderivat (den Phenoläther) verwandelt und dieses nachträglich, durch Erhitzen für sich, in das *C*-Alkylderivat umlagert³⁾:



In beiden Fällen tritt, wie sich gezeigt hat, das Alkyl in die Orthostellung (zu dem OH) ein.

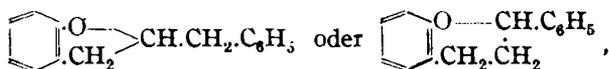
Von Interesse war es nun, zu sehen, ob die beiden Wege stets, auch bei Homoallyl und Cinnamyl, zu demselben Alkylderivat führen; von Interesse deshalb, weil von dem Ausfall dieser Versuche Aufklärung über einen noch

¹⁾ L. Claisen, Z. Ang. 36, 478 [1923].

²⁾ Unter Homoallyl sind hier nur die wahren Homologen des Allyls, also solche mit gleicher Lage der Doppelbindung wie in $\text{CH}_2\text{:CH.CH}_2\text{—}$, verstanden.

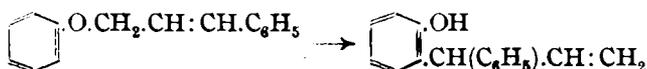
³⁾ Claisen, B. 45, 3157 [1912]; Claisen und Eisleb, A. 401, 21 [1913]; Claisen, A. 418, 69 [1919].

stehenden Alkylderivats, also des wahren Cinnamyl-phenols $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$, sind folgende: Krystallinische Masse vom Schmp. 56° und Sdp.⁶⁾ $208-209^{\circ}$ (11 mm); Schmp. des Phenylcarbaminats 131.5 bis 132° . Daß das Ortho- und nicht das Paraderivat vorliegt, ergibt sich daraus, daß das Phenol, wenn mit Ameisensäure gekocht oder mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure behandelt, in ein alkali-unlösliches Isomeres vom Schmp. $40-41^{\circ}$ und Sdp. 332° übergeht, das nach Lage der Sache nur das zugehörige Cumaran oder Chroman,



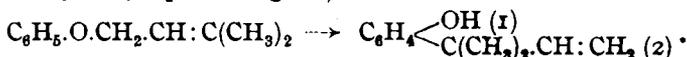
sein kann.

Der Vergleich dieses Cinnamyl-phenols mit dem bei der Umlagerung des Phenol-cinnamyläthers entstehenden hat nun ergeben, daß die beiden Phenole nicht identisch, sondern verschieden sind, und zwar liegen die Unterschiede — das wahre Cinnamyl-phenol hat den höheren, das Umlagerungsprodukt den niedrigeren Siedepunkt — nach eben der Richtung, wie man sie hier erwarten sollte⁷⁾. Auch das Umlagerungsprodukt gibt ein Cumaran, das seinerseits wieder niedriger siedet als das Cumaran (oder Chroman) aus dem Cinnamyl-phenol. Also muß auch dieses zweite Phenol die Seitenkette in der Orthostellung enthalten. Es kann daher nur das nach dem folgenden Schema

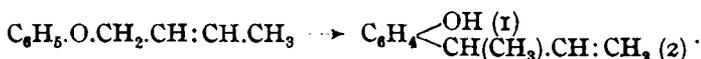


entstandene *o*-[α -Phenyl-allyl]-phenol sein.

Noch einige weitere Fälle dieser Art sollen untersucht werden. Von dem Phenol- γ , γ -dimethylallyläther ist bereits festgestellt worden, daß er, ganz entsprechend dem obigen Falle, bei der Umlagerung nicht γ , γ -, sondern α , α -Dimethylallyl-phenol gibt⁸⁾:



Möglich also und sogar wahrscheinlich, daß auch das Umlagerungsprodukt des Phenol-crotyläthers, das von v. Braun und Schirmacher⁹⁾ für Crotyl-phenol, $C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_3$, gehalten wird, sich nicht als solches, sondern als Isocrotyl-phenol erweisen wird:



Soviel kann schon jetzt gesagt werden, daß sicher in einigen, wahrscheinlich aber in sämtlichen Fällen der Mechanismus der Allyläther-

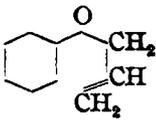
⁶⁾ Nach einer neueren Bestimmung; nach der früheren 214° (12 mm).

⁷⁾ Die Derivate von γ -Phenyl-allyl (Cinnamyl), $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, siedeten alle erheblich höher als die von α -Phenyl-allyl, $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$; Zimtalkohol z. B. bei $255-256^{\circ}$, α -Phenyl-allylalkohol dagegen schon bei $215-216^{\circ}$ (Köhler, C. 1908, I 226).

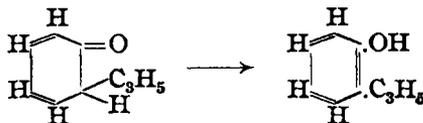
⁸⁾ vergl. hierzu Claisen, J. pr. [2] 105, 68, Fußnote [1922-1923].

⁹⁾ B. 56, 544 [1923]. Entsprechend auch bei dem von v. Braun und Schirmacher beschriebenen „ β -Butenyl- α -naphthol“, $C_{10}H_7(OH) \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_3$.

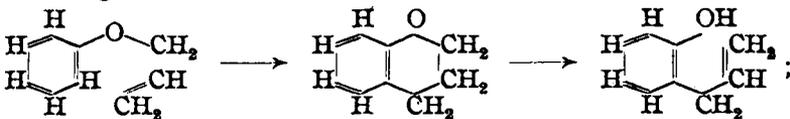
Umlagerung¹⁰⁾ ein anderer ist, als man bis dahin annahm. Vielleicht liegt dies daran, daß (vergl. das nebenstehende Formelbild) das γ -Kohlenstoffatom von vornherein (schon in dem Allyläther) dem Orthokohlenstoffatom des Kerns stark genähert ist¹¹⁾. Der Vorgang würde dann folgender sein: In dem Maße, wie durch die sich erhöhende Temperatur der Zusammenhang zwischen dem Allyl und dem Sauerstoff gelockert und schließlich, bei einem bestimmten Temperaturgrad, ganz aufgehoben wird, tritt durch gleichzeitig erfolgenden Bindungswechsel im Kern:



eine neue Valenz am Orthokohlenstoffatom hervor¹²⁾, von der das Allyl im selben Augenblick, wo es sich von dem Sauerstoff völlig ablöst, an dem räumlich am nächsten gelegenen γ -Kohlenstoffatom erfaßt wird. Damit tritt auch der Grund für die Verschiebung der Doppelbindung im Allyl von β , γ nach α , β klar hervor. Nach erfolgtem Eintritt des Allyls in den Kern schnell dann das System aus der ketoniden Form wieder in die phenolide zurück:

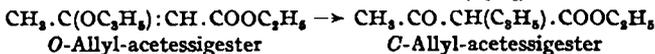


Keinesfalls kann angenommen werden, daß das Allyl sich schon vor der Ablösung vom Sauerstoff mit dem Orthokohlenstoffatom verbindet:



denn das würde zunächst zum Chroman führen, das bekanntlich ein höchst beständiger und nicht in Allyl-phenol umwandelbarer Körper ist.

¹⁰⁾ der Allyläther-Umlagerung überhaupt, von der die Umlagerung der Phenolallyläther ja nur ein Einzelfall ist; denn auch in offenen Ketten lagert die Gruppierung $-C(OC_2H_5)=CH-$ sich beim Erhitzen in $-CO-CH(C_2H_5)-$ um, z. B.



(vergl. Claisen, B. 45, 3157 [1912]). Es wird von Interesse sein zu prüfen, ob das Obige auch für diese aliphatischen O-Allylderivate gilt, ob beispielsweise der durch Umlagerung des O-Cinnamyl-acetessigesters entstehende C-Cinnamyl-acetessigester verschieden ist von dem schon bekannten aus Natracetessigester und Cinnamylbromid.

¹¹⁾ Über die hier in Betracht kommende Winkelanzordnung von Kohlenstoffketten vergl. H. Pauly (Z. a. Ch. 119, 271 [1921] und J. Stark [S. 292]).

¹²⁾ Oder auch so:



über einige Gründe für die obige Auffassung vergl. Claisen, A. 418, 74, Fußnote [1919]. Bei der Umlagerung von $-C(OC_2H_5)=CH-$ in $-CO-CH(C_2H_5)-$ in offenen Ketten legt sich der Sauerstoff ja in der Tat mit beiden Bindungen an den Kohlenstoff an.

Beschreibung der Versuche.

Das für die Darstellung der Phenol-cinnamyläther benötigte Cinnamylbromid konnte leichter und reichlicher als nach den bisherigen Vorschriften¹³⁾ auf folgende Weise erhalten werden: Zimtalkohol wird mit der 3-fachen Menge wäßriger Bromwasserstoffsäure (48-proz.) 3 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur turbiniert, wobei das anfangs obenauf schwimmende Öl bald schwerer wird und sich beim Aussetzen des Rührens unten ansammelt. Manchmal erstarrt das Bromid so vollständig (namentlich nach Abkühlen mit Eis), daß ohne weiteres abgesaugt werden kann. Wenn das nicht oder nicht genügend der Fall, nimmt man mit Äther auf, verjagt diesen bei gewöhnlicher Temperatur vollständig (im Vakuum), kühlt längere Zeit mit Eis und saugt das wenige noch vorhandene Öl ab; letzteres gibt nach der Vakuum-Destillation noch eine weitere Menge von festem Bromid. Die Ausbeute beträgt 80—85 %, während sich nach der von v. Braun und Köhler¹⁴⁾ empfohlenen Methode nicht mehr als 50—60 % an völlig ölfreiem Produkt gewinnen lassen. Letzte Spuren anhaftenden Öls können durch Verreiben mit einer kleinen Menge eiskalten Methylalkohols leicht beseitigt werden. Das Verfahren hat namentlich den Vorteil, daß es (wenigstens für die Hauptmenge) die Destillation erspart, bei der immer eine ziemliche Menge des Bromids zersetzt wird. Der Schmelzpunkt (bestimmt an einer größeren Menge schmelzenden Materials) wurde gegenüber höherlautenden Angaben (bis zu 34⁰¹⁵⁾ zu 28.2⁰, der Erstarrungspunkt zu 28.1⁰, der Siedepunkt zu 130—131⁰ (15 mm) gefunden. Das Bromid ist nicht haltbar, verflüssigt sich mit der Zeit und färbt sich schwarzbraun; Präparate, die 1—1 1/2 Jahr aufbewahrt waren, ließen bei der Destillation ein Drittel bis die Hälfte an Zersetzungsprodukt zurück.

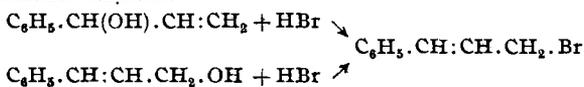
Der aus dem Bromid durch eintägiges Stehenlassen mit methylalkoholischem Natriumphenolat leicht und in annähernd der berechneten Ausbeute zu erhaltende Phenol-cinnamyläther krystallisiert aus heißem Benzin in Nadeln vom Schmp. 66—66.5⁰. Im Vakuum (13 mm) siedet er fast unzersetzt bei 189—191⁰; die von v. Braun und Köhler¹⁶⁾ gehegte Erwartung, der Äther werde sich ganz besonders leicht umlagern, fand sich also nicht bestätigt. (Die beträchtlich niedriger siedenden Naphthol-allyläther lagern sich bei der Vakuum-Destillation schon sehr stark um.) Das *p*-Kresol-Derivat schmilzt bei 78—79⁰.

Gegenüber der Beobachtung von Dupont und Labaune¹⁷⁾, daß aus den Cinnamylhalogeniden unter Umständen auch Derivate des α -Phenyl-

¹³⁾ Zusammenstellung derselben bei v. Braun und Köhler, B. 51, 82 [1918].

¹⁴⁾ a. a. O.

¹⁵⁾ Klages und Klenk, B. 39, 2552 [1906]. — Nochmals sei bemerkt, daß die dortige Angabe, aus dem α -Phenyl-allylalkohol entstünden bei der Behandlung mit Halogenwasserstoff die zugehörigen Halogenide $C_6H_5.CHX.CH:CH_2$, nicht richtig ist; vielmehr werden aus ihm infolge von Atomverschiebung dieselben Halogenide wie aus dem Zimtalkohol erhalten:



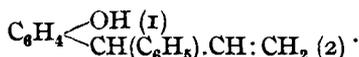
(vergl. Claisen, J. pr. [2] 105, 72 [1922-1923], und Moureu und Gallagher, C. 1922, I 741).

¹⁶⁾ a. a. O., S. 82.

¹⁷⁾ Ber. v. Roure-Bertrand fils [3] 1, 38—41 (Grasse 1910).

allylkohols, $\text{RO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, entstehen, mußte besonderer Wert auf die Feststellung gelegt werden, daß in dem obigen Phenol-Derivat tatsächlich der Äther $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ vorlag. Zu diesem Zweck wurde der Äther hydriert und das erhaltene Dihydroderivat (krystallinische Masse vom Schmp. $27.5-28.5^\circ$ und Sdp. $171-173^\circ$ [11 mm]) verglichen mit dem Phenol-dihydrocinnamyläther, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, der aus dem Bromid des Dihydro-zimtalkohols¹⁸⁾, $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, beim Umsatz mit Natriumphenolat entsteht. Die beiden Äther erwiesen sich als identisch.

Umlagerung des Phenol-cinnamyläthers zu *o*-[α -Phenyl-allyl]-phenol,



76 g Phenol-cinnamyläther wurden in 300 g *N*-Diäthyl-anilin 4 Stdn. gekocht. Das wenig gefärbte Reaktionsgemisch wurde mit 300 g Benzin vermischt und das *N*-Diäthyl-anilin durch mehrmaliges Ausschütteln mit verd. Salzsäure entfernt. Hierbei schied sich das in Benzin wenig lösliche Umlagerungsprodukt als ölige Zwischenschicht ab. Sechsmaliges Ausschütteln mit 3-proz. wäßriger Natronlauge genügte, um alles Phenol aufzunehmen. Die öltrübe alkalische Lösung wurde zur Klärung mit etwas Tierkohle geschüttelt und filtriert, dann mit verd. Schwefelsäure versetzt, bis eben kongsauer¹⁹⁾, und das ausgeschiedene Phenol mit Äther aufgenommen. Nach Waschen des Auszugs mit Natriumacetat-Lösung wurde der Äther verdunstet und das hinterbliebene dickliche Öl im Vakuum (12 mm) destilliert. Fast die ganze Menge (44 g 57% d. Th.) ging bei $183-185^\circ$ über, also um fast 28° niedriger als das isomere Phenol.

0.0725 g Sbst.: 0.2266 g CO_2 , 0.0428 g H_2O .

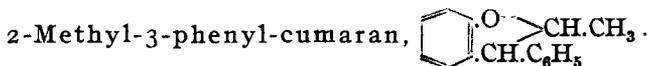
$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 85.67, H 6.71. Gef. C 85.27, H 6.60.

Das Phenol ist ein dickes, geruchloses, farbloses Öl, bei -20° nicht erstarrend und mit Eisenchlorid sich nicht färbend.

Das Phenylcarbaminat schied sich zunächst ölig ab, erstarrte aber bald zu einer weißen Masse, die sich aus Benzol-Benzin gut umkrystallisieren ließ (feine Nadelchen) und dann scharf bei $91-91.5^\circ$ schmolz (Schmelzpunkt des Phenylcarbaminats des isomeren Phenols 132°).

0.3464 g Sbst.: 12 ccm N (18° , 755 mm). — 0.3194 g Sbst.: 10.9 ccm N (14° , 755 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 4.26. Gef. N 4.05, 4.03.



15 g des vorigen Phenols wurden in 90 g Eisessig gelöst und mit 20 g wäßriger Bromwasserstoffsäure (48-proz.) versetzt. Nach 2-3 Min. langem Sieden trübte sich die bis dahin klare Lösung und schied eine obere ölige Schicht ab. Das Kochen wurde noch eine Stunde fortgesetzt, dann gab man Wasser und Äther zu, schüttelte etwas noch vorhandenes Phenol mit verd.

¹⁸⁾ Rupe und Bürgin, B. 43, 178 [1910].

¹⁹⁾ Bei Überschuß von Säure kann ein Teil des Phenols in das Cumaran verwandelt werden.

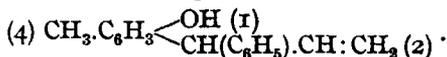
Natronlauge aus und reinigte durch Vakuum-Destillation, die 13 g (86% der berechneten Menge) an völlig konstant siedendem Produkt ergab.

0.1279 g Sbst.: 0.4003 g CO₂, 0.0745 g H₂O.

C₁₆H₁₄O. Ber. C 85.67, H 6.71. Gef. C 85.38, H 6.67.

Farbloses Öl von angenehmem Blumengeruch, in Kältemischung nicht erstarrend; Sdp. bei 13 mm 167—168°, bei 760 mm 306°. Demnach verschieden von dem aus dem isomeren Phenol entstehenden Cumaran oder Chroman, das bei 41° schmilzt und bei 332° siedet.

Umlagerung des *p*-Kresol-cinnamyläthers zu *o*-[α -Phenylallyl]-kresol,



Die Umlagerung ergab mit guter Ausbeute (70%) ein Phenol von folgenden Eigenschaften: sirupöses, in Kältemischung nicht erstarrendes Öl vom Sdp. 191° (12.5 mm).

Das daraus dargestellte Phenylcarbaminat schoß aus heißem Benzol-Benzin in feinen Nadeln vom Schmp. 113.5—114.5° an.

0.3348 g Sbst.: 11.2 ccm N (15°, 755 mm). — C₁₃H₁₁O₂N. Ber. N 4.08. Gef. N 3.94.

Das Phenol ist also verschieden von dem früher beschriebenen *o*-[γ -Phenylallyl]-*p*-kresol, das bei 218° (13 mm) siedet und dessen Phenylcarbaminat bei 125° schmilzt.

53. Julius v. Braun und Otto Engel: *Meta-Ringschlüsse in der Benzolreihe (III).*

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 17. Dezember 1924.)

Vor einiger Zeit¹⁾ hatte der eine von uns in Gemeinschaft mit L. Karpf und W. v. Garn die überraschende Beobachtung gemacht, daß man vom *m*-Xylylencyanid, C₆H₄(CH₂.CN)₂, aus durch Reduktion erst zu einem sekundären Mono-imin C₆H₄:C₂H₈:NH und weiterhin durch den Hofmannschen Abbau zu einem ungesättigten und schließlich zu einem gesättigten Kohlenwasserstoff (C₆H₄:C₄H₈ und C₆H₄:C₄H₈) gelangen kann, in denen die stickstoffhaltige resp. die stickstofffreie Kette ringförmig an zwei *meta*-ständige Kohlenstoffatome des Benzolkerns gebunden sein muß; denn eine andere Erklärung der Zusammensetzung und des chemischen Verhaltens dieser Reihe von Stoffen scheint gar nicht möglich zu sein.

Bei der weiteren Untersuchung dieser *meta*-Ringschlußfrage haben wir einerseits den oben genannten ungesättigten Kohlenwasserstoff C₆H₄:C₄H₈ und insbesondere sein gut kristallisierendes Brom-Anlagerungsprodukt C₆H₄:C₄H₈Br₂ einer genauen Untersuchung unterzogen (über die dabei erhaltenen Resultate soll etwas später berichtet werden), und wir haben auf der andern Seite uns die Frage vorgelegt, ob es nicht möglich sei, die mit dem *m*-Xylylencyanid als Ausgangsmaterial gewonnene Reihe von Verbindungen in einer homologen Reihe zu reproduzieren.

Die sich hier bietende Auswahl an Ausgangsmaterial ist ganz außerordentlich beschränkt; denn bei keinem der vielen Benzol-Kohlenwasser-

¹⁾ B. 53, 98 [1920].